

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS AGROVETERINÁRIAS – CAV
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

DÉBORA CALINE DE MELLO

**CINZAS DE CALDEIRA COMO REDUTOR DA EMISSÃO DE
FORMALDEÍDO EM PAINÉIS DE FIBRAS DE MÉDIA DENSIDADE**

LAGES, SC

2021

DÉBORA CALINE DE MELLO

**CINZAS DE CALDEIRA COMO REDUTOR DA EMISSÃO DE
FORMALDEÍDO EM PAINÉIS DE FIBRAS DE MÉDIA DENSIDADE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Florestal.

Orientador: Prof. Dr. Alessandro Bayestorff da Cunha
Coorientadora: Prof^ª Dra Martha Andreia Brand

LAGES, SC

2021

DÉBORA CALINE DE MELLO

**CINZAS DE CALDEIRA COMO REDUTOR DA EMISSÃO DE
FORMALDEÍDO EM PAINÉIS DE FIBRAS DE MÉDIA DENSIDADE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Centro de Ciências Agroveterinárias da Universidade do Estado de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Florestal.

Banca examinadora:

Orientador:

Prof. Dr. Alessandro Bayestorff, da Cunha
Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC

Membro externo

Prof.^a Dra. Rosilani Trianoski
Universidade Federal do Paraná - UFPR

Membro externo:

Prof.^a Dra. Karina Soares Modes
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Membro externo (suplente):

Prof. Dr. Magnos Alan Vivian
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Lages, 30 de agosto de 2021

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Setorial do CAV/UDESC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Mello, Débora Caline de
Cinzas de caldeira como redutor da emissão de formaldeído /
Débora Caline de Mello. -- 2021.
93 p.

Orientador: Alexsandro Baystorff da Cunha
Coorientadora: Martha Andreia Brand
Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de Santa
Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Lages, 2021.

1. Painéis reconstituídos de madeira. 2. Emissão de formaldeído.
3. Propriedades tecnológicas dos painéis.. I. Baystorff da Cunha,
Alexsandro . II. Brand, Martha Andreia. III. Universidade do Estado
de Santa Catarina, Centro de Ciências Agroveterinárias, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. IV. Título.

As dificuldades preparam pessoas comuns
para destinos extraordinários.C.S. Lewis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus por ter me dado força ao longo de toda a jornada.

Á minha família, pelo apoio e incentivo.

Em especial ao meu orientador Alexsandro Bayertorff da Cunha, e a
Coorientadora Prof. Dra. Matha Andreia Brand que acreditaram e apoiaram esse projeto
e não mediram esforços para que se concretizasse.

As professoras Dra. Rosilani Trianoski, Dra. Karina Soares Modes e Magnos Alan
Vivian por terem aceito compor a banca responsável pela minha defesa de Mestrado.

Á Universidade Estadual de Santa Catarina (UDESC) pelo suporte e a todos os
professores pela elevada qualidade do ensino oferecido.

As empresas Sudati e Berneck pela disponibilização de material e análises laboratoriais,
em especial Gefferson Costa Liz,

Delso Vargas, Fernando Berto, Lidiane Almeida da Silva e a todos os laboratoristas que
auxiliaram de forma direta ou indireta meu muito obrigado.

RESUMO

O objetivo do estudo foi determinar a viabilidade da utilização de cinzas de caldeira industrial no adesivo a base de uréia formaldeído para a produção de painéis de fibras de média densidade (MDF), com intuito de promover a redução da emissão de formaldeído sem prejudicar as propriedades tecnológicas. A matéria-prima utilizada foi composta por fibras de *Pinus spp* retiradas do processo industrial de uma empresa de MDF, resina uréia formaldeído, emulsão de parafina, sulfato de amônio (catalisador) e cinzas de caldeira coletadas em uma unidade de cogeração de energia elétrica que realiza a combustão de biomassa florestal de *Pinus spp*. O plano experimental, composto por 8 tratamentos, foi inteiramente casualizado com arranjo bifatorial, sendo adicionado ao adesivo 0%, 1%, 3% e 5% de cinzas com e sem a aplicação de catalisador. Em cada tratamento foram produzidos 3 painéis com as seguintes características: densidade de 750 kg.m⁻³, dimensões de 40 x 40 x 1,5 cm, 12% de resina ureia formaldeído, 1% de emulsão de parafina, pré prensagem a frio por 5 minutos, e prensagem a quente com temperatura de 180°C, pressão de 40 kgf.cm² por um tempo de 10 minutos. As resinas dos diferentes tratamentos foram caracterizadas em viscosidade, pH, gel time e teor de sólidos pela ASTM D1582/98 (2017), as propriedades tecnológicas dos painéis pela NBR 15316 (ABNT, 2019) e pelo densitômetro de raios-X IMAL DPX300; e a emissão de formaldeído pelo método perforator, descrito na EN120 (1992). Na caracterização das resinas, como esperado, o emprego do catalisador reduziu o pH de forma significativa que por consequência aumentou a velocidade de reação da resina diminuindo o *gel time*. Além disso, reduziu também o teor de sólidos, viscosidade e densidade por conta da diluição do catalisador em água. A incorporação de cinzas ao adesivo com e sem catalisador promoveu a redução ainda mais acentuada do pH. Em contrapartida, conforme adicionou-se cinzas obteve-se um aumento da viscosidade, *gel time*, teor de sólidos, e a densidade se manteve constante. Para propriedades físicas dos painéis, os valores médios das variáveis de densidade, razão de compactação e espessura foram equivalentes e de acordo com a norma de referência, enquanto que o teor de umidade foi reduzido de forma significativa com o emprego do catalisador, mas sem influência do percentual de cinzas. O perfil de densidade para todos os tratamentos foi característico de painéis MDF, com superfícies mais compactadas e densas (876 kg.m³), quando comparado com a camada central (582 kg.m⁻³) e com a média (784 kg.m⁻³), formando um gráfico em formato de “M”. Na estabilidade dimensional, a aplicação de 5% de cinzas, independentemente do uso do catalisador reduziu as propriedades de inchamento e absorção, mas todos os tratamentos ficaram dentro dos parâmetros normalizados. Para propriedades mecânicas, a influência das cinzas no adesivo foi observada de forma negativa no módulo de ruptura a flexão estática a partir de 1%, e no ensaio de tração perpendicular a partir de 3%, no entanto, somente esta última propriedade, nos percentuais de 3% e 5% ficaram abaixo do limite mínimo da NBR 15316 (ABNT, 2019). O emprego de catalisador e cinzas com percentuais de 3% e 5% reduziram significativamente a emissão de formaldeído dos painéis, entretanto, somente os painéis que utilizaram adesivo com catalisador apresentaram emissões abaixo de 8mg de formaldeído / 100g de painel. Sendo assim, de acordo com o exposto, a aplicação de cinzas na quantidade de 3% e 5% com o uso do catalisador se demonstraram bastante efetivos para redução da emissão de formaldeído, podendo ser futuramente uma excelente alternativa como aditivo natural. Através de mais estudos será possível adaptar processo de ciclo de prensagem de modo a reduzir a

influência sobre as propriedades mecânicas de tração perpendicular e rigidez a flexão estática.

Palavras-chave: 1. Painéis reconstituídos de madeira; 2. Emissão de formaldeído; 3. Propriedades tecnológicas dos painéis.

ABSTRACT

The aim of the study was to determine the feasibility of using industrial boiler ash in urea formaldehyde based adhesive for the production of medium density fiberboard (MDF), in order to promote the reduction of formaldehyde emission without harming the technological properties. The raw material used was composed of *Pinus* spp fibers removed from the industrial process of an MDF company, urea formaldehyde resin, paraffin emulsion, ammonium sulfate (catalyst) and boiler ash collected in an electric energy cogeneration unit that performs the combustion of *Pinus* spp forest biomass. The experimental plan, consisting of 8 treatments, was completely randomized with a two-factor arrangement, with 0% 1%, 3% and 5% of ash being added to the adhesive with and without the application of catalyst. In each treatment, 3 panels were produced with the following characteristics: density of 750 kg.m⁻³, dimensions of 40 x 40 x 1.5 cm, 12% urea formaldehyde resin, 1% paraffin emulsion, pre-cold pressing for 5 minutes, and hot pressing at a temperature of 180°C, pressure of 40 kgf.cm² for a time of 10 minutes. The resins of the different treatments were characterized in viscosity, pH, gel time and solids content by ASTM D1582/98 (2017), the technological properties of the panels by NBR 15316 (ABNT, 2019) and by the X-ray densitometer IMAL DPX300; and formaldehyde emission by the perforator method, described in EN120 (1992). In the characterization of the resins, as expected, the use of the catalyst significantly reduced the pH, which consequently increased the resin reaction speed, decreasing the gel time. In addition, it also reduced the solids content, viscosity and density due to the dilution of the catalyst in water. The incorporation of ash to the adhesive with and without catalyst promoted an even more accentuated reduction in pH. On the other hand, as ash was added, there was an increase in viscosity, gel time, solids content, and density remained constant. For physical properties of the panels, the mean values of the variables of density, compaction ratio and thickness were equivalent and in accordance with the reference standard, while the moisture content was significantly reduced with the use of the catalyst, but without influence the percentage of ash. The density profile for all treatments was characteristic of MDF panels, with more compacted and denser surfaces (876 kg.m³), when compared with the central layer (582 kg.m⁻³) and with the average (784 kg.m. ⁻³), forming a graph in “M” format. In dimensional stability, the application of 5% ash, regardless of the use of the catalyst, reduced the swelling and absorption properties, but all treatments were within the normalized parameters. For mechanical properties, the influence of ash on the adhesive was negatively observed in the modulus of rupture at static bending from 1%, and in the perpendicular tensile test from 3%, however, only this last property, in the percentages 3% and 5% were below the minimum limit of NBR 15316 (ABNT, 2019). The use of catalyst and ash with percentages of 3% and 5% significantly reduced the formaldehyde emission of the panels, however, only the panels that used adhesive with catalyst had emissions below 8mg of formaldehyde / 100g of panel. Thus, according to the above, the application of ash in the amount of 3% and 5% with the use of the catalyst proved to be very effective in reducing formaldehyde emission, and may in the future be an excellent alternative as a natural additive. Through further studies it will be possible to adapt the pressing cycle process in order to reduce the influence on the mechanical properties of perpendicular traction and static bending stiffness.

Keywords: 1. Reconstituted wooden panels; 2. Formaldehyde emission; 3. Technological properties of the panels.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Equação química da ureia formaldeído.	22
Figura 2 - Aspecto microscópico dos fragmentos das cinzas.	36
Figura 3 - Granulometria das cinzas.....	37
Figura 4 - Caracterização dos adesivos em laboratório.	38
Figura 5 - Produção dos painéis..	39
Figura 6 – Ensaio físico e mecânico dos painéis.....	40
Figura 7 – Extrator de formaldeído em método perforador..	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Efeitos causados pela exposição ao formaldeído.	25
Tabela 2 - Normas para determinação da emissão de formaldeído em painéis.....	26
Tabela 3 - Normas para emissão de formaldeído em painéis de madeira –Europa.....	28
Tabela 4 - Normas para emissão de formaldeído em painéis de madeira – Japão.	28
Tabela 5 - Normas para emissão de formaldeído em painéis de madeira –EUA.	28
Tabela 6 - Plano experimental.	37
Tabela 7 - Valores médios das propriedades dos adesivos.....	43
Tabela 8 - Valores médios de densidade e razão de compactação.	46
Tabela 9 - Perfil de densidade dos painéis sem catalisador.....	48
Tabela 10 - Perfil de densidade dos painéis com catalisador.	49
Tabela 11 - Valores médios de espessura e teor de umidade.	50
Tabela 12 - Valores médios de absorção de água e inchamento em espessura.	53
Tabela 13 - Valores médios de módulo de ruptura e elasticidade à flexão estática.	55
Tabela 14 - Valores médios de tração perpendicular.	57
Tabela 15 -Valores médios de emissão de formaldeído.	59
Tabela 16 - Propriedades tecnológicas X parâmetros de referência.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA - Absorção de água
AP - Arrancamento de parafuso
APS - Arrancamento de parafuso de superfície
APT - Arrancamento de parafuso de topo
D - Densidade
E - Espessura
EUA - Estados Unidos
HDF - *High density fiberboard*
IBÁ - Indústria brasileira de árvores
IE - Inchamento em espessura
MDF - *Medium density fiberboard*
MDP - *Medium density particleboard*
MOE - Módulo de elasticidade
MOR - Módulo de ruptura
OSB - *Oriented strand board*
RC - Razão de compactação
pH - Potencial hidrogeniônico
TNRE - Taxa de não retorno em espessura
TP - Tração perpendicular
TU - Teor de umidade
UF - Ureia formaldeído

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	15
1.1OBJETIVOS.....	17
1.1.1Objetivo Geral	17
1.1.2Objetivos Específicos	17
2 REVISÃO DE LITERATURA	18
2.1 Panorama produtivo do setor florestal.....	18
2.2 Painéis de madeira reconstituída	19
2.3 Resina ureia formaldeído.....	21
2.4 Fatores que afetam a emissão de formaldeído de painéis de madeira	23
2.4.1 Fatores intrínsecos aos materiais	23
2.4.2 Fatores intrínsecos ao ambiente.....	24
2.5 Problemática do formaldeído à saúde das pessoas	24
2.6 Métodos de determinação da emissão de formaldeído	26
2.7 Limites de exposição ocupacional (LEO) do formaldeído	27
2.8 Normas regulamentadoras para emissão de formaldeído em painéis de madeira	28
2.9 Perspectivas para emissões de formaldeído.....	30
2.10 Cinzas de caldeira como potencial sequestrante de formaldeído	33
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	35
3.1 Matéria Prima	35
3.2 Plano experimental	37
3.3 Propriedades dos adesivos	38
3.4 Produção dos painéis	39
3.5 Avaliação das propriedades tecnológicas dos painéis	40
3.6 Análise dos dados	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Propriedades dos adesivos	43
4.2 Propriedades físicas dos painéis	45
4.2.1 Densidade e razão de compactação	45
4.2.2 Perfil de densidade.....	48
4.2.3 Espessura e teor de umidade.....	50
4.4.3 Estabilidade dimensional	52
4.4 Propriedades mecânicas.....	55

4.4.1 Flexão estática	55
4.4.2 Tração perpendicular	57
4.4.3 Emissão de formaldeído	59
4.4.4 Propriedades tecnológicas X atendimento aos parâmetros de referência.....	61
5 CONCLUSÃO	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ANEXO A – Perfil de densidade.....	84

1. INTRODUÇÃO

A atividade florestal, bem como toda a sua cadeia produtiva, é responsável por uma ampla diversidade de processos que visam a transformação da madeira *in natura* em celulose, papel, madeira serrada, carvão vegetal, biomassa, painéis laminados, painéis particulados, painéis de fibras e produtos não madeireiros.

A indústria brasileira de painéis particulados e de fibras é um dos setores que tem apresentado estabilidade na produção nos últimos anos (2016-2019), a qual é destinada principalmente ao mercado interno. Atualmente, estão em operação no Brasil, 23 unidades produtoras, que estão localizadas, em sua maioria, nas regiões sul e sudeste (IBÁ, 2020).

Na produção dos painéis é utilizado adesivo a base de resina uréia formaldeído, que tem como vantagens, o baixo custo, quando comparado com outras resinas comerciais utilizadas no setor como a fenol formaldeído e a melamina formaldeído, a homogeneidade de distribuição, a solubilidade em água, a alta reatividade em meio ácido (Dunky, 1998), e a alta adesão à madeira (Carvalho *et al.*, 2012). Por outro lado, como desvantagens, tem-se a baixa resistência a umidade e a liberação de formaldeído ao longo do processo produtivo e da vida útil do painel (Carvalho *et al.*, 2012).

Segundo Lessmann (2008), a formação do polímero uréia formaldeído é realizada em três etapas, que envolvem a hidroximetilação da uréia, onde pode ocorrer a liberação do formol; a polimerização de condensação das moléculas de hidroximetiluréias; e a adição de uréia para fazer a reação com o formol livre. Ao final do processo, a relação molar uréia: formol (F:U) varia entre 1,00 e 1,80. Altos valores de razão molar, proporcionam, segundo Pizzi (1994), maior resistência mecânica, no entanto, tem como consequência negativa as altas taxas de emissão de formaldeído. Já, as baixas razões molares, muitas vezes, são insuficientes para atender aos padrões de qualidade do produto, mesmo que para o mercado interno (Hermans; Smith, 1985).

A resina uréia formaldeído é geralmente fornecida em meio aquoso, com coloração esbranquiçada e leitosa. Como produto químico, a resina não é classificada como perigosa, porém, o formol é apresentado como componente que contribui para a toxicidade do composto (Carvalho *et al.*, 2012). Os perigos a saúde humana informados nas embalagens do produto são derivados da inalação, ingestão e contato com a pele ou olhos. Os sintomas apresentados pelas pessoas após a exposição ao produto envolvem sensação de queimação, tosse, vermelhidão, dores de cabeça, náuseas, falta de ar, choque,

e em casos mais graves, segundo o Iarc (2006), indução a formação de carcinomas e até mesmo a morte.

Entidades regulamentadoras de cada país, ao longo dos anos, vêm impondo limites mais rígidos para emissões de formaldeído dos derivados de madeira. Desta forma, a indústria, juntamente com institutos de pesquisa, vem buscando ajustar a composição da resina uréia formaldeído, sem prejudicar as suas propriedades tecnológicas do painel, bem como resinas alternativas que não tenham formol na composição (Carvalho *et al.*, 2012).

De acordo com Conner (1996), pode-se obter a redução das emissões de formaldeído por meio da alteração da formulação da resina, principalmente, na razão molar; da adição de aditivo na síntese do adesivo; da adição de aditivo na aplicação do adesivo na fibra ou na partícula; do tratamento do painel pós-produção com aplicação de aditivos ou revestimentos; ou ainda da busca por adesivos alternativos.

Ao longo dos anos, a abordagem mais comum é a alteração na razão molar da ureia e do formaldeído, como no estudo realizado por Myers (1984) e Que *et al.*, (2007).

Outros estudos trazem a proposta de incorporação de aditivos ao adesivo com intuito de captar o formaldeído, podendo ser sintéticos ou de origem natural. Entre os sintéticos, destacam-se o pré-polímero de ureia-formaldeído (UFP) e solução de ureia (US) (Park *et al.*, 2008); o metabissulfito de sódio, bissulfito de amônio e ureia (Costa *et al.*; 2013); e as soluções de aminas propilamina, metilamina, etilamina e ciclopentilamina (Boran *et al.*, (2011).

Já em relação aos aditivos naturais, pode-se destacar o uso de proteína de soja, quitosana e caseína, (Pereira *et al.*; 2015); de lignina kraft fenolada (Younesi-Kordkheili, *et al.*, 2015), de carvão vegetal (Kowaluk *et al.* 2016); de pó de tanino, de farinha de trigo, de farinha de casca de arroz e carvão (Kim *et al.* 2006); de pozolana vulcânica (Kim 2014); e de carvão ativado (Kumar *et al.*, 2013; Darmawan *et al.*, 2010).

Dentre os resultados citados supracitados, o uso do carvão/cinzas ativado ou *in natura* sugerem a existência de uma correlação positiva para a redução da emissão de formaldeído em painéis de madeira. Este fato, pode estar atrelado a capacidade da microestrutura do carvão/cinzas ativado em absorver formaldeído em painéis (Pari *et al.*, 2006); (Rong *et al.*, 2002). O carvão ativado, contendo composto químico, que é positivamente carregado e de natureza polar, desencadeia a adsorção do formaldeído polar. Além disso, o uso de carvão ativado ou em *in natura* exercem um processo de

adsorção do formaldeído devido a presença de numerosos poros minúsculos através de ligações de hidrogênio conhecido como força de *Van Der Waals* (Park, Kim, Park, 2004).

Nesse sentido, as cinzas de caldeira industrial podem se tornar interessante como agente redutor da emissão de formaldeído, face a sua disponibilidade e importância econômica e ambiental; no entanto, faz-se necessário realizar estudos que também visem o atendimento as normas de qualidade, quanto as características físicas e mecânicas dos painéis.

Na literatura vários trabalhos já foram realizados com intuito de obter melhor aproveitamento de resíduos de queima de biomassa como por exemplo: correção do pH do solo (acidez), compostagem, substrato de mudas e fonte de nutrientes (Wittmann, 2010; Sékula, 2012); cinzas de lodo orgânico como fertilizantes em plantações de algodão Sofiatti *et al.*, (2007); cinzas de caldeira em misturas asfálticas e em argamassas de cimento Portland (Vasconcellos *et al.*, 2004); emprego de cinzas na indústria cerâmica Continho e Vieira (2016); cinzas como matéria prima para fabricação de carvão ativado (Wenland *et al.*, 2013).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste projeto é avaliar a viabilidade técnica da produção de painéis de fibras de média densidade (MDF) produzidos com adesivo a base de ureia formaldeído e cinzas de caldeira com e sem aplicação de catalisador, para redução da emissão de formaldeído.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as resinas com os diferentes proporções de cinzas com e sem catalisador.
- Produzir painéis de madeira reconstituída tipo MDF, de *Pinus* sp., utilizando diferentes proporções de cinzas aplicando no adesivo.
- Avaliar as propriedades físicas e mecânicas dos painéis MDF produzidos;
- Avaliar a emissão de formaldeído pelo método *Perforator*.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Panorama produtivo do setor florestal

De acordo com a Global Forest Resources Assessment da FAO (2020), a cobertura florestal mundial equivale a quatro milhões de hectares. Desde montante, 54% das florestas estão concentradas em apenas cinco países: Federação Russa (20%), Brasil (12%), Canadá (9%), Estados Unidos (8%) e China (5%). Segundo a mesma organização, cerca de 93% da área florestal global é composta por florestas em regeneração natural e apenas 7% é composta por florestas plantadas, sendo que, aproximadamente 30% são utilizadas na cadeia de produção de diversos produtos madeireiros e não madeireiros.

O setor de base florestal no Brasil destaca-se no mercado mundial em razão da alta produtividade, devido as características edafoclimáticas, do desenvolvimento tecnológico obtido nas áreas de silvicultura, manejo florestal, responsabilidade social e ambiental (Moreira e Oliveira 2017).

Segundo dados do IBÁ (2020), em 2019, a área total de árvores plantadas no Brasil alcançou 9,0 milhões de hectares, o que representa um aumento de 2,4% em relação ao ano anterior. Deste total, 77% é representada pelo cultivo de eucalipto, 18% de pinus e 5% por plantios com espécies como a seringueira, a Acácia, a Teca e o Paricá. As florestas plantadas no país estão localizadas, principalmente, nos estados de Minas Gerais, São Paulo, Mato Grosso do Sul, Paraná, Rio Grande do Sul e Santa Catarina. A região sul é detentora de 87% dos plantios de pinus, sendo o Paraná o principal produtor.

Os plantios comerciais são a quarta maior cultura com área plantada, perdendo somente para a soja, o milho e a cana-de-açúcar. Entretanto, levando em consideração a rotação das plantações de Eucalipto e de Pinus que é normalmente de sete e 18 anos, respectivamente, a área disponível para colheita é bem inferior a esse valor; estima-se que a área disponível para colheita seja próxima a 920 mil hectares por ano, aproximando as plantações florestais comerciais às culturas de algodão e sorgo em termos de área disponível para colheita (Embrapa,2015).

Segundo a ACR (2019), o estado de Santa Catarina possui área total com florestas plantadas de 828,9 mil hectares, sendo a maior parte, 553,6 mil hectares (67%), com plantios de *Pinus* spp. No entanto, apresenta tendência de manutenção à queda, o

que é decorrente, principalmente, dos poucos investimentos da indústria consumidora, podendo se tornar crítica, uma vez que há grande demanda por madeira no estado. A região serrana é detentora de maior parte dos plantios com as espécies do gênero, com destaque para os municípios de Santa Cecília, Lages e Otacílio Costa, que juntos detêm cerca de 90 mil hectares plantados.

O setor de base florestal, que representa cerca de 1,2% do PIB Nacional, tem receita bruta total de R\$ 97,4 bilhões e gera emprego a 3,75 milhões de brasileiros em todo o país, tendo a perspectiva de criar até 2023, mais 36 mil novos postos de trabalho IBÁ (2020). A contribuição do setor na balança comercial foi de US\$ 10,3 bilhões em 2019, o segundo melhor resultado dos últimos 10 anos (IBÁ 2020).

Apesar da crise global em 2020, o setor de base florestal se mantém resiliente e em ritmo de desenvolvimento, com anúncio de novos projetos industriais, atração de investimentos nacionais e estrangeiros. Essas são perspectivas positivas para um setor que, ano após ano, torna-se mais importante para a economia nacional (Zeferino, 2021).

No segmento de painéis de fibras de média (MDF) e alta densidade (HDF), o crescimento da produção mundial foi de 40 milhões de painéis em 2000 para 120 milhões em 2020, representando atualmente cerca de 20% do mercado de painéis de madeira a nível mundial (Sanqueta *et al.*, 2020). No Brasil, a produção de painéis de madeira reconstituída tem crescido de forma lenta nos últimos anos, mesmo assim, o país ocupa o oitavolugar no *ranking* mundial dos maiores produtores, sendo que 16% da produção é destinada à exportação e 84% mercado interno (IBÁ, 2019).

2.2 Painéis de madeira reconstituída

Os painéis de madeira reconstituída podem ser definidos como produtos fabricados com fragmentos de diversas dimensões de materiais lignocelulósicos, mediante aglutinação com adesivos sintéticos, naturais ou mistos, submetidos à calor e pressão por determinado tempo, até a obtenção da cura do adesivo (Gonçalves, 2012).

Segundo Irle *et al.*, (2010), estes painéis têm vantagens perante a madeira sólida:

a) melhor aproveitamento da matéria prima, de modo que, a fabricação do painel possibilita a incorporação de árvores finas, curvas e defeituosas; além disso, podem ser usados subprodutos de outras operações industriais de transformação de madeira;

b) prolongamento do ciclo de vida da madeira;

c) dimensões adequadas à aplicação, do ponto de vista dimensional, a madeira maciça possui limitações, painéis são produzidos em diversos tamanhos para melhor atender a finalidade de uso;

d) estabilidade dimensional e propriedades mecânicas. A madeira apresenta um comportamento anisotrópico e heterogêneo a nível celular e fisiológico o que reflete na variação de propriedades físicas e mecânicas. Com desagregação da madeira seguido a reconstrução da estrutura através da confecção dos painéis, promove-se a característica isotrópica, conferindo ao painel a vantagem da homogeneidade, elevando a garantia de qualidade e aplicações de uso mais específicos.

O surgimento dos painéis de madeira reconstituída se deu durante a década de 40, na Alemanha, em virtude dos efeitos da 2ª Guerra Mundial (Kollmann, 1975). Neste período, houve uma grande dificuldade de produção de lâminas para compensados e baixa disponibilidade de toras de grande dimensão para a produção de madeira serrada. Assim, os resíduos de pequenas dimensões que restavam de outros processos, juntamente com as toras finas picadas, foram misturadas com resinas para a produção de painéis aglomerados destinados a indústria de móveis (Mendes *et al.*, 2003).

Embora os alemães tenham sido responsáveis pela criação dos painéis aglomerados, foi nos Estados Unidos, em 1946, que a produção foi retomada. O produto foi difundido pelo país e mundialmente a partir da década de 60 (Mendes *et al.*, 2003).

No Brasil, em 1966, o grupo francês Louis Dreiffus passou a produzir painéis de madeira aglomerada em Curitiba - PR, devido à abundância de resíduos produzidos pelas empresas moveleiras da região sul (Mattos *et al.*, 2008).

Os painéis de madeira reconstituída são fabricados a partir de diferentes estágios de desagregação da madeira, tendo como principais produtos: painéis de partículas de média densidade (MDP), painéis de partículas orientadas (OSB), painéis de fibras de média (MDF) e alta densidade (HDF).

Os painéis MDF, por serem produzidos a partir de fibras individualizadas, apresentam superfície uniforme e lisa, com resistência mecânica, estabilidade dimensional e capacidade de usinagem superiores aos MDP. (IWAKIRI, 2005). Segundo Maloney (1993), os painéis de fibras de média densidade foram inicialmente produzidos e comercializados por volta da década de 60, pela Miller Hoffi Company of Richmond, em Deposit, Nova York. No Brasil, a produção de painéis MDF iniciou da década de 90, com intuito de atender à crescente demanda das indústrias moveleiras. A primeira unidade

produtiva foi instalada em 1997, em Agudos (SP), seguida por outra unidade em Piên (PR). Ao mesmo tempo, chegou ao Brasil à tecnologia da prensa contínua, que permitiu a manufatura de produtos de maior qualidade com alta produtividade, aumentando ainda mais a competitividade do MDF no mercado (Iwakiri, 2012).

No processo de fabricação de qualquer painel de madeira reconstituída, o adesivo é um componente fundamental para que se consiga obter propriedades tecnológicas compatíveis com o uso que se propõe, no entanto, esta matéria-prima pode representar até 50% do custo da produção (Carneiro *et al.*, 2004).

Os adesivos para madeira podem ser classificados em naturais (proteínas animais e vegetais, tanino, celulose, gomas naturais e amidos), termoplásticas (polivinil acetato e polivinil acrilato) e termoendurecedoras como a uréia formaldeído e o fenol formaldeído, que endurecem com a ação do calor e/ou presença de catalisadores, sendo a cura um processo irreversível (Barros Filho, 2009; Vick, 1999). Nos adesivos termoendurecedores, as moléculas são ativadas termicamente, formando macromoléculas durante a policondensação, devido ao estabelecimento de ligações reticuladas entre monômeros.

Na indústria de painéis reconstituídos, especialmente MDP e MDF, o adesivo mais utilizado é a base de resina ureia formaldeído devido ao uso interno para a produção de móveis, não necessitando de alta resistência à umidade. Todavia, os painéis compensados e OSB utilizam resinas a base de fenol formaldeído devido ao uso em estruturas, que demanda maior resistência mecânica e à umidade (Iwakiri, 2005).

2.3 Resina ureia formaldeído

As resinas UF são produzidas a partir da reação química de dois monômeros, a ureia e o formaldeído, sendo a velocidade da reação influenciada pelo pH, pela relação molar, pela concentração dos diferentes componentes, pela temperatura e pelo tempo de polimerização (Benaduce, 1998). Estes componentes são originados a partir do gás natural (Ferra, 2010), como pode ser observado na figura 2, que apresenta a reação química associada à gênese de cada um dos compostos (NH_3 e CH_3OH).

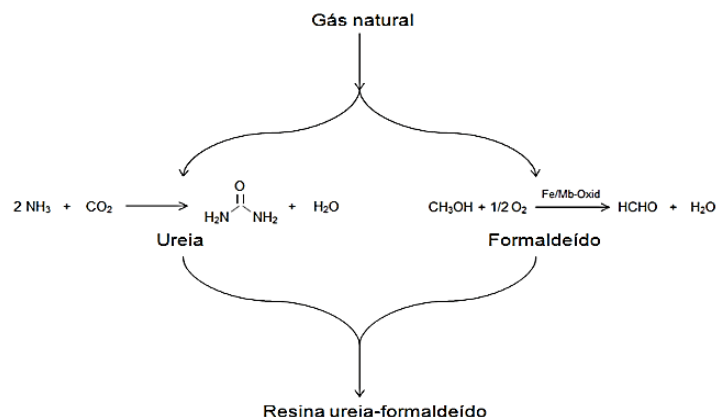


Figura 1 - Equação química de síntese de ureia formaldeído.

Fonte: (Adaptado por Ferra, 2010)

A ureia é produzida comercialmente pela reação do dióxido de carbono e amônia, numa faixa de temperatura entre 135 e 200°C e pressão entre 70 e 130 atm. O formaldeído é obtido pela oxidação do metanol, preparado comercialmente a partir do monóxido de carbono e hidrogênio, ou do petróleo (Iwakiri, 2005).

Na resina podem ser adicionados os mais variados aditivos como catalisadores e cargas inertes, de maneira a obter ganhos nas propriedades relacionadas a redução da higroscopicidade, a estabilidade dimensional, a resistência mecânica e a agentes xilófagos, e a maior tolerância ao fogo (Iwakiri, 2005).

Entre as principais vantagens do uso das resinas ureia formaldeído, tem-se o baixo custo, a homogeneidade e solubilidade em água e a alta reatividade em meio ácido (Dunky, 1998). Como desvantagens, destaca-se baixa resistência à umidade e a emissão de formaldeído. A emissão do formaldeído pode ocorrer desde a produção dos painéis, principalmente no processo de prensagem a quente e ao longo de vida útil (Dunky, 1998).

A emissão do formaldeído pode afetar a qualidade do ar no interior dos locais de diversas formas, segundo Carvalho *et al.* (2012) e Ferra (2010): pelas moléculas de formaldeído livre que não reagiram no interior do painel; pelo formaldeído ligado a umidade do painel na forma de metilenoglicol, que sobre hidrólise e moléculas de formaldeído se soltam a medida que a água evapora; e pela hidrólise lenta das ligações dos grupos metilol, das pontes de metileno e metileno-éter.

Segundo Wolkoff e Nielsen (2010), outros fatores podem influenciar sobre o painel, ocasionando a emissão do formaldeído, como o a temperatura ambiente, a umidade relativa, a circulação de ar e a exposição do sol.

2.4 Fatores que afetam a emissão de formaldeído de painéis de madeira

Diversos fatores podem afetar a emissão do formaldeído em painéis de madeira, os quais podem estar relacionados aos materiais que constituem o painel, o ambiente em que está exposto, e as variáveis de processo utilizadas na fabricação (Zhang et al., 2018).

2.4.1 Fatores intrínsecos aos materiais

Em painéis de madeira, a principal fonte de emissão de formaldeído, como já mencionado, é a resina. A razão molar de formaldeído para ureia (F/U) interfere proporcionalmente na emissão, tendo em vista que quanto maior for a razão molar, maior será a emissão, pois mais moléculas de formaldeído estarão livres. Por outro lado, se a razão molar for reduzida, tem-se prejuízo na viscosidade, na atividade e na estabilidade da resina. A quantidade de resina também interfere na quantidade de formaldeído emitido, principalmente ao longo da prensagem a quente (Zhang et al., 2018).

Li (2011) observou que a emissão de formaldeído ocorre em maior escala em painéis MDF, posteriormente em MDP, compensados e OSB, após comparar a variável em painéis comerciais por vinte e oito dias. Já Kim *et al.*, (2006), verificaram que os painéis MDP emitem mais formaldeído pelas bordas em virtude da maior porosidade, quando comparado com painéis MDF.

Wang e Shen *et al.* (2011) realizaram estudo com diversos fatores que interferem na emissão do formaldeído. Chegaram a conclusão que teores de umidade altos da matéria prima, proporcionam maior emissão de formaldeído. Maiores temperaturas e tempo de prensagem reduzem a emissão de formaldeído, mas por outro lado aumenta o custo do processo. Quanto maior a espessura do painel tem como consequência uma menor emissão, em função da baixa absorção de energia.

Zhang *et al.* (2018) também evidenciaram que a maior temperatura e pressão nas faces dos painéis, quando comparado ao miolo, faz com que a cura da resina ocorra de forma mais eficiente. Já no miolo do painel, à temperatura que chega é mais baixa,

possuindo maior teor de umidade e menor valor de pH, o que proporciona uma maior chance de emitir formaldeído por hidrólise.

2.4.2 Fatores intrínsecos ao ambiente

Entre os diversos fatores ambientais que interferem na emissão de formaldeído pode-se destacar a temperatura, a umidade, a ventilação do ar e o tempo de exposição (vida útil).

Lin *et al.* (2009) observaram que, tanto as taxas de emissão de formaldeído, quanto a sua concentração, aumentaram de 1,5 a 12,9 vezes quando a temperatura foi aumentada de 15°C para 30°C. Chi (2014), testando a emissão de formaldeído em painéis compensados e MDF, também concluiu que quanto maior a temperatura, maior será a emissão de formaldeído. Segundo os autores, a temperatura aumenta a energia cinética e acelera a taxa de difusão das moléculas de formaldeído, o que tem como consequência a decomposição do adesivo.

Quanto a umidade, Lin *et al.* (2009), Frihart *et al.* (2010), Frihart *et al.* (2012), e Parthasarathy *et al.* (2011), afirmam que quanto maior a umidade, maior a emissão de formaldeído, devido ao fato da umidade excessiva promover ligações fracas N-metilol, acetais e hemiacetais com o formaldeído livre, o qual sofre hidrólise e proporciona a quebra da ligação, desprendendo a molécula de formaldeído da molécula de água, causando a emissão do formaldeído para o ambiente (Dunky,1998). A hidrólise é intensificada em temperaturas elevadas (Marutzky,1994).

2.5 Problemática do formaldeído à saúde das pessoas

O formaldeído (HCHO) ou metanol é um gás incolor, odor forte, inflamável, altamente reativo (Iarc, 2006), com baixo peso molecular (30.03 g.mol⁻¹), solúvel em água, álcool etílico, éter e clorídrico (Indukern, 2008). Na presença do ar é oxidado a ácido fórmico (Veronez *et al.*, 2006). Permite ligação com outras substâncias, formando polímeros (Coelho, 2009).

É comercializado em solução aquosa denominado formol (Lorenzini, 2012), não sendo disponibilizado no mercado na condição pura, devido a sua rápida polimerização,

assim, o metanol é adicionado à solução, de forma a viabilizar a sua utilização em diversos processos industriais (Veronez *et al.*, 2006).

Dentre os contaminantes do ar em ambientes internos, o formaldeído é o mais comum, constituído aproximadamente de 60% da totalidade de aldeídos. Está presente em materiais de construção, carpetes, tintas, vernizes, alimentos, fumaça de cigarro, carro, desinfetante, móveis pisos e paredes (Cetesb, 2012; Iarc, 2006; Pereira *et al.*, 2001).

O formaldeído, em função da sua toxicidade, foi classificado no Grupo 1 (substâncias cancerígenas ao ser humano), pela Agência Internacional para Pesquisa Sobre o Câncer (Iarc, 2006). O aumento de casos de câncer e doenças respiratórias, desde o início do século XXI, pode estar atrelado a má qualidade do ar no interior de residências, escolas, escritórios, trabalho e em outros locais de permanência por longos períodos de tempo (Arbex *et al.*, 2012).

Há diversos efeitos decorrentes do formaldeído, os quais dependem da concentração e do tempo de exposição, como pode ser observado na tabela 1. Ao ser inalado, o formaldeído causa irritação no trato respiratório e nos olhos; em contato direto, pode ocasionar queimaduras na pele (Carvalho *et al.*, 2012); e quando ingerido, mal-estar e vômito. A longo prazo, pode causar câncer nasofaringe, câncer de cólon, tumores cerebrais, distúrbios menstruais, disfunção imunológica, depressão mental aguda, leucemia, deficiência de memória e declínio intelectual em adolescentes, e até mesmo a morte (Kim *et al.*, 2013, Garrett *et al.*, 2015). Conforme o Instituto Nacional do Câncer - INCA (2008) não existe grau seguro de exposição ao formaldeído.

Tabela 1 Efeitos causados pela exposição ao formaldeído.

Concentração		Frequência/ duração	Efeito a saúde
mg/m ³	ppm		
0,03	0,02	Exposição repetida	Início de irritação olfativa(10%)
0,6	0,5	Exposição repetida	Irritação olfativa (90%)
0,1-3,1	0,08-2,5	Exposição única e repetida	Início de irritação nasal e garganta
0,6-1,2	0,5-1	Exposição única e repetida	Irritação dos olhos
>5	>4	30 min	Tolerável máximo 30 min
>37	>30	*	Risco de vida

Fonte: Adaptado por EWHO (2001)

Em uma pesquisa realizada pela Universidade de Tsinghua, em Pequim, foram avaliadas a emissão de formaldeído em 40 residências, que não tinham passado por reformas nos últimos 2 anos. No estudo, foi verificado que a concentração de formaldeído variou de 17,8 a 185,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com um valor médio de 64,4 $\mu\text{g} / \text{m}^3$, e que 12,5% residências tinham concentrações de formaldeído que excediam o padrão nacional chinês, que era de 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Pu *et al.*, 2015 apud Yue, 2021).

2.6 Métodos de determinação da emissão de formaldeído

Os métodos para determinação da emissão de formaldeído dividem-se em dois grupos: emissão real, que considera o formaldeído efetivamente emitido na condição do ensaio (métodos da câmara, análise de gás e dessecador), e emissão potencial, que considera a quantidade máxima de formaldeído existente no painel em condições severas de acondicionamento (perforator) (Dunky, 2001). Em virtude de cada análise possuir suas particularidades, não é possível obter correlação direta entre as mesmas (Roffael e Johnsson, 2011). As normas correspondentes a cada um dos métodos de análise podem ser observadas na tabela 2.

Tabela 2 - Normas para determinação da emissão de formaldeído em painéis.

Método de ensaio	Normas
Câmara	ASTM E 1333 (2014), ASTM D 1711 (2020), ISO 717-1 (2015), EN 717-1 (2005), JIS A 1901 (2015), JIS A 1911 (2015), ISO 12460 -5 (2017), ISO 12460 -5 (2011)
Análise de gás	EN 717-3 (2013), ISO 12460 -5 (2015)
Método do frasco	EN 717-3 (1996), MÉTODO AWPA
Dessecador	ASTM D 5582 (2014), ISO 12460-4 (2016), JIS A 1460 (2015), AS/NZS 4266.16 (2004)
Perforator	EN 120 (1992), ISO 12460 -5 (2015)
Outros	Field and laboratory Emission Cell" FLEC", Dynamic Micro Chamber "DMC"

Fonte: (Athanassiadou, 2000; Marutzy, 2008).

O método denominado *Perforator*, em que se baseia a EN 120 (1992), é um método de fácil execução, muito utilizado no controle de produção em ambiente industrial, sendo o método mais utilizado na Europa para painéis MDF. É um método com baixo custo de aplicação em comparação com os métodos de análise de gás (Salem *et al.*, 2012).

De acordo com a norma EN120 1992 para a análise de perforatorsão necessários 110 gramas de corpos de prova com dimensões aproximadas de 25 x 25 mm, os quais são colocados em contato com tolueno em ebulição por 2 horas. Após este período, esse material é transferido para água destilada. A quantificação do formaldeído é obtida fotometricamente pelo método acetilacetona. A determinação da concentração de formaldeído do produto, é dada segundo o conhecimento da absorbância da solução, a qual é lida por um espectrofotômetro, mediante uma curva de calibração e cujas concentrações das soluções participantes da reação já sejam conhecidas. Como vantagem, pode mencionar a rápida execução (6 horas) e como desvantagens, a geração de resíduos de tolueno e a baixa precisão reduzida em casos de baixos valores de formaldeído (4mg/100g de painel seco).

2.7 Limites de exposição ocupacional (LEO) do formaldeído

A exposição ao formaldeído em ambientes fechados é separada em dois grupos: ambientes ocupacionais (industrial) e ambientes residenciais (casas, escolas, hospitais, etc) (Salthamer *et al.*, 2010).

No Brasil, até presente momento, não existem normas regulamentadas que limitam a emissão em ambientes residenciais (INMETRO, 2016). Já para ambiente industrial, a norma regulamentadora é a NR 15 de 06/07/1978, que estabelece como limite máximo, 1,6 ppm / 2,4mg por até 48 horas de exposição semanal, exigindo grau máximo de insalubridade e não podendo ser ultrapassado em nenhum momento durante a jornada de trabalho. Este limite de exposição é adotado de forma diferenciada para cada país conforme tabela 3.

Segundo dados de Athanassiadou e Ohlmeyer (2009), o Brasil é um dos países, juntamente com o México, a África do Sul e a Inglaterra (2 ppm / 2,4mg) que mais tolera a emissão de formaldeído livre em ambiente industrial, tendo em vista que países como Austrália (1 ppm / 2,4mg), Dinamarca, Finlândia, Alemanha, Espanha (0,3 ppm / 2,4mg) e Estados Unidos (0,75 ppm / 2,4mg) apresentam limites máximos bem inferiores.

2.8 Normas regulamentadoras para emissão de formaldeído em painéis de madeira

Nos últimos anos, em alguns países, as normas regulamentadoras trazem limites mais rígidos de emissão de formaldeído de derivados de madeira, o que vem estimulando pesquisas que visam atender o mercado interno e externo (Carvalho *et al.*, 2012). Atualmente, existem requisitos de emissão de formaldeído, bem como os métodos de avaliação para painéis de madeira (Tabelas 3 a 5).

Tabela 3: Normas para emissão de formaldeído em painéis de madeira – Europa.

Norma	Ensaio	Classe	Painel	Valor limite de emissão
EN 13986 (2004)	EN 717-1 (2013)	E2	PB, OSB e MDF (sem revestimento)	$> 0,124 \text{ mg/m}^3 \text{ ar}$
	EN 120 (1992)			$8 < \text{mg}/100\text{g painel seco, anidra} \leq 30$
	EN 717-1 (2013)		PW, SWP e LVL (sem revestimento)	$> 0,124 \text{ mg/m}^3 \text{ ar}$
	EN 717-2 (2013)	E1	PW, OSB, MDF, LVL	$3,5\text{mg/m}^2 \text{ h} \leq 8$
	EN717-1 (2013)		OSB e MDF (sem revestimento)	$\leq 0,124 \text{ mg/m}^3 \text{ ar}$
	EN 120 (1992)			$\leq 8\text{mg}/100\text{g painel seco, anidra}$
	EN 717-1 (2013)		PW, SWP e LVL (sem revestimento)	$\leq 0,124 \text{ mg/m}^2.\text{h}$
	EN 717-2 (2013)		PW, OSB, MDF, LVL	$3,5 \text{ mg/m}^2 \text{ h} \leq 8$

Legenda: OSB: *Oriented Strand Board*; MDF: *Medium Density Fiberboard*; PW: *Plywood*; SWP: *Solid wood panels*; LVL: *Laminated venner lumber*.

Fonte: (Carvalho *et al.*, 2012).

Na Europa é estabelecido como padrão a norma EN 13986 (2004), que tem como objetivo classificar os painéis de madeira de acordo com a emissão de formaldeído em:

E1 e E2. A EPF (*European Panel Federation*) adicionou uma classe extra EPF's, que determina que o limite de emissão deve ser abaixo de 4 mg de formaldeído para cada 100 g de painel seco e 5 mg de formaldeído para cada 100 g de painel seco de MDF (espessura > 8 mm).

A empresa sueca IKEA, multinacional no ramo moveleiro, adicionou uma normativa interna chamada de IOS-MAT-0003 *Specification* (2011), que determina a uma classe com 50% dos limites de emissão de formaldeído E1: o chamado E0, que não é oficializada pelo CEN - Comitê Europeu de Normalização. Atualmente, a EPF aprova a produção apenas da classe E1.

Tabela 4: Normas para emissão de formaldeído em painéis de madeira – Japão.

Norma	Ensaio	Classe	Painel	Valor limite de emissão
JIS A5908		F**		$\leq 1,5\text{mg/L}$
(2015)	JIS A1460	F***		$\leq 0,5\text{mg/L}$
E5908	(2015)	F****		$\leq 0,3 \text{ mg/L}$
(2015)				

Fonte: (Carvalho *et al.*, 2012).

No Japão, o método padrão utilizado para a emissão de formaldeído é o dessecador com limites de 4 níveis de formaldeído. O nível F**** é o mais rigoroso, define o valor média de emissão de 0,3 mg/l (Zhang, 2018).

Tabela 5: Normas para emissão de formaldeído em painéis de madeira – Estados Unidos.

Norma	Ensaio	Classe	Painel	Valor limite de emissão
ANSI 1208.2	ASTM E1333		PB, MDF	$\leq 0,3 \text{ ppm}$
E2 (2016)	(2014)		PW	$\leq 0,2 \text{ ppm}$
		Fase 1	PB	0,18 ppm
			MDF	0,21 ppm
	CARB	Fase 2	PB	0,09 ppm
			MDF	0,11 ppm

Legenda: PB: MDF: *Medium Density Fiberboard*; PW: *Plywood*; SWP: *Solid wood panels*; LVL: *Laminated venner lumber*. Fonte: (Carvalho *et al.*, 2012).

Nos Estados Unidos são utilizados três métodos de avaliação da emissão de formaldeído, câmara grande e pequena, dessecador e CARB (*California Air Resources Board*). O padrão de limite de emissão é definido pelo método da câmara (Zhang *et al.*, 2018). Esses limites para as emissões de formaldeído são estabelecidos pela norma ANSI A208.1 & 2 (1999) (*American National Standards Institute*). Os três métodos são conhecidos mundialmente, servindo como referência de mercado para o estabelecimento de limites restritivos para painéis. Os painéis devem ser certificados por um laboratório de certificação aprovado CARB como ULEF (*Ultra Low Emission Formaldehyde*) ou NAF (*No-added formaldehyde*), que devem satisfazer em 90%, ou mais, limite de 0,04 ppm (ASTM E1333, 2014).

De forma mais rígida, a certificação “*Leadership in Energy and Environmental Design*” para construções sustentáveis, concedida pela organização não governamental *United Green Building Council*, impede o uso de adesivos com ligações químicas de ureia-formaldeído na construção, de forma a minimizar a contaminação do ar interior (Leed, 2011).

2.9 Perspectivas para emissões de formaldeído

O assunto relativo a emissão do formaldeído voltou a ser evidenciado após a regulamentação francesa para painéis de madeira, em 2012, que obrigou as empresas a rotular no produto a emissão de VOC (*volatile organic compounds*). A previsão é que a curto prazo, isso implicaria em classes para os níveis de WBP na Europa, o que corresponde aos níveis de emissão muito semelhantes aos já estabelecidos no Japão e nos Estados Unidos (Carvalho, 2012). A Agência de Proteção Ambiental da Califórnia aprovou duas novas classificações para WBP contendo dois tipos de adesivos, as chamadas resinas não agregadas (NAF) e as resinas de emissão ultrabaixa de formaldeído (ULEF).

De acordo com Conner (1996) apud Pereira (2015), as metodologias possíveis para obter a redução das emissões de formaldeído são:

- a) alteração da formulação da resina ureia-formaldeído;
- b) adição de um captador/aditivo de formaldeído na síntese do adesivo;

c) adição de um captador/aditivo de formaldeído no momento da aplicação da resina na fibra ou partícula;

d) tratamento do painel de madeira pós-produção, seja com aplicação de aditivo ou por aplicação de revestimentos ou laminados;

e) mudança para um sistema adesivo totalmente diferente.

Ao longo dos anos, a abordagem mais comum para a redução do formaldeído é a alteração da formulação da resina UF, por meio da redução da razão molar entre o formaldeído e a ureia. Vários trabalhos foram realizados com este intuito, como Myers (1984), que evidenciou:

a) a redução da emissão com razões molares entre 2 e 1,5;

b) o atendimento ao padrão E1 < 8mg de formaldeído em 100 gramas de painel, somente em proporção molar abaixo de 1,2;

c) a pouca alteração da resistência à flexão e ao módulo de ruptura até 1,2; e

d) o rápido inchamento em espessura, com a redução para 1,3.

Assim, o autor recomenda um limite conservador na proporção de 1,3 a 1,2 para sistemas convencionais.

Que *et al.* (2007), também em estudo sobre o efeito da alteração da razão molar, afirmam que a redução da proporção, além de um certo limite, diminuíram não só a reatividade da resina, mas também prejudicaram as propriedades físicas e mecânicas do painel como a resistência interna, o inchamento em espessura e os módulos de elasticidade e ruptura a flexão estática. As razões molares testadas pelos autores variam de 0,97 a 1,27.

Park *et al.* (2008) trazem a proposta de acrescentar aditivos sintéticos ou naturais à resina UF. Os sintéticos tais como o pré-polímero de ureia-formaldeído (UFP) e solução de ureia (US) são adicionados a painéis 10, 20, 30 e 50 % do peso do adesivo, sendo que 20% foi o nível ótimo para manter equilíbrio entre a emissão de formaldeído e a melhor cura térmica do adesivo.

Outro estudo foi a aplicação de metabissulfito de sódio, bissulfito de amônio e ureia, todos na forma sólida e em solução nas proporções de 5, 10 e 15% do peso do adesivo. O melhor resultado foi o obtido pelo uso do metabissulfito sólido a 15%, que trouxe a zero emissão de formaldeído (Costa *et al.*, 2013).

Boran *et al.* (2011) testaram o uso de soluções de aminas propilamina, metilamina, etilamina e ciclopentilamina. As proporções em percentuais de acordo com o peso do adesivo foram 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; e 1,4 % UF na confecção de MDF. A

redução da emissão de formaldeído foi de 57% para adição de solução de ciclopentilamina, 41% para adição de solução de propilamina, e 48% para adição de solução de metilamina.

Já em relação aos aditivos naturais, pode-se destacar o uso de proteína de soja, quitosana e caseína, nas proporções de 5, 10 e 15 % do peso das partículas. Destes, a proteína de soja a 15% foi o bioaditivo que se revelou mais promissor, tendo a sua adição resultado numa diminuição de cerca de 12,5 % do teor de formaldeído das placas de aglomerado de madeira, no entanto, a resistência interna, diminuiu em torno de 8% (Pereira *et al*; 2015).

Younesi-Kordkheili *et al.* (2015) estudaram a influência do acréscimo de lignina Kraft fenolada nas proporções de 10, 15 e 20 do peso do adesivo uréia formaldeído. Destas, a resina com lignina fenolada a 20% liberou menor taxa de formaldeído e não teve diferença significativa na resistência da ligação interna e nas propriedades físico-químicas em comparação com uma resina UF testemunha.

Kowaluk *et al.*, (2016) estudaram as propriedades de painéis adicionando carvão vegetal como aditivo. As proporções foram 0%, 10% e 50% do peso das partículas aplicadas na camada central do painel. Com acréscimo de carvão houve aumento no gradiente de densidade da camada interna. O módulo de ruptura a flexão estática (MOR) diminuiu com aumento da proporção do carvão. Houve também redução significativa da ligação interna para painéis com 50% de teor de carvão; redução significativa, quase linear da resistência ao arranchamento do parafuso; um aumento do inchaço da espessura e absorção de água; redução linear significativa da emissão de formaldeído. Os painéis de partículas de carvão vegetal não atenderam à maioria dos requisitos padrão para móveis.

Kim *et al.*, (2006) estudaram o uso de pó de tanino, farinha de trigo, farinha de casca de arroz e carvão nas proporções de 5% do peso do adesivo melamínico. O carvão reduziu cerca de 40% da emissão de formaldeído sendo o composto mais eficaz dos demais. Segundo os autores, isso ocorreu por conta de sua natureza porosa. Por outro lado, a força de ligação foi reduzida devido a sua natureza inorgânica.

Em outro estudo de Kim (2014), o autor aplicou pozolana vulcânica em painéis de MDF, nas proporções de 1%, 3%, 5% e 10% de resina UF. Em geral, as propriedades físicas e mecânicas do MDF não foram afetadas significativamente, a emissão de formaldeído reduziu conforme o aumento da quantidade adicionada, sendo 10% o melhor tratamento.

Kumar *et al.*, (2013) investigaram a influência do uso de carvão ativado em painéis de MDF. Foram adicionados carvão ativado a resina UF nas proporções de 0,20%, 0,52% e 1,04% do peso do adesivo. O acréscimo de carvão ao adesivo acelerou o tempo de cura. A emissão de formaldeído dos painéis de MDF diminui com a adição de carvão ativado, quanto maior a aplicação de carvão promoveu menor emissão de formaldeído. A ligação interna e o módulo de ruptura dos painéis de MDF aumentaram com a adição de carvão ativado. Não houve efeito no inchamento da espessura e nas propriedades de absorção de água dos painéis de MDF.

Neste contexto, os resultados acima mencionados, sugerem a existência de uma correlação positiva entre a presença de carvão ou cinzas na redução da emissão de formaldeído em painéis de madeira reconstituída. As cinzas de caldeira industrial podem se tornar interessante face sua importância econômica e disponibilidade, como matéria-prima alternativa na confecção de painéis, em mistura com adesivo e/ou nas fibras/partículas no processo fabril de painéis.

2.10 Cinzas de caldeira como potencial sequestrante de formaldeído

Toda cadeia industrial gera algum tipo de resíduo, o qual, segundo a legislação brasileira, é de responsabilidade da empresa as etapas de remoção, estocagem e tratamento de resíduos gerados pelos processos de produção, a partir de procedimentos adequados para a conservação do meio ambiente (Feitosa, 2008).

No Brasil, os resíduos de origem agroindustrial e florestal são produzidos diariamente em larga escala. Somente o setor florestal é responsável pela geração de aproximadamente 48 milhões de toneladas de resíduos, sendo estas, resultado das atividades de campo (70,5%) e industriais (29,5%) (IBÁ, 2019). As indústrias de celulose, papel e painéis de madeira são os maiores responsáveis pela produção de resíduos na forma de casca, pó de lixa, cavacos, serragem, maravalhas, entre outros, os quais já são amplamente reaproveitados dentro das próprias empresas para a geração de energia térmica e elétrica.

O resultado do processo de queima para geração de energia é a produção de carvão (cinzas de caldeira) (IBÁ, 2019), que podem ser classificados como um resíduo sólido industrial, de acordo com a resolução CONAMA nº 313 (SBCS, 2013).

A destinação do resíduo gerado após a queima da biomassa nas caldeiras é normalmente aterros sanitários, devido ao grande volume que são gerados, desta forma,

necessitam grandes áreas de armazenamento. Ao mesmo tempo, perde-se a sua aplicação em usos potenciais, devido a reduzida quantidade de pesquisas aplicadas (Brasil, 2014).

As cinzas de caldeira são um material rico em carbono, com porosidade resultante da queima de biomassa na presença ou não de oxigênio (Xiang *et al.*, 2017). As propriedades deste material estão ligadas a vários parâmetros como a origem do material (Wang *et al.*, 2021) que pode ser dos resíduos da madeira, das algas, do lodo de esgoto, do estrume, de animais e de resíduos sólidos urbanos orgânicos (Colantoni *et al.*, 2016; Xiong *et al.*, 2019); a temperatura de pirólise e modificação de superfície. A área de superfície, morfologias, as razões molares H/C e O/C das cinzas de caldeira de diferentes fontes variam significativamente, embora tenham sido sintetizados na mesma temperatura (Yue, 2021).

A cinza tem propriedades de adsorção muito semelhantes às do carvão. Devido as características de porosidade, áreas de superfície e presença de grupos funcionais a cinza de carvão tem grande capacidade de adsorção de uma variedade de produtos químicos orgânicos e inorgânicos (Zhang *et al.*, 2016). A aplicação de cinzas de carvão para adsorver poluentes ambientais está atraindo muito interesse.

Estudos revelam que as cinzas de caldeira tem a capacidade de: reter gases de efeito estufa, pois absorve o carbono e o mantém retido de forma estável (Creamer e Gao, 2016; Yang *et al.*, 2018); adsorver metais metalóides e purificar água (Palansooriya *et al.*, 2019); melhorar a fertilidade e propriedade físicas do solo para agricultura (Yoo *et al.*, 2018); produzir energia limpa para substituir parcialmente os combustíveis fósseis (Cao *et al.*, 2019). A cinza de caldeira apresenta potencial de uso como carvão ativado, sendo uma alternativa mais sustentável ao carvão ativado tradicional, que utiliza matéria prima de origem fóssil (Tan *et al.*, 2017).

Além disso, as cinzas de caldeira também têm capacidade de adsorção de COV's que poluem o ar de ambientes internos como formaldeído, compostos de benzeno, Pm_{2,5}, PCBs e OBDEs, ésteres de ácido ftálico (PAEs). A adsorção destes gases pode ocorrer por mecanismos de quimissorção via ligação covalente ou adsorção física via interações hidrofóbicas, interações dipolo, interação π , ligação H ou interação coulômbica (Tong *et al.*, 2019).

Como o custo das cinzas de caldeira é baixo e normalmente é produzido em grandes quantidades, pode se tornar um adsorvente promissor para redução dos COV's

em ambientes. Pode ser ativado com nanopartículas, o que aumenta a eficácia da remoção do formaldeído do ar (Rezaee *et al.*, 2014).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Matéria Prima

A matéria-prima utilizada para a produção dos painéis foi composta por fibras de *Pinus* spp, resina uréia formaldeído e emulsão de parafina fornecidas pela Sudati – MDF (Otacílio Costa, SC), sulfato de amônia pela Berneck (Curitibanos, SC) e cinzas de biomassa florestal da caldeira da Engie (Lages, SC),

As fibras foram coletadas após o processo de desfibramento termomecânico *in natura*, sendo que o único pré-tratamento aplicado antes da produção dos painéis foi a secagem em estufa com circulação forçada de ar a temperatura de 80°C até 4% de umidade. A resina e a parafina, segundo boletim técnico da empresa, apresentaram as seguintes características: (i) resina: razão molar de 1,08, 220 cP de viscosidade, 60% de teor de sólidos, 75 a 80 segundos de gel – time e 7,6 de pH; (ii) parafina: 58,3% de teor de sólidos, 20 a 25 segundos de gel time e pH de 8,9. O sulfato de amônio foi dissolvido em água destilada na concentração de 24% e na quantidade de 5% do peso da resina.

As cinzas utilizadas apresentavam, segundo Gonçalves (2018), as seguintes características: teor de umidade de 5%; composição química orgânica com 72,85% de carbono, 2,57% de hidrogênio, 0,28% de nitrogênio e 0,02% de enxofre; composição química elementar inorgânica com 0,23% de alumínio, 1,36% de cálcio, 0,06% de ferro, 0,31% de magnésio, 0,02% de manganês, 0,11% de zinco e 0,04% de fósforo; pH de 6,9; estrutura anatômica com qualidade difusa, com alguns fragmentos conservados e outros com várias rupturas, microporos com tamanhos inferiores a 2nm, o que determina, juntamente com a quantidade, segundo Muranaka (2010) a facilidade do processo de adsorção (Figura 2).

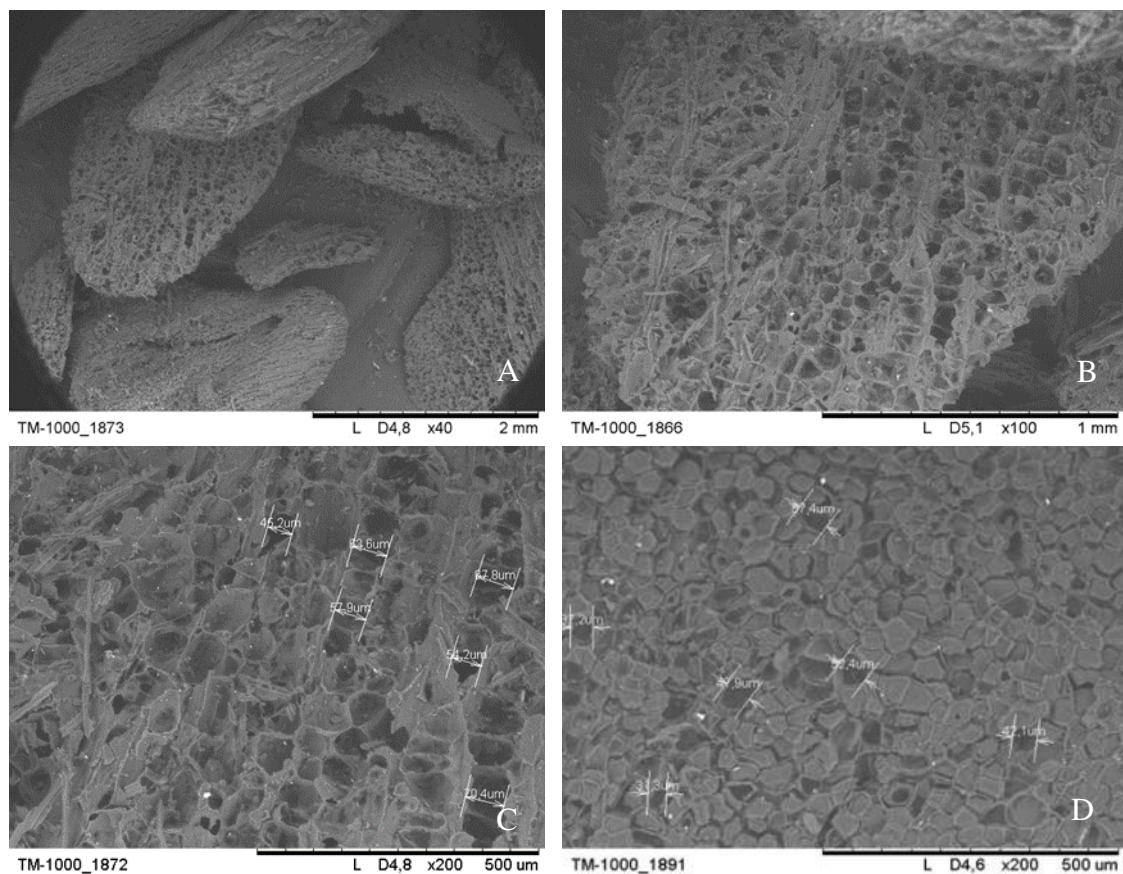


Figura 2 - Aspecto microscópico dos fragmentos das cinzas: (A) ampliação de 40 vezes; B) ampliação de 100 vezes; C) e D) mensuração dos poros com ampliação de 200 vezes. Fonte: Gonçalves (2018).

Com a chegada das cinzas de caldeira no laboratório, procedeu-se a moagem e a classificação por meio de uma peneira 60 *mesh* (Figura 3), tendo em vista a necessidade da baixa granulometria para a incorporação efetiva ao adesivo.



Figura 3: Granulometria das cinzas. A) Cinzas retidas após peneiramento; B) Cinzas utilizadas no experimento.

3.2 Plano experimental

Os painéis foram produzidos com densidade de 750 kg.m^{-3} , dimensões de $40 \times 1,5 \text{ cm}$, 12% de resina ureia formaldeído, 1% de emulsão de parafina, pré prensagem a frio com pressão de 5 kgf/cm^2 durante 5 minutos, e ciclo de prensagem a quente com temperatura de 180°C , pressão de 40 kgf/cm^2 por um tempo de 10 minutos, com 3 repetições por tratamento.

Os tratamentos utilizados no estudo foram caracterizados pela incorporação de diferentes porcentagens de cinzas de carvão ao adesivo e pela utilização de catalisador em solução aquosa de sulfato de amônia (24%) na quantidade de 5% do peso da resina, conforme apresentado na tabela 6.

Tabela 6: Plano experimental.

Tratamento	Porcentagem de cinzas (%)	Catalisador (sulfato de amônia)
T1 _{0% CZ, C/C}	0	sim
T2 _{1% CZ, C/C}	1	sim
T3 _{3% CZ, C/C}	3	sim
T4 _{5% CZ, C/C}	5	sim
T5 _{0% CZ, S/C}	0	não
T6 _{1% CZ, S/C}	1	não
T7 _{3% CZ, S/C}	3	não
T8 _{5% CZ, S/C}	5	não

Legenda: CZ: cinzas de caldeira; C/C: com catalisador; S/C: sem catalisador.

3.3 Propriedades dos adesivos

O preparo dos adesivos de acordo com a tabela 4 foi realizada por meio de mistura simples em um béquer com movimentação manual com bastão de vidro até a completa homogeneização, o que ocorreu em torno de 15 minutos.

As propriedades dos adesivos de pH, *gel time*, viscosidade e teor de sólidos foram determinadas com três repetições por meio da ASTM D1582/98 (2011) com auxílio de vidrarias, estufa, balança, agitador magnético, phmetro digital, picnômetro e viscosímetro de Brookfield.

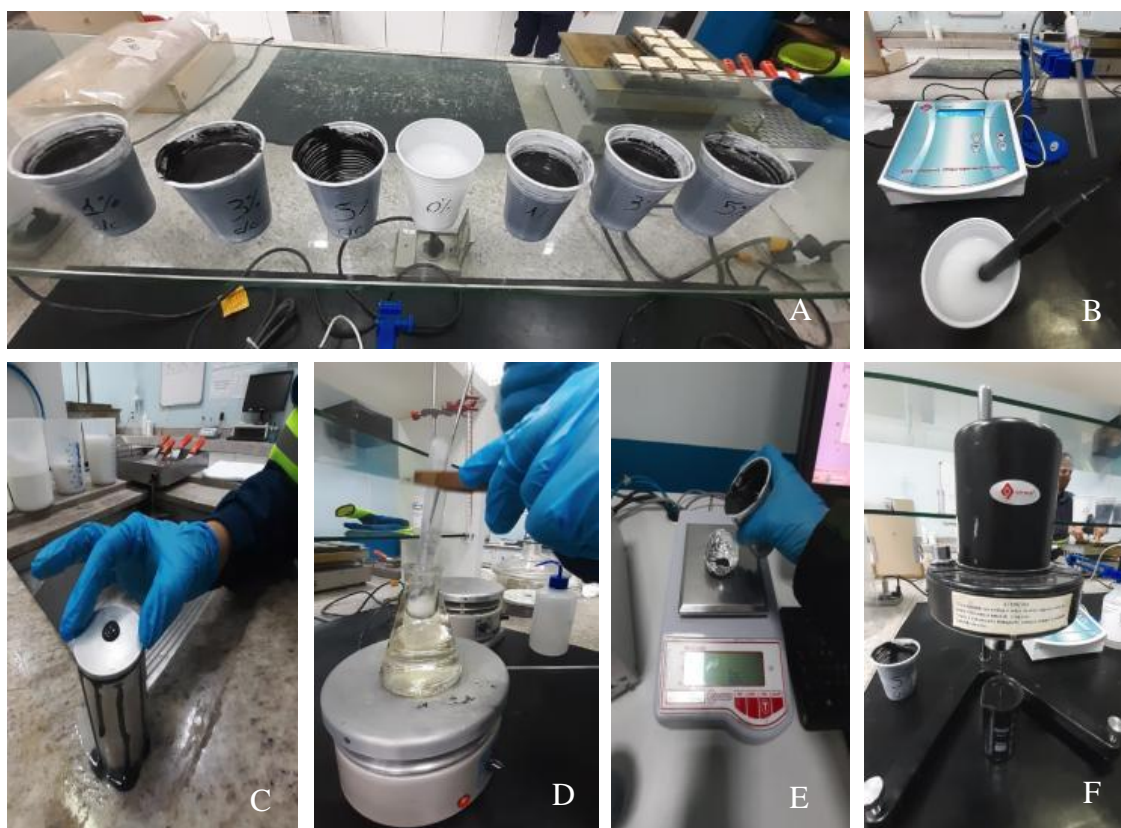


Figura 3- Caracterização dos adesivos em laboratório. A) Amostras; B) pHâmetro digital; C) picnômetro; D) determinação do gel time; E) determinação do teor de sólidos; F) viscosímetro de Brookfield.

3.4 Produção dos painéis

A aplicação do adesivo foi realizada em uma encoladeira tipo tambor rotativo, onde foi depositada quantidade pré-calculada de fibras; no centro do tambor estava posicionada uma pistola contendo o adesivo, sendo acionada por um compressor de ar a medida que o tambor girava a velocidade de 20 rpm.

A massa produzida (fibras + adesivo + parafina) foi colocada de forma randômica em uma caixa formadora com dimensões internas de 40 x 40 x 1,5 cm, sendo pré prensada em prensa hidráulica Bovemau com capacidade de 30 toneladas a temperatura ambiente sob pressão de 5 kgf.cm² por 5 minutos e posteriormente a quente em uma prensa hidráulica Marconi MA 098 por tempo de 10 minutos com pressão de 40Kgf./cm² e temperatura de 180°C. A figura 2, apresenta as etapas realizadas na produção dos painéis.



Figura 4 - Produção dos painéis. A) Pesagem das fibras; B) encoladeira tipo tambor rotativo; C) caixa formadora; d) pré prensagem a frio; e) formação do colchão; F) prensagem a quente.

3.5 Avaliação das propriedades tecnológicas dos painéis

Ao saírem da prensa, os painéis foram acondicionados em câmara climática a temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $65\% \pm 3\%$ até massa constante. Posteriormente, os painéis foram esquadrejados para as dimensões de 38 x 38 cm, com intuito de reduzir os efeitos de borda.

O dimensionamento dos corpos de prova, bem como os procedimentos para a execução dos ensaios físicos (densidade, espessura, teor de umidade, absorção de água e inchamento e mecânicos (flexão estática e tração perpendicular) foram baseados na NBR 15316 (ABNT, 2019) conforme a figura 5. Também foram determinados a razão de compactação por meio da relação entre a densidade de cada corpo de prova e a densidade da madeira utilizada para a produção dos painéis (399 kg.m^{-3}), e o perfil vertical de densidade no densitômetro de raios-X IMAL DPX300.



Figura 5 – Ensaios físicos e mecânicos dos painéis. A) Corpos de prova; B) flexão estática; C) tração perpendicular; D) absorção de água e inchamento em espessura; E) densitometria de raios-X

A metodologia empregada para a determinação da emissão de formaldeído dos painéis foi baseada no procedimento descrito na EN 120 (1992), por meio do método *Perforator em triplicata*, onde o formaldeído é removido do painel através do uso de um extrator conforme a figura 6, à base de tolueno (solvente).

Cada amostra de $110 \pm 0,1\text{g}$ foi preparada com dimensões de $2,5 \times 2,5\text{ cm}$, a qual foi adicionada em balão de fundo redondo com o solvente (600 mL), sendo aquecido por manta aquecedora até o ponto de ebulição. A partir deste ponto, o vapor do tolueno deslocou o formaldeído e o transferiu para água deionizada (1000 mL) após sua condensação. Antes do formaldeído ser arrastado pelo solvente, ocorreu a migração para a água, onde o solvente foi descartado e o extrato aquoso removido foi avolumado para um balão de 2000 mL.

A extração foi realizada por duas horas após início da ebulição. No final da extração, ocorreu a separação da solução de água com formaldeído dissolvido do tolueno através de uma torneira. Posteriormente, misturou-se essa solução com a que estava contida no frasco de absorção, sendo o formaldeído resultante da solução foi determinado por espectrofotometria, pelo método da acetilacetona. Os resultados obtidos por este método foram calculados por meio da Equação 1.

Equação 1:

$$\text{Valor do perforator} = \frac{(As - Ab \times F \times (100 \div H)) \times V}{Mh}$$

Valor do perfurador: mg de formaldeído por 100 g de placa de painel seco

As: absorbância da solução de extração analisada

Ab: absorbância da análise com água deionizada

F: fator de elevação da curva de calibração (em mg mL^{-1})

H: teor de umidade do material em (%)

V: volume do balão volumétrico.

Mh: massa do corpo de prova em gramas



Figura 6 – Extrator de formaldeído - método perforator.1) Corpos de prova com o solvente; 2) tolueno com formaldeído extraído (fase gasosa); 3) condensador; 4) tolueno com formaldeído extraído (fase líquida); 5) tolueno (fase líquida); 6) água com formaldeído dissolvido.

3.6 Análise dos dados

O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado com arranjo bifatorial, com 4 concentrações de cinzas (0%, 1%, 3% e 5%) e dois níveis de catalisador (presença e ausência).

Os valores médios obtidos para as propriedades das resinas, tecnológicas dos painéis foram comparados com a norma

Os valores encontrados em cada uma das análises foram submetidos a verificação da normalidade da distribuição dos dados pelo teste de Shapiro-Wilk (dados < 30) e Kolmogorov-Smirnov (dados > 30), e homogeneidade das variâncias pelo teste de Levene, para avaliação por meio da estatística paramétrica. Para dados não paramétricos a transformação de dados foi aplicada.

Com os pressupostos da estatística paramétrica atendidos, foi realizada a análise de variância e o teste de *Tukey* para comparação das médias, com 95% de probabilidade de acerto. As análises estatísticas foram feitas com o auxílio do programa Sisvar 5.6.

Além da estatística tradicional, os valores médios encontrados na caracterização dos adesivos foram comparados com ASTM D1582/98 (2017); enquanto que as propriedades tecnológicas dos painéis com os parâmetros da NBR 15316 (ABNT, 2019) e a emissão de formaldeído com a EN 13986 (2004).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades dos adesivos

Na tabela 7, que apresenta a viscosidade, o pH, o *gel time*, a densidade e o teor de sólidos dos adesivos, observa-se a redução significativa dos valores médios com uso do catalisador. Entretanto, no aumento percentual cinzas no adesivo, apesar de constatar-se diferença significativa, o comportamento não foi semelhante entre as propriedades, ou seja, para viscosidade, pH, gel time com catalisador e teor de sólidos, os valores médios aumentaram; para gel time e densidade sem catalisador, diminuíram; e para densidade sem catalisador permaneceram inalterados.

Tabela 7 – Valores médios das propriedades dos adesivos.

Catalis.		Porcentagem de cinzas no adesivo				Média
		0%	1%	3%	5%	
Viscos. (cP)	c/c.	130 _(1,67) Bd	150 _(1,57) Bc	170 _(0,88) Bb	200 _(1,05) Ba	163
	s/c.	215 _(0,87) Ad	265 _(1,21) Ac	350 _(1,13) Ab	390 _(0,66) Aa	305
pH	c/c.	6,06 _(0,69) Ba	5,88 _(1,24) Bb	5,85 _(0,10) Bc	5,78 _(0,52) Bd	5,89
	s/c.	7,36 _(0,70) Aa	7,38 _(0,35) Ab	7,23 _(0,31) Ad	7,20 _(0,79) Ac	7,27
Gtime (s)	c/c.	40 _(2,52) Bd	44 _(2,78) Bc	54 _(0,94) Bb	95 _(1,83) Ba	58
	s/c.	703 _(0,14) Aa	609 _(0,83) Ab	540 _(0,21) Ac	545 _(0,46) Ad	599
Dens. (g/cm ³)	c/c.	1,26 _(0,11) Ba	1,26 _(0,33) Ba	1,26 _(0,39) Ba	1,25 _(0,25) Ba	1,26
	s/c.	1,28 _(0,21) Aa	1,28 _(0,29) Aa	1,28 _(0,41) Aa	1,28 _(0,31) Aa	1,28
TS (%)	c/c.	51 _(1,78) Bd	56 _(0,13) Bc	55 _(0,07) Bb	58 _(0,30) Ba	55
	s/c.	60 _(0,17) Ab	65 _(0,57) Ac	69 _(0,04) Aa	73 _(0,09) Ab	60

Legenda: Catalis: catalisador; viscos: viscosidade; gtime: gel time; dens: densidade; ts: teor de sólidos; s/cat: painéis com adesivo sem catalisador; c/c: painéis com adesivo com catalisador; médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si para utilização ou não de catalisador; médias seguidas de mesma letra minúscula na linha não diferem estatisticamente entre si para percentual de cinzas; ambos pelo Teste de *Tukey* a 95% de probabilidade de acerto. Valores entre parênteses é o coeficiente variação.

A redução das propriedades dos adesivos nos tratamentos em que foram utilizados catalisador a base de sulfato de amônio, pode ser decorrente da diluição em água a 24% antes da mistura ao adesivo, o que tem como consequência a redução do teor de sólidos, densidade, viscosidade e teor de sólidos. Xing *et al.* (2006) estudando o efeito de catalisador na concentração 10%, em resinas com diferentes teores de sólidos, afirmou que o catalisador afetou a viscosidade das resinas, diminuindo o teor de sólidos em virtude da maior quantidade de água presente na solução e da menor concentração dos reagentes na solução.

Para pH, Bekhta *et al.* (2016) citam que a adição de catalisador na resina tem como consequência a redução do pH e o aumento da viscosidade da resina, pois a mesma passa a curar de forma mais acelerada. A redução do pH com o uso do catalisador, segundo Costa *et al.* (2012), é derivada da reação do sulfato de amônio com o formaldeído, originando ácido sulfúrico, água e hexamina. Segundo Borges *et al.* (2004), essa reação consome parte do formaldeído livre reduzindo a sua emissão. Com valores de pH mais baixos, ocorre a aceleração da polimerização da resina (Maloney, 1989). No entanto, no presente estudo, houve a redução do pH com a presença do catalisador, a qual foi acompanhada pela redução da viscosidade resultado contrário do trabalho realizado por Bekhta.

Golçalves *et al.* (2020) aplicando sulfato de amônio em resina ureia formaldeído na concentração de 30%, encontrou uma ampla faixa de variação de viscosidade, a qual foi de 150 cP a 300 cP. Aizat *et al.* (2019), avaliando as propriedades dos adesivos a base de uréia formaldeído com catalisadores a base de sulfato de amônio, observaram pH de 5,5 para adesivos com catalisador e 7,4 sem catalisador, os quais corroboram com os do presente estudo, que foram em média de 5,89 e 7,27, respectivamente. Já para viscosidade, os autores observaram aumento da viscosidade de 186 cP para 217 cP com o uso do catalisador, fato que está de acordo com afirmação de Bekhta *et al.* (2016) e contrário ao do presente estudo, que reduziu de 215 cP para 130 cP.

O gel time, que é o tempo necessário para que o adesivo passe do estado líquido para gel, está fortemente ligado ao teor de sólidos e ao pH da solução, ou seja, quanto

maior o teor de sólidos, menor será o tempo de gel, no entanto, esse comportamento não é observado se o pH estiver alto. No presente estudo, o aumento do teor de sólidos não contribuiu para a redução do gel time, tendo em vista que ele foi reduzido com a incorporação do catalisador ao adesivo. Mesmo assim, o emprego do sulfato de amônia reduziu em mais de 10 vezes o gel time, fato de estar ligado a alteração do pH de 7,36 para 6,06 (alcalino para ácido). Aizat *et al.* (2019) e Golçalves *et. al.*, (2020), também observaram redução do gel time com o uso de catalisador em resina uréia formaldeído; que encontraram 65 segundos após a adição, e 45 e 60 segundos respectivamente.

A adição percentual de cinzas no adesivo, acarretou também, conforme mencionado anteriormente, aumento no teor de sólidos, viscosidade e densidade. Vários estudos tiveram a mesma constatação com o emprego de matérias-primas na forma de pó ao adesivo, como Hse *et al.* (2008), que aplicou melamina em pó e Luckman (2019) que incorporou lignina *kraft* em pó, ambos em adesivo a base de uréia formaldeído.

A redução do pH com o acréscimo de cinzas no adesivo pode ser justificado pela aceleração da cura proporcionada pelas cinzas, que absorveu água da reação, induzindo uma concentração de resina mais alta e, portanto, uma reação mais rápida. Kumar *et al.*, (2013) aplicando carvão ativado em painéis MDF, observaram que a energia de ativação necessária para curar a resina reduziu com acréscimo de carvão, material que é similar ao do presente estudo.

4.2 Propriedades físicas dos painéis

4.2.1 Densidade e razão de compactação

Na tabela 8, observa-se que não houve diferença estatística significativa entre os tratamentos, tanto para variação na porcentagem de cinzas incorporada ao adesivo, como na utilização de catalisador. Ao mesmo tempo, observa-se densidades superiores a nominal (750 kg./m^3), mas dentro dos limites estabelecidos pela NBR 15316 (ABNT, 2019), para classificação como painel de média densidade, que é entre 651 e 800 kg.m^{-3} ; e razões de compactação adequadas (de 1,3 a 1,6) segundo Molesmi para se obter propriedades tecnológicas satisfatórias.

Os valores de densidade superiores ($783 \text{ a } 785 \text{ kg.m}^3$) à nominal (750 kg.m^3), como observado, é reflexo da quantidade de fibras depositadas no colchão, que foi acima do calculado, contando que houvesse um espalhamento do material, além da área

projetada, durante a prensagem a quente, no entanto, as fibras ficaram bem entrelaçadas entre si e com o adesivo no colchão, reduzindo a expansão durante o processo.

Segundo Hillig (2000) e Dacosta *et al.* (2005), é comum ocorrerem pequenas variações no processo manual de manufatura dos painéis em laboratório, principalmente nas fases de montagem do colchão e/ou na adição de resinas e outros aditivos.

A não obtenção da densidade nominal na produção de painéis reconstituídos em laboratório também é observado em vários estudos, como por Eugênio (2016), que projetou densidade 750 kg.m^{-3} e obteve 790 kg.m^{-3} para painéis MDF com adesivo PVA em diferentes concentrações, por Sanches (2012) que realizou um estudo com painéis compostos por diversas espécies florestais (*Pinus taeda*, *Eucalyptus saligna*, *Mimosa scabrella* e *Hovenia dulcis*), onde a densidade nominal era de 665 kg.m^{-3} e os valores variaram até 680 kg.m^{-3} , e Moraes (2011), que projetou para painéis de bambu, pinus e eucalipto, densidade nominal de 650 kg.m^{-3} e encontrou densidade efetiva de até 655 kg.m^{-3} .

Tabela 8 - Valores médios de densidade e razão de compactação.

Percentual de cinzas	Densidade [kg.m^{-3}]		Razão de Compactação	
	S/catal.	C/catal.	S/catal.	C/catal.
0% de cinzas	T ¹ 783 _(0,56) Aa	T ⁵ 785 _(1,21) Aa	T ¹ 1,96 _(0,56) Aa	T ⁵ 1,97 _(1,21) Aa
1% de cinzas	T ² 783 _(0,40) Aa	T ⁶ 784 _(1,09) Aa	T ² 1,96 _(0,40) Aa	T ⁶ 1,96 _(1,09) Aa
3% de cinzas	T ³ 783 _(0,94) Aa	T ⁷ 783 _(0,83) Aa	T ³ 1,96 _(0,94) Aa	T ⁷ 1,96 _(0,83) Aa
5% de cinzas	T ⁴ 782 _(0,84) Aa	T ⁸ 783 _(0,57) Aa	T ⁴ 1,96 _(0,87) Aa	T ⁸ 1,96 _(0,57) Aa
Média	783	784	1,96	1,96
Referência	750 kg.m^{-3}		acima de 1,3	

Legenda: S/cat: painéis com adesivo sem catalisador; C/c: painéis com adesivo com catalisador; referência para densidade: densidade nominal; referência para razão de compactação: Moslemi (1974) e Maloney (1993); sobrescrito: tratamento; subscrito: coeficiente de variação (%); médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si para percentual de cinzas; médias seguidas de mesma letra minúscula na mesma linha não diferem estatisticamente entre si para utilização ou não de catalisador, ambos pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade de acerto.

A homogeneidade dos valores médios de densidade está relacionada a uniformidade de distribuição das fibras com adesivo durante o processo de formação do colchão. Esse comportamento também foi descrito por diversos autores, como Ribeiro

(2015) que avaliou as propriedades tecnológicas de painéis MDF com madeira de *Schzolibium amazonicum* e com resíduos de espécies amazônicas, e Pereira (2014) com painéis aglomerados de *Pinus patula* e *Pinus* spp. com quatro teores de resina ureia formaldeído (6, 8, 10 e 12 %).

A equivalência dos valores de densidade entre os tratamentos é de suma importância na avaliação tecnológica dos painéis, tendo em vista que esta variável influencia significativamente nas demais como na estabilidade dimensional e nas propriedades de resistência e rigidez. Esta afirmação também foi constatada, entre outros trabalhos, por Saldanha e Iwakiri (2008), que avaliaram a influência da densidade e do tipo de resina aplicado em painéis OSB de *Pinus taeda*, onde observaram que o aumento da densidade melhorou as propriedades de módulo de elasticidade e ruptura a flexão estática e ligação interna; por Mendes *et al.* (2008) que estudaram a influência da densidade do painel e da composição em camadas nas propriedades físico-mecânicas de painéis OSB de clones de *Eucalyptus* spp, concluindo que o aumento na densidade nominal do painel de 700 para 900 kg.m⁻³ resultou em maiores valores de módulo de elasticidade e ruptura a flexão estática, ligação interna e compressão paralela; e Protásio *et al.* (2012), que estudaram as correlações entre as propriedades físicas e mecânicas de painéis aglomerados de diferentes espécies de *Eucalyptus*, observando que quanto maior a densidade aparente, maior foi a taxa de não retorno em espessura e o módulo de elasticidade.

Os altos valores de razão de compactação observados (1,96 em média) são derivados da baixa densidade do *Pinus* spp (399 kg.m⁻³) e da densidade dos painéis, favorecendo segundo Maloney (1993), o maior contato entre as fibras, e consequentemente melhor aproveitamento da resina, por haver menos espaços vazios.

Segundo Hillig *et al.*, (2002), painéis com maior razão de compactação terão, provavelmente, propriedades mecânicas superiores, no entanto, a maior compressão das fibras tenderão a aumentar as tensões internas, as quais são liberadas após a prensagem, ou em caso de imersão a água, ocorrerá maior instabilidade dimensional. Outra desvantagem, segundo os autores, se refere as altas taxas de compressão, que demandam maior força de prensagem, o que pode ocasionar problemas com a liberação da água que evapora do painel.

Mendonça (2008) corrobora com as observações de Hillig *et al.* (2002), tendo em vista que observou melhoria nas propriedades mecânicas com aumento da razão de compactação, e prejuízo na absorção de água e inchamento em espessura para painéis de

Eucalyptus urophylla. Já Trianoski *et al.* (2013), avaliando painéis de diferentes proporções de *Pinus* spp e *Cryptomeria japonica*, observaram que, além dos excelentes resultados de propriedades mecânicas proporcionadas pelos altos valores de razão de compactação (entre 1,78 e 2,14), houve melhoria na estabilidade dimensional (absorção de água e inchamento em espessura); os autores justificam os resultados em função da baixa massa específica da madeira que reduziu a quantidade de espaços vazios nos painéis, a qual impede a penetração e a retenção de água.

4.2.2 Perfil de densidade

As tabelas 9 e 10 apresentam os valores para perfil de densidade, onde a variável pode ser observada em três diferentes porções ao longo da espessura do painel (camadas superiores, centrais e inferiores) e de forma média. Os gráficos que deram origem as tabelas estão apresentadas em anexo. Observa-se nas tabelas, equivalência nos valores de densidades para todos os tratamentos, independente da porcentagem de cinzas incorporada ao adesivo; entretanto, constata-se diferença significativa entre as camadas externas e a central, o que é decorrente da maior compactação das fibras.

Tabela 9 - Perfil de densidade dos painéis sem catalisador.

Percentual de cinzas	Perfil de densidade [kg.m ⁻³]			
	Média	Máxima superior	Centro	Máxima inferior
0% de cinzas	784 A	(+13%) 894 (+49%) Aa	(-24%) 601 Ab	(+13%) 890 (+48%) Aa
1% de cinzas	781 A	(+15%) 886 (+55%) Aa	(-26%) 572 Ab	(+13%) 875 (+53%) Aa
3% de cinzas	783 A	(+16%) 866 (+55%) Aa	(-26%) 560 Ab	(+14%) 863 (+54%) Aa
5% de cinzas	780 A	(+15%) 864 (+57%) Aa	(-26%) 552 Ab	(+14%) 857 (+55%) Aa
Média	782	(+15%) 878 (+53%)	(-25%) 572	(+14%) 872 (+52%)

Legenda: Sobrescrito: diferença percentual das densidades das camadas superior, central e inferior em relação a densidade média. Subscrito: diferença percentual das densidades das camadas superior e inferior em relação a densidade da camada central; médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si para percentual de cinzas; médias seguidas de mesma letra minúscula na mesma linha não diferem estatisticamente entre si para diferentes camadas ao longo da espessura do colchão, ambos pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade de acerto.

As diferenças de densidade entre as camadas externas do painel e a central, segundo Maloney (1989), ocorre durante o processo de prensagem, onde os pratos da

prensa aquecidos entram em contato com o colchão, transmitindo calor, o qual faz com que a umidade do painel evapore, tendo como resultado a plasticização da lignina da madeira e uma maior facilidade de compressão. Em contrapartida, o centro do painel, recebe menos calor, não permitindo tal compressão. Quando a temperatura atinge a camada central, o painel já atingiu a espessura desejada, fazendo com que a camada central não tenha tempo suficiente de ficar tão compactada quanto as externas. Desta forma, o gráfico clássico para perfil de densidade para painéis reconstituídos de madeira tem o formato de "M".

Tabela 10 - Perfil de densidade dos painéis com catalisador.

Percentual de cinzas	Perfil de densidade [kg.m ⁻³]			
	Média	Máxima superior	Centro	Máxima inferior
0% de cinzas	786 A	(+14%) 899 (+49%) Aa	(-23%) 603 Ab	(+13%) 889 (+47%) Aa
1% de cinzas	785 A	(+15%) 890 (+49%) Aa	(-23%) 598 Ab	(+13%) 878 (+47%) Aa
3% de cinzas	788 A	(+13%) 869 (+49%) Aa	(-24%) 585 Ab	(+13%) 871 (+49%) Aa
5% de cinzas	785 A	(+12%) 855 (+48%) Aa	(-24%) 579 Ab	(+13%) 867 (+50%) Aa
Média	786	(+13%) 878 (+42%)	(-20%) 617	(+13%) 876 (+42%)

Legenda: Sobrescrito: diferença percentual das densidades das camadas superior, central e inferior em relação a densidade média. Subscrito: diferença percentual das densidades das camadas superior e inferior em relação a densidade da camada central; médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si para percentual de cinzas; médias seguidas de mesma letra minúscula na mesma linha não diferem estatisticamente entre si para diferentes camadas ao longo da espessura do colchão, ambos pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade de acerto.

As maiores compactações das camadas externas favorecem a estabilidade dimensional e a resistência à flexão estática dos painéis (Kollmann *et al.*, 1975) devido a menor porosidade (Belini *et al.*, 2009), e reduz as taxas de emissão de formaldeído (Marutzky *et al.*, 1992). Maloney (1989) complementa que, baixos valores de densidade na porção central do painel, pode comprometer as propriedades de resistência ao arrancamento de parafuso de topo e a tração perpendicular.

De acordo com Maloney (1989), Suchsland e Woodson (1986), e Winistorfer *et al.* (1993), entre as variáveis de processo que podem interferir no perfil de densidade dos painéis, destaca-se o tempo de fechamento da prensa, o teor de umidade das camadas externas em relação a central, a pressão e a temperatura utilizadas durante o processo. Fatores intrínsecos a madeira também pode inferir, como a espécie da madeira utilizada, a geometria e a distribuição das fibras (Kollmann *et al.*, 1975).

Segundo os autores Suchsland e Woodson (1987), a influência do perfil de densidade, ou seja, das diferenças entre as densidades das camadas externas e central, tem uma importância maior em painéis espessos do que nos finos. Salienta também que, quanto maior o contraste, melhores serão as propriedades de resistência na flexão estática e ao arrancamento de parafuso.

Segundo Trianoski (2010), a diferença entre as densidades máxima e mínima em painéis de madeira reconstituída para condições industriais devem ficar entre 20% e 35%. Neste sentido, observa-se nas tabelas 7 e 8, que a diferença média para todos os tratamentos ficou em 34%, de acordo, portanto, com o sugerido pela autora. Torquato *et al.* (2009), também encontraram variações próximas para painéis MDF, com média de 36%.

4.2.3 Espessura e teor de umidade

Na tabela 11, observa-se equivalência entre os valores médios de todos os tratamentos para espessura final, independente do uso do catalisador e do percentual de cinzas no adesivo, assim, pode-se dizer que a espessura média obtida após a prensagem e período de climatização foi de 15,02 mm, que é a mesma da nominal. Para teor de umidade, constata-se que a adição de cinzas não influenciou na variável, com médias de 7,37% quando não foi feito o uso do catalisador (tratamentos 1 ao 4), e 6,20% quando foi incorporado o sulfato de amônio no adesivo (tratamentos 5 ao 8); no entanto, o uso de catalisadores reduziu o teor de umidade em aproximadamente 15%. Tomando-se como referência a NBR 15316 (2019) para teor de umidade, pode-se inferir que os valores médios de todos os tratamentos, ficaram dentro dos limites estabelecidos pela norma.

Tabela 11 – Valores médios de espessura e teor de umidade.

Percentual de cinzas	Espessura (mm)		Teor de umidade (%)	
	S/catal.	C/catal.	S/catal.	C/catal.
0% de cinzas	T ¹ 14,95 _(0,18) Aa	T ⁵ 15,01 _(1,12) Aa	T ¹ 7,31 _(3,24) Aa	T ⁵ 6,22 _(2,41) Ab
1% de cinzas	T ² 14,91 _(0,48) Aa	T ⁶ 15,19 _(1,04) Aa	T ² 7,56 _(8,52) Aa	T ⁶ 6,25 _(2,17) Aa
3% de cinzas	T ³ 14,92 _(0,81) Aa	T ⁷ 15,15 _(0,66) Aa	T ³ 7,27 _(4,32) Aa	T ⁷ 6,11 _(2,11) Ab
5% de cinzas	T ⁴ 15,01 _(2,82) Aa	T ⁸ 15,03 _(1,53) Aa	T ⁴ 7,34 _(3,37) Aa	T ⁸ 6,11 _(11,43) Ab

Média	14,95	15,09	7,37	6,20
Referência	15 mm		4 a 11%	

Legenda: S/cat: painéis com adesivo sem catalisador; C/c: painéis com adesivo com catalisador; referência para espessura: espessura nominal; referência para teor de umidade: NBR 15316 (2019); sobrescrito: tratamento; subscrito: coeficiente de variação (%); médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si para percentual de cinzas; médias seguidas de mesma letra minúscula na mesma linha não diferem estatisticamente entre si para utilização ou não de catalisador ambos pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade de acerto.

A obtenção de espessuras próximas a nominal, como as observadas no presente estudo, é de suma importância para a qualidade do painel e principalmente homogeneidade de propriedades para não subestimar ou superestimar os produtos em que serão aplicados. Gonçalves *et al.* (2020) explicam que quando a prensa abre e a pressão é liberada, o aumento da espessura é consequência da ligação adesiva insuficiente, ou que a resina não está completamente curada, tendo como consequência, neste caso, a vaporização da água que tende a expandir o painel.

Silva, Filho e Cruz (2018) produzindo painéis MDF com *Eucalyptus grandis* com limitadores de espessura de 15 mm e tempo de prensagem de dez minutos, obtiveram painéis com espessura média de 15,03 mm, valor próximo ao encontrado neste trabalho.

Para a variável teor de umidade, observa-se que todos os painéis, independente do tratamento, ficaram abaixo da umidade de equilíbrio da sala de climatização que é de 12%, mantidas constantes as variáveis de temperatura (25+/-2 °C) e umidade relativa (65+/- 3%). A redução da higroscopicidade dos painéis está atrelada a diversos fatores ao longo do processo, seja pela geometria das partículas/fibras seguida da incorporação de resina, parafina e outros aditivos (WU, 1999); devido os processos de secagem e prensagem a altas temperaturas causam danos as estruturas anatômicas da madeira, causando perda de água de constituição (Weber, 2011); e também a prensagem à altas temperaturas aplicadas fazem com que a pressão compacte as camadas externas do painel, tornando os sítios de adsorção menos disponíveis (Del Menezzi, 2004). Em relação à quantificação da redução da higroscopicidade dos painéis, a prensagem a quente promove uma redução de 7% a 27% (Trianoski, 2010). No presente estudo, a redução do teor de umidade foi superior a este intervalo para a média de umidade dos painéis sem e com catalisador que foram de 38% e 48%, respectivamente.

Weber (2011) utilizando resíduos de painéis MDF, MDP e compensado para a produção de painéis aglomerados também atingiu valores abaixo de 12%, onde os

mesmos variaram de 7,34 a 8,96%. Ferreira (2020) estudando a influência das variáveis de processo nas propriedades tecnológicas de painéis de fibras de média densidade (MDF) que encontrou valores de umidade variando entre 6% a 8,3%. Trianoski (2010) produzindo painéis aglomerados de madeira de 5 espécies alternativas além do *Pinus taeda* obteve valores de umidade que variaram para painéis homogêneos de 9,39 a 10,22% e para painéis multicamadas de 9,65 a 10,29%.

Como foi possível observar, a maioria dos painéis contendo catalisador obtiveram teores de umidade reduzido quando comparado aos tratamentos sem catalisador de forma significativa exceto para o T2. Xing *et al.*, (2005) estudando o comportamento de cura da resina uréia formaldeído com a presença de catalisador cloreto de sódio, afirmam que as reações de cura das resinas UF são tipicamente exotérmicas, com a adoção de uso de catalisador promove o aumento da reatividade pela diminuição do valor do pH no sistema de cura. Comparando com a resina de baixa quantidade de catalisador os autores perceberam que ocorreu reação endotérmica pois o valor de pH do sistema de cura era alto. Assim, a taxa de reação teria sido menor. Para curar a resina, mais tempo de prensa teria sido necessário. No entanto, com o aumento da temperatura, ocorreu uma reação de hidrólise, que se tornou mais intensa com o tempo. A reação de hidrólise teria retardado ou mesmo interrompido a reação de cura afetando a umidade final dos painéis.

O teor de umidade obtidos para painéis sem uso de catalisador foi de 7,31% estando próximo do teor de umidade obtido por Weber (2011); e abaixo da umidade dos painéis sem uso de catalisador encontrados pelos trabalhos de Grubert (2014) e França (2015) que foram respectivamente 9,16% e 9,66% para painéis confeccionados em condições próximas do referido trabalho.

A incorporação das cinzas não afetou a umidade dos painéis de forma significativa, o mesmo comportamento foi observado por Dawmarwan *et al.*, (2010), aplicando carvão, onde os teores de umidade obtidos foram de 8,25% a 9,27%.

4.4.3 Estabilidade dimensional

Na tabela 12 estão apresentados os valores médios de absorção de água e inchamento em espessura após a imersão dos corpos de prova em água por um período de 24 horas, os quais refletem na estabilidade dimensional.

Tabela 4 - Valores médios de absorção de água e inchamento em espessura.

Percentual de cinzas	Absorção de água - 24h [%]		Inchamento em espessura - 24h [%]	
	S/catal.	C/catal.	S/catal.	C/catal.
0% de cinzas	^{T1} 48,73 _(11,77) Aa	^{T5} 50,08 _(09,02) Aa	^{T1} 11,50 _(10,66) Aa	^{T5} 11,08 _(16,08) Aa
1% de cinzas	^{T2} 47,84 _(3,17) Aa	^{T6} 48,28 _(14,01) Aa	^{T2} 11,21 _(17,31) Aa	^{T6} 10,91 _(12,50) Aa
3% de cinzas	^{T3} 47,50 _(12,53) Aa	^{T7} 48,99 _(20,27) Aa	^{T3} 11,66 _(15,44) Aa	^{T7} 10,89 _(14,35) Aa
5% de cinzas	^{T4} 40,90 _(13,96) Ba	^{T8} 41,69 _(20,52) Ba	^{T4} 10,14 _(14,52) Ba	^{T8} 10,10 _(11,70) Ba
Média	46,49	47,26	11,13	10,74
Referência	----		Máximo 12%	

Legenda: S/cat: painéis com adesivo sem catalisador; C/c: painéis com adesivo com catalisador; referência para inchamento em espessura: NBR 15316 (2019); sobrescrito: tratamento; subscrito: coeficiente de variação (%); médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si para percentual de cinzas; médias seguidas de mesma letra minúscula na mesma linha não diferem estatisticamente entre si para utilização ou não de catalisador, ambos pelo Teste de *Tukey* a 95% de probabilidade de acerto.

Observa-se a ausência de diferença significativa para absorção de água e inchamento em espessura nos tratamentos com catalisador em relação aos demais; equivalência nos valores nas mesmas variáveis com o aumento do percentual de cinzas no adesivo, exceção feita aos tratamentos com 5% de cinzas (T4 e T8); e atendimento ao limite máximo estabelecido pela NBR 15316 (2019) para inchamento em espessura. Saffari (2011) realizou estudo comparando o efeito de diferentes catalisadores como cloreto de amônia, sulfato de amônia e cloreto de magnésio em painéis particulados, para a variável inchamento em espessura também não encontrou diferença significativa em relação a testemunha. Aizat *et al.*, (2019) contrariando esses resultados, estudaram a influência nas propriedades físico-mecânicas e emissão de formaldeído em aglomerado de madeira de seringueira com resina uréia formaldeído misturada com catalisadores à base de amônio e alumínio. Segundo os autores o pH mais ácido do catalisador a base de amônio proporcionou melhor desempenho do adesivo, por consequência, valores menores de inchamento e absorção, devido a maior adesão entre as partículas. Pinto e Poblete (1993), estudando a influência da quantidade de catalisador cloreto de amônio (em solução a 20%) adicionado em seis níveis diferentes: 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0 (base

de resina sólida) mostraram que o aumento da quantidade do catalisador reduziu as propriedades de inchamento e absorção dos painéis.

Como foi possível observar, houve equivalência dos valores de inchamento e absorção até 3% de cinzas e a diferença significativa para os painéis com 5% de cinzas independente do uso de catalisador, conforme aumentou se a quantidade as cinzas a 5% reduziram se a higroscopicidade do painel. Redação confusa...eu não entendi direito, especialmente a partir da parte em amarelo

Darmawuam *et al.*, (2010) adicionando o carvão nas porporções 2% ,4% e 6% com aplicação de catalisador cloreto de amônia em painéis de MDF, também não obervaram diferença estatística para a variável absorção. Os valores encontrados foram de 14,46% a 14,38%. Para inchamento em espessura eles concluíram que com o acréscimo de carvão, a propriedade foi reduzida de forma significativa a percentuais entre 4,50% e 7,53%.Segundo os autores, esse resultados estão relacionados a uma possível tensão superficial dentro do estrutura do próprio carvão.

Outros estudos com a incorporação de matérias primas similares são desenvolvidos continuamente com objetivos diversos, como Kumar *et al.* (2013), que adicionaram ao adesivo uréia formaldeído, carvão ativado nas proporções de 0,20%, 0,52% e 1,04%, tendo como resultados de absorção de água percentuais entre 28 a 29%, e para inchamento em espessura, entre 15,7% e 16,1%, segundo os autores, não houve influência do carvão nessas propriedades, valores estes, que foram superiores ao do presente estudo, que utilizou percentuais de cinzas mais elevados.

No estudo da adição de cinzas pozolânicas ao adesivo utilizado para a produção de painéis MDF nas proporções de 1%, 3%, 5% e 10%, desenvolvido por Kim (2009), não foram observadas diferenças significativas para absorção de água, no entanto, o inchamento em espessura teve uma ampla variação, de 15% a 42%, onde a redução da variável foi promovida pelo acréscimo percentual das cinzas no adesivo.

Outras matérias-primas também já foram testadas com o adesivo uréia formaldeído, como o tanino nas proporções 10%, 15% e 20% do trabalho de Gonçalves *et al.* (2009), e nas proporções de 10%, 20%, 30% e 40% no trabalho de Ferreira (2010). Os dois estudos divergem quanto aos resultados, tendo em vista que Gonçalves *et al.* (2009), observou redução do inchamento em espessura com a incorporação do tanino ao adesivo, de 26,51% para 23,61%; e Ferreira (2010), o inverso, com aumento de 37,63% para 48,38%. Ambos os estudos, com percentuais superiores ao do presente trabalho.

Ainda na linha de matérias-primas alternativas a serem adicionadas ao adesivo para painéis MDF, tem-se Li *et al.* (2009), que trabalhou com proteína de soja. Neste estudo, os percentuais encontrados para absorção de água e inchamento em espessura foram extremamente elevados, com intervalos entre 101,27% e 296%, e entre 28,43% e 115,31%, respectivamente.

4.4 Propriedades mecânicas

4.4.1 Flexão estática

As variáveis módulo de ruptura (MOR) e módulo de elasticidade (MOE) de flexão estática estão apresentadas na tabela 13. Observa-se que a presença das cinzas afetou de forma significativa para a variável MOR, não sendo influenciada pelo catalisador. Já para a variável MOR observa-se equivalência entre as médias dos tratamentos não sendo influenciado pelas cinzas e catalisador. Quanto aos parâmetros estabelecidos pela norma de referência, todos os valores médios encontrados foram superiores ao mínimo preconizado

Tabela 13- Valores médios de módulo de ruptura e elasticidade à flexão estática.

Percentual de Cinzas	Flexão estática			
	MOR [MPa]		MOE [MPa]	
	S/catal.	C/catal.	S/catal.	C/catal.
0% de cinzas	T ¹ 25 _(4,21) Aa	T ⁵ 26 _(7,62) Aa	T ¹ 2995 _(3,98) Aa	T ⁵ 3055 _(6,97) Aa
1% de cinzas	T ² 21 _(4,17) Ba	T ⁶ 22 _(6,65) Ba	T ² 2745 _(12,41) Aa	T ⁶ 2757 _(10,76) Aa
3% de cinzas	T ³ 21 _(6,70) Ba	T ⁷ 22 _(4,74) Ba	T ³ 2575 _(7,48) Aa	T ⁷ 2670 _(11,80) Aa
5% de cinzas	T ⁴ 20 _(10,96) Ba	T ⁸ 21 _(6,75) Ba	T ⁴ 2545 _(12,72) Aa	T ⁸ 2601 _(6,92) Aa
Média	22	23	2715	2771
Referência	Mínimo 20		Mínimo 2200	

Legenda: S/cat: painéis com adesivo sem catalisador; C/c: painéis com adesivo com catalisador; MOR: módulo de ruptura; MOE: módulo de elasticidade; referência: NBR 15316 (2019); sobrescrito: tratamento; subscrito: coeficiente de variação (%); médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si para percentual de cinzas; médias seguidas de mesma letra minúscula na mesma linha não diferem estatisticamente entre si para utilização ou não de catalisador ambos pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade de acerto.

Como pode ser observado, houve equivalência entre os resultados, onde o catalisador não influenciou nas propriedades de flexão estática dos painéis. De acordo com Wu (1999), a resistência à flexão estática é influenciada pelo grau de adesão, densidade e perfil de densidade do painel e ainda, pela razão de compactação, variáveis que também não diferiam estatisticamente.

Resultados contrários foram obtidos pelos autores Dorieh *et al.* (2019), que realizaram um estudo de diferentes tipos de catalisadores aplicados na síntese da UF em painéis MDF. Os catalisadores avaliados foram sulfato de amônio, cloreto de amônio, ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Todos os catalisadores melhoraram as propriedades mecânicas dos painéis. Dentre os catalisadores, o que se destacou foi o sulfato de amônio, apresentando excelentes resultados nas propriedades mecânicas para flexão, com MOR e MOE de 21,92 MPa, 2429 MPa, respectivamente, os quais são próximos aos do presente estudo. Segundo os autores, esse resultado está atrelado ao fato de que com o uso de sulfato de amônio houveram maiores ligações de metileno, ocasionando alta resistência coesiva do adesivo curado.

Aizat *et al.* (201) estudando as propriedades físicas e mecânicas de painéis de partículas produzidos com UF combinadas com catalisadores cloreto de amônio, sulfato de amônio, cloreto de alumínio e sulfato de alumínio, observou que os painéis com catalisador a base de amônio atenderam valores mínimos da norma para MOR e MOE, de 15,13 N/mm² e 1772 N/mm², respectivamente. Comparando os catalisadores, os autores concluíram que aos painéis produzidos com catalisador a base de alumínio tiveram propriedades físico-mecânicas de aglomerados afetadas em comparação com os endurecedores à base de amônio. O fato de não atingir aos valores mínimos estabelecidos para flexão estática está atrelado a maior viscosidade da resina, menor tempo de gelificação e maior acidez da resina UF após a mistura, que inibiu a formação de ligações mais fortes entre partículas e adesivo. Entre os dois endurecedores, à base de amônio obteve melhores propriedades físicas, ligação interna e menor emissão de formaldeído em comparação com os demais tratamentos.

Como pode ser observado a medida em que foi adicionada as cinzas houve redução somente no MOR. Kim (2009), que trabalhou com a adição de cinzas vulcânicas ao adesivo em painéis MDF e Kowaluk *et al.*, (2016) com carvão nas proporções de 0%, 10% e 50% em painéis MDP, também não observaram diferenças significativas entre os tratamentos para MOE, no entanto, os valores médios de MOR, reduziram com o aumento

do percentual de cinzas e carvão nos adesivos. Estes comportamentos foram similares ao observado no presente estudo.

França (2015) estudando a influência do uso de fibras *oversize* na confecção de painéis reconstituídos para painéis 100% pinus sem uso de catalisador obteve valores de MOR e MOE a flexão estática de 11,20 MPa e 1.623,00 MPa respectivamente, valores bem inferiores aos encontrados por este trabalho.

Em comparativo com outros trabalhos com diferentes aditivos empregados a resina, pode-se citar Ferreira (2017), que incorporou lignina *Kraft* à formulação do adesivo ureia-formaldeído para produção de painéis MDP, encontrando valores de 3410 MPa para MOE e 88,7 MPa para MOR, valores bem superiores aos encontrados neste trabalho.

4.4.2 Tração perpendicular

Na tabela 14 é evidenciada a superioridade dos valores médios dos tratamentos com 0% e 1% de cinzas nos adesivos, em relação aos tratamentos com 3% e 4%, independentemente da utilização de catalisador, que não influenciou nos resultados. Desta forma, somente os resultados dos tratamentos T1 (0% s/cat), T2 (1% s/cat), T5 (0% s/cat) e T6 (1% c/cat) apresentam-se acima do valor de referência determinado pela NBR 15316 (2019) que é de 0,55 MPa.

Tabela 5 - Valores médios de tração perpendicular.

Percentual de Cinzas	Tração perpendicular [MPa]	
	S/catal.	C/catal.
0% de cinzas	T ¹ 0,71 (5,04) Aa	T ⁵ 0,75 (7,75) Aa
1% de cinzas	T ² 0,68 (7,55) Aa	T ⁶ 0,69 (8,36) Aa
3% de cinzas	T ³ 0,48 (10,14) Ba	T ⁷ 0,49 (12,26) Ba
5% de cinzas	T ⁴ 0,38 (10,40) Ba	T ⁸ 0,42 (11,40) Ba
Média	0,53	0,56
Referência	Mínimo 0,55 MPa	

Legenda: S/cat: painéis com adesivo sem catalisador; C/c: painéis com adesivo com catalisador; referência: NBR 15316 (2019); sobrescrito: tratamento; subscrito: coeficiente de variação (%); médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si para percentual de cinzas; médias seguidas de mesma letra minúscula na mesma linha não diferem estatisticamente entre si para utilização ou não de catalisador. Ambos pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade de acerto.

Como foi possível observar, houve equivalência dos resultados de tração para os tratamentos com e sem catalisador. A tração perpendicular ou a chamada ligação interna, permite identificar o quão o material do núcleo está colado (Kim *et al.*, 2003). Outra propriedade que influencia diretamente na ligação interna dos painéis é o perfil de densidade. Surdi *et al.*, (2014), relata que a resistência à ligação interna é em grande parte determinada pela menor densidade que ocorre na camada interna. Wong *et al.*, (1999) estudando propriedades de painéis de partículas com diferentes perfis de densidade, complementa que a ligação interna possui alta correlação com o miolo dos painéis. Neste sentido, a equivalência dos resultados pode ser atrelada pela homogeneidade dos dados obtidos para o perfil de densidade.

De acordo com os resultados obtidos os aumentos da quantidade de cinzas adicionadas nos painéis a partir de 3% afetaram negativamente a ligação interna. Resmi e Narayanankutty (2017) também evidenciaram influência negativa na tração perpendicular com o aumento da adição de carvão nos painéis, segundo eles, até a proporção de 1,5% houve um aumento na resistência a tração de 22%, os valores variam de 0,25 a 0,35 MPa. A justificativa para tal incremento se deve ao fato dos espaços micro vazios agirem como concentradores de tensão, o que resulta em resistência à tração inferior. O desaparecimento de micro vazios preenchidos pelas partículas de carvão acarretam numa maior resistência a tração. Eles também observaram que, conforme era aumentada a quantidade de carvão, como no presente estudo, ocorreu redução gradual da resistência tração devido à aglomeração das partículas de carvão.

Lahr (2004) realizando estudo comparativo de MDF de *Pinus* e *Eucalyptus* com diferentes quantidades de resina, aplicando catalisador cloreto de amônia na concentração de 20%, na quantidade de 2,5% do peso da resina, para painéis de *Pinus*, obteve valores para tração de 0,81 MPa a 0,87 MPa, estando bem acima dos valores encontrados neste trabalho.

Hse *et al.* (2008) realizaram estudo avaliando a cura da resina ureia formaldeído nas condições em meio ácido e alcalino, com aplicação de catalisador. Para tração o resultado obtido com uso de catalisador em condições ácidas foi de 0,46 MPa e sem catalisador em meio alcalino de 0,39 MPa; os resultados sugerem que o uso de catalisador

produziu resinas com velocidade de cura mais rápida como esperado. A velocidade de cura rápida, em geral, proporcionou condição favorável para obtenção de maior grau de completção da cura da resina e, por sua vez, levou a uma melhor resistência de união.

4.4.3 Emissão de formaldeído

A redução significativa da emissão de formaldeído nos painéis MDF foi verificada com o uso de catalisador e com adição de cinzas em 3% e 5% no adesivo, conforme tabela 15. Sendo assim, todos os tratamentos em que foram usados catalisador no adesivo, atenderam a classe de painel E1, onde o limite máximo é de 8mg de formaldeído / 100g de painel de acordo com a norma europeia EN 13986 (2004).

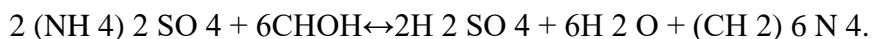
Tabela 15 -Valores médios de emissão de formaldeído.

Percentual de Cinzas	Emissão de formaldeído mg/100 de painel	
	S/catal.	C/catal.
0% de cinzas	T ¹ 10,87 _(1,2) Bb	T ⁵ 7,29 _(1,2) Ba
1% de cinzas	T ² 10,18 _(0,32) Bb	T ⁶ 7,01 _(0,64) Ba
3% de cinzas	T ³ 9,70 _(0,54) Ab	T ⁷ 6,22 _(0,66) Aa
5% de cinzas	T ⁴ 9,09 _(0,33) Ab	T ⁸ 4,53 _(0,23) Aa
Média	9,96	6,26
Referência	8,00	

Legenda: S/cat: painéis com adesivo sem catalisador; C/c: painéis com adesivo com catalisador; sobrescrito: tratamento; referência: EM 13986 (2004); subscrito: coeficiente de variação (%); médias seguidas de mesma letra maiúscula na coluna não diferem estatisticamente entre si para percentual de cinzas; médias seguidas de mesma letra minúscula na mesma linha não diferem estatisticamente entre si para utilização ou não de catalisador. Ambos pelo Teste de Tukey a 95% de probabilidade de acerto.

De acordo com o Dunky (2001), os catalisadores convencionais como o sulfato de amônio consomem formaldeído para criar um ambiente ácido, essencial para a reação de cura da resina. A presença de catalisador adicionado ao adesivo faz com que ocorra uma reação com o formaldeído, formando ácido sulfúrico, água e hexamina, conforme a equação (2):

Equação 2:



O resultado dessa reação, é a redução do pH, conforme Maloney (2009), o que auxilia na aceleração na polimerização da resina (Costa *et al.*, 2012). Essa redução também foi verificada no presente estudo (Tabela 9).

Na tabela 15, ao avaliar apenas os adesivos sem cinzas (T1 e T5), é possível identificar, que a presença do catalisador reduziu a emissão de formaldeído de forma considerável, cerca de 33%. O catalisador em excesso, também pode atuar como eliminador de formaldeído, pois pode consumir formaldeído não reagido após a cura. No entanto, essas ligações são instáveis sob condições ácidas e de calor; a hexamina formada pode se decompor, liberando formaldeído, que também pode reagir lentamente com a água, formando amônia e formaldeído. Ambos os mecanismos podem levar à emissão de formaldeído durante a vida útil do painel (Walker, 1944; Conner, 1996; Pizzi, 1989).

Aizat *et al.* (2019) avaliando as propriedades e a emissão de formaldeído em painéis de partículas de seringueira com a aplicação de catalisadores a base de amônio e alumínio na resina UF, observaram que a adição do catalisador afetou o teor de formaldeído livre; para sulfato de amônio, a emissão foi de 0,25% para 0,22%.

Dorieh *et al.* (2019) que realizaram um estudo com diferentes catalisadores na síntese da UF em painéis de MDF, constataram que com o emprego do sulfato de amônio, a emissão de formaldeído medida pelo *perforator* foi de 7,2 mg/100g de painel, o qual corrobora com o valor encontrado neste estudo.

Conforme ocorreu o aumento da quantidade de cinzas em percentuais de 3% e 5% nos tratamentos contendo catalisador, observou-se que reduziu a emissão do formaldeído de forma significativa. Para a avaliação da emissão de formaldeído mediante a incorporação de aditivos, pode-se destacar os estudos de Kim *et al.* (2006) e Kumar *et al.* (2016), Darmawan (2010) e Najai *et al.* (2017), com carvão ativado, os quais também verificaram a redução da emissão do formaldeído com o aumento percentual do aditivo no adesivo. No segundo estudo mencionado, o carvão ativado foi carregado positivamente com um composto químico de natureza polar, que desencadeou a adsorção do formaldeído. Além disso, considera-se que pode estar ocorrendo ligações de hidrogênio e cura por força de *Van Der Waals*. Devido à presença de numerosos poros minúsculos de carvão absorvem moléculas de formaldeído, permitindo que o carvão atue como um absorvente (Park *et al.*, 2004).

Os tratamentos sem catalisador tiveram a emissão de formaldeído fortemente afetada pelo pH. Hse *et al.* (2008) realizaram estudo avaliando a cura da resina ureia formaldeído nas condições em meio ácido e alcalino. Segundo os resultados obtidos, as emissões de formaldeído também foram significativamente afetadas pelo pH da reação. As emissões de formaldeído para resinas catalisadas por ácido e resinas alcalinas foram de 3.104 ppm e 3.361 ppm respectivamente, o que representa redução de 7,65%, no estudo em questão essa redução foi de 37,14%, devido a presença do catalisador em conjuntos das cinzas de caldeira.

4.4.4 Propriedades tecnológicas X atendimento aos parâmetros de referência

A tabela 16 apresenta de forma simplificada o desempenho dos painéis de todos os tratamentos nas propriedades avaliadas, no que tange aos parâmetros estabelecidos pelas normas de referência. Como pode ser observado, a maioria dos parâmetros foram atendidos pelos painéis em que foi utilizado catalisador, exceto no ensaio de tração perpendicular, que foi afetado pela quantidade de cinzas no adesivo.

Desta forma, reforça-se o uso do catalisador na produção dos painéis, e a possibilidade da emissão de cinzas para reduzir de forma mais acentuada a emissão do formaldeído.

Tabela 6 - Propriedades tecnológicas X parâmetros de referência

Tratamento	D	RC	TU	IE	MOR	MOE	TP	EF
T1 _{0%CZ, C/C}	X	X	X	X	X	X	X	X
T2 _{1%CZ, C/C}	X	X	X	X	X	X	X	X
T3 _{3%CZ, C/C}	X	X	X	X	X	X		X
T4 _{5%CZ, C/C}	X	X	X	X	X	X		X
T5 _{0%CZ, S/C}	X	X	X	X	X	X	X	
T6 _{1%CZ, S/C}	X	X	X	X	X	X	X	
T7 _{3%CZ, S/C}	X	X	X	X	X	X		
T8 _{5%CZ, S/C}	X	X	X	X	X	X		

Legenda: CZ: cinzas; C/C: com catalisador; S/C: sem catalisador; D: densidade; RC: razão de compactação; TU: teor de umidade; IE: inchamento em espessura; MOR: módulo de ruptura a flexão estática; MOE: módulo de elasticidade a flexão estática; tração perpendicular; EF: emissão de formaldeído.

5 CONCLUSÃO

Na caracterização das resinas, como esperado, o emprego do catalisador reduziu o pH de forma significativa que por consequência aumentou a velocidade de reação da resina diminuindo o *gel time*. Além disso, reduziu também o teor de sólidos, viscosidade e densidade por conta da diluição do catalisador em água. A incorporação de cinzas ao adesivo com e sem catalisador promoveu a redução ainda mais acentuada do pH. Em contrapartida, conforme adicionou-se cinzas obteve-se um aumento da viscosidade, *gel time*, teor de sólidos, e a densidade se manteve constante.

Os painéis foram classificados como de média densidade e alta razão de compactação, apresentaram perfil de densidade típico de painéis MDF, independente da aplicação de catalisador e cinzas, com camadas externas mais compactadas, com as diferenças entre as densidades máxima e mínima de aproximadamente 36%.

As espessuras dos painéis de todos os tratamentos foram equivalentes a nominal, enquanto que o teor de umidade foi reduzido com o empregado do catalisador, mas sem influência das cinzas.

A absorção de água e o inchamento em espessura não foram afetadas pelo uso do catalisador, tão pouco pelas cinzas até 3%, atendendo os parâmetros determinados pela norma de referência. Já o emprego de cinzas em 5% proporcionou um aumento da estabilidade dimensional, o qual foi diferente estatisticamente dos demais.

Entre as propriedades mecânicas avaliadas, a resistência e a rigidez a flexão estática não tiveram influência do catalisador. Para MOR observou-se que redução da propriedade com a adição de cinzas, no entanto, atendeu aos parâmetros mínimos da norma; para MOE, não houve influência das cinzas, já para tração, o percentual de cinzas no adesivo de 3% e 5% não atenderam ao pressuposto da norma.

Na emissão do formaldeído, somente os painéis em que foram empregados o catalisador ficaram abaixo de 8mg de formaldeído / 100g de painel determinado pela EN 13986 (2004); a redução ficou mais acentuada com o emprego de 3% e 5% de cinzas.

Sendo assim, de acordo com o exposto, a aplicação de cinzas na quantidade de 3% e 5% com o uso do catalisador se demonstraram bastante efetivos para redução da emissão de formaldeído, podendo ser futuramente uma excelente alternativa como aditivo natural. Através de mais estudos será possível adaptar processo de ciclo de prensagem de

modo a reduzir a influência sobre as propriedades mecânicas de tração perpendicular e rigidez a flexão estática.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões de trabalhos futuros, realizar estudo mais aprofundado sobre as reações químicas que desencadearam adição das cinzas na resina. Além disso, avaliação da emissão do formaldeído ao longo do tempo.

Recomenda-se ainda um estudo sobre o processo de cura das resinas com a introdução da cinza podendo ser necessário efetuar algumas alterações a nível de quantidades de catalisador, temperatura e/ou tempo de prensagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACR.Associação catarinense de empresas florestais. Anuário Estatístico de Base Florestal para o estado de Santa Catarina 2019 (Ano Base 2018). Disponível em:<http://www.acr.org.br/uploads/biblioteca/Anuario_ACR_2019_atualizado.pdf> Acesso em jan. 2021.

Associação Brasileira de Normas técnicas – ABNT (2019). NBR15316-2: Medium density fiberboard Part 2: Requirements and test methods. Rio de Janeiro:ABNT.

ASTM D1582-98 Standard Test Method for Nonvolatile Content of Liquid Phenol, Resorcinol, and Melamine Adhesives, ASTM International, West Conshohocken, PA.

Aizat, A. G.; Paiman, B.; Lee, S. H.; Zaidon, A. (2019). Physico-Mechanical Properties and Formaldehyde Emission of Rubberwood Particleboard Made With UF Resin Admixed With Ammonium and Aluminium-Based Hardeners. *Sci. & Technol.* 27 (1): 473 - 488

Arbex, M. A.; Santos, U. P.; Martins, L. C.; Saldiva, P. H. N.; Pereira (2012). A poluição do ar e o sistema respiratório J. *bras. pneumol.* 38 (5).
DOI:<https://doi.org/10.1590/S1806-37132012000500015>

Athanassiadou, E.; M. Ohlmeyer (2009). Emissions of Formaldehyde and VOC from Wood-based Panels. In COST Action WG3 (E49). *Performance in use and new products of wood-based composites*, pp.219-240, London, Brunel University Press.

Barros Filho, R. M. (2009). *Painéis aglomerado a base de bagaço de cana-de-açúcar e resinas ureia formaldeído e melamina formaldeído*. (Dissertação de Mestrado). Rede Temática em Engenharia de materiais. Ouro Preto SP.

Belini, U. L. *Caracterização tecnológica de painéis de fibras da madeira de eucalipto, Eucalyptus grandis, e de partículas do bagaço do colmo de cana-de-açúcar, Saccharum sp.* (2012). Tese de Doutorado) Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

Belini, U. L.; Tomazello Filho, M; Chagas, M. P. (2009). Densitometria de raios X aplicada na avaliação tecnológica de painéis MDF de eucalipto. *Scientia Forestalis*, v. 37, n. 84, p. 343-350.

Benaduce, C. (1998) *Fabricação de painéis de média densidade (MDF) a partir de fibras de Eucalyptus grandis W. Hill ex Maiden e Pinus caribaea Morelet var. hondurensis Barret e Golfari*. (Dissertação de mestrado) Escola Superior de agricultura “Luis de Queiroz” Universidade de São Paulo - Piracicaba.

Bekhta, P; Sedliačik, J; Saldan, R; Novák, I. (2016). Effect Of Different Hardeners For Ureaformaldehyde Resin On Properties Of Birch Plywood. *Acta Facultatis Xylologiae Zvolen*, 58(2): 65–72.

Boran, S.; Usta, Gümüşkaya, M. E. (2011). Decreasing formaldehyde emission from medium density fiberboard panels produced by adding different amine compounds to urea formaldehyde resin. *International Journal of Adhesion and Adhesives* v.31, nº7, p.674-678. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.06.011>

Bianche, J. J.; Carneiro, A. De C. O. C.; Vital, B. R. V.; Pereira, F. A.; Santos, R. C. Dos; Soratto, D. N. (2012). Propriedades de painéis aglomerados fabricados com partículas de Eucalipto (*Eucalyptus urophylla*), Paricá (*Schizolobium amazonicum*) e Vassoura (*Sida spp.*). *Cerne*, Lavras, v. 18, n. 4, p. 623-630.
DOI:<https://doi.org/10.1590/S0104-77602012000400012>

Campos, C. I. & Lahr, F. A. R. (2004). Estudo Comparativo dos Resultados de Ensaio de Tração Perpendicular para MDF Produzido em Laboratório com Fibras de Pinus e de Eucalipto Utilizando Ureia-Formaldeído. *Matéria*, v. 09, n. 01, p. 32-42.

Cao, L., Yu, Ikm, Cho, Dw, Wang, D., Tsang, Dcw, Zhang, S., Ding S., Wang, L., Ok, Ys (2019). Microwave-assisted low-temperature hydrothermal treatment of red seaweed (*Gracilaria lemaneiformis*) for production of levulinic acid and algae hydrochar. *Bioresour. Technol.* v273, p.251-258.

Carneiro, A.C.O. Et Al 2004. Propriedades de chapas de flocos fabricadas com adesivo ureia-formaldeído e de taninos da casca de *Eucaliptos grandis* W. Hill e Maridem ou de Eucaliptos pellita F.Muell. *Revista Árvore*, Viçosa-MG, v. 28, n. 5, p. 715-724.

Carvalho, L.H., Magalhães, F. D., Ferra, J. M.(2012). Formaldehyde Emissions from Wood-based Panels -Testing Methods and Industrial Perspectives. In Formaldehyde: Chemistry, Applications and Role in Polymerization, Chan Bao Cheng and Feng Hu Ln (eds.), Hauppauge, N Y: *Nova Science Publishers*.

Carvalho, L.H., Magalhães, F. D., Ferra, J. M. (2012). Formaldehyde Emissions from Wood-based Panels -Testing Methods and Industrial Perspectives. In Formaldehyde: Chemistry, Applications and Role in Polymerization, Chan Bao Cheng and Feng Hu Ln (eds.), Hauppauge, N Y: *Nova Science Publishers*

Carvalho, A. G.; Zanuncio, A. J. V.; Mendes, R. F.; Mori, F. A.; Silva, M. G.; Mendes, L. M. (2014). Adesivos tânicos de *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville na produção de painéis aglomerados. *Revista Árvore*, Viçosa, v.38, n.1, p.195-202.

CHI, D. (2014). Study on Emission Law of Formaldehyde from Wood-based Panels, Central South University, Changsha, China,

CETESB. Formaldeído. Disponível em:<<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Formaldeido.pdf>>Acesso jun. 2021

Coelho, M. C. S. D. M. (2009). O formaldeído em ambiente laboral: determinação do ácido fórmico em urina de trabalhadores de uma fabrica produtora de formaldeído. 142p. (Dissertação de Mestrado) Universidade do Porto, Portugal,

Colantoni, A.; Evic, N., Lord, R., Retschitzegger S. ; Proto, A.R., F. Gallucci , D. Monarca (2016). Characterization of biochars produced from pyrolysis of pelletized agricultural residues. *Renovar. Sustentar. Rev. Energia*, 64, pp. 187 – 194.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.003>

Comité Européen de Normalisation- CEN. (1992). EN 120: Wood-based panels – Determination of formaldehyde content. Extraction method called the perforator method Brussels: CEN

Conner, A.H. (1996). Urea-Formaldehyde Adhesive Resins J.C. Salamone (Ed.), *Polimeric Materials Encyclopedia*, CRC Press pp. 8496-8501.

Costa, N. A, Pereira, J., Ferra, J. et al. (2013). Scavengers for achieving formaldehyde emission of wood based panels. *Wood Sci Technol* 47, 1261–1272.

Costa, N.; Pereira. J.; Martins, J.; Ferra, J.; Cruz, P.; Magalhães, F.; Mendes, A.; Carvalho, L (2012). Alternative to latent catalysts for curing UF resins used in the production of low formaldehyde emission wood-based panels. *Jornal Internacional de Adesão e Adesivos*, Porto, v. 33, p.56-60.

Creamer, A.E.; Gao, B.; Zimmerman, A.; Harris W. (2018). Biomass-facilitated production of activated magnesium oxide nanoparticles with extraordinary CO₂ capture capacity. *Chemical Engineering Journal*, p.81-88.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.035>

Coutinho, N. C.; Vieira C. M. F. (2016). Caracterização e incorporação de cinza de resíduo sólido urbano em cerâmica vermelha. *Cerâmica* 62 (363).

DOI:<https://doi.org/10.1590/0366-69132016623631985>

Dacosta, L. P. E.; Haselein, C. R.; Santini, E. J.; Schneider, P. R.; Calegari, L. set.(2005). Qualidade das chapas de partículas aglomeradas fabricadas com resíduos do processamento mecânico da madeira de *Pinus elliottii* Engelm. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 15, n. 3/4, p. 311-322.

Darmawan, S.; Sofyan, K; Pari, G; Sugiyanto, K. (2010). Effect Of Activated Charcoal Addition on Formaldehyde Emission of Medium Density Fiberboard. *Indonesian Journal of Forestry Research*, v. seven, no. 2, p. 100 – 111.

Del Menezzi, C.H.S. *Estabilização dimensional por meio do tratamento térmico e seus efeitos sobre as propriedades de painéis de partículas orientadas (OSB)*. (2004) (Tese de Doutorado) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

Dorieh, A.; Mahmoodi, N.O.; Mamaghani, M.; Oizzi, A.; Zeydi, M.M.; Molesmi, A (2019). New insight into the use of latent catalysts for the synthesis of urea formaldehyde adhesives and the mechanical properties of medium density fiberboards bonded with them. *European Polymer Journal*, v. 112, p.195-205.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.002>

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

Dunky. M. (1998). Resinas adesivas de uréia-formaldeído (UF) para madeira *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 18, pp. 95 – 107.

Emerson, D. W. V. *Métodos de análise de formaldeído e otimização da Reação de Hantzsch*. (2010). (Trabalho de Conclusão) Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

Eugênio, R. A. P. Painéis De Medium Density Fiberboard Produzidos Com Adesivo Alternativo. (2016). (Disertação de mestrado) Faculdade De Engenharia De Bauru, Baurú, SP.

Fan, B. D; Chang, M; Li, J. Z. ; Xia, B. H. ; Sang, Z. T. (2011). Cure properties and adhesive performances of cure-accelerated phenol-urea-formaldehyde resins. *European Journal of Wood and Wood Products*, v 69, pages 213–220.

Ferreira, J. C. Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina Kraft e celulose nanocristalizada. (2017). (Tese de Doutorado), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, RS.

Ferreira, J. L. Influência das variáveis de processo nas propriedades tecnológicas de painéis de fibras de média densidade (mdf). (2020). Dissertação (mestrado) - Universidade Estual de Santa Catarina, Lages SC.

Ferreira, E. S. *Propriedades físico-mecânicas de painéis de fibras de média densidade (MDF) produzidos com resinas convencionais e modificadas com tanino de Acácia Negra*. (2010). (Tese de doutorado) Univesidade Federal do Paraná, Curitiba, PR

Feitosa B. C. REVISTA DA MADEIRA EDº114 2008. Aproveitamento dos resíduos de madeira no Pará.Disponível em: <http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=1274&subject=R> Acesso em:07/06/2021 Acesso 12 de jul de 2021

Ferra, J.M. (2010). *Optimization of Urea-Formaldehyde Resins for the Manufacture of Wood-Based Panels*. Ph.D. Thesis, University of Porto, Portugal.

França, M. C. Produção de painéis aglomerados de fibras oversize de uma indústria de mdf. (2015). (Dissertação de mestrado) Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages, SC.

FRA-Global Forest Resources Assessment, da FAO (2020). Evolução dos recursos florestais mundiais. Disponível em: <<http://www.fao.org/forest-resources-assessment/2020/en/>>Acesso em 13 out. 2020

Freitas, A., Lenz, D. M. (2019). Produção de painéis de madeira com resíduos de MDF e MDP da indústria moveleira e resina à base de tanino de Acácia Negra. *Engevista*, v.21, n.1, p.141-153.

Frihart, C.R, Wescott, J.M.; Birkeland, M.J. E Gonner, K.M. (2010). Formaldehyde emissions from ULEF- and NAF-bonded commercial hardwood plywood as influenced by temperature and relative humidity,” in Proceedings of the International Convention of

Society of Wood Science and Technology and United Nations Economic Commission for Europe-Timber Committee , p. 1-13.

Frihart, C.R.; Wescott, J.M., Chaffee, T.L.; Gonner, K. M. Formaldehyde emissions from urea-formaldehyde– and no-added-formaldehyde–bonded particleboard as influenced by temperature and relative humidity (2012). *Forest Products Journal*, v. 62, n. 7-8, pp. 551–558.

Gao, Z., Wang X. M., Liu, H. W. Y. (2008). Curing characteristics of ureaformaldehyde resin in the presence of various amounts of wood extracts and catalysts. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 107, p. 1555–1562.

DOI:<https://doi-org.ez74.periodicos.capes.gov.br/10.1002/app.27205>

Gaspar J. M. B. (2006). Estudo da cura e do comportamento reológico de sistemas poliméricos altamente reforçados em estereolitografia. (Dissertação de mestrado) Universidade Universidade do Minho.

Garrett, M.H., Hooper, M., Hooper, B. (2015). Aumento do risco de alergia em crianças devido à exposição ao formaldeído nas residências. *Allergy*, nº 54, pp. 330 – 337.

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

Gonçalves, C.; Pereira, J. , Paiva, ; Ferra, J. M. , Martins, J. , Magalhães, F. D. , Barros-Timmons, Carvalho, A. L. (2020) .A study of the influence of press parameters on particleboards performance. *European Journal of Wood and Wood Products*, v.78, p. 333–341.

Gonçalves, F. G.; Lelis, R. C. C.; Oliveira, J. T. S.(2009). Influência da composição da resina tanino-uréia-formaldeído nas propriedades físicas e mecânicas de chapas aglomeradas. *Rev. Árvore* 32 (4).

Gonçalves, T. A. P. Avaliação das propriedades do biocarvão de *Pinus* sp produzido em alta taxa de aquecimento em termoelétrica. Relatório técnico (bolsa de pós-doutorado engenharia Florestal Processo 88882.317712/2019-01) Universidade do Estado de Santa Catarina.,29 p. 2019.

Gorski, L. Painéis de partículas orientadas (OSB) da madeira de *Pinus* spp. e *Eucalyptus benthamii*. (2014). (Dissertação de Mestrado) Universidade do Estado de Santa Catarina, Lages,SC.

Grubert, W. Utilização de feixes de fibras de *pinus spp.* e partículas de polietileno de baixa densidade (pebd) para produção de painéis aglomerado. 2014.(Trabalho de conclusão de curso) Universidade Federal de Santa Catarina, Lages, SC.

Gu, J.; Wei, S.; Zhu, L. B. (2004). Study on Curing Agents Systems of Urea-Formaldehyde Resin. China Adhesives, 13, 4-8.

Haselein, C. R.; Calegari, L.; Barros, M. V.; Hack, C.; Hillig,E.; Pauleski, D. T.; Pozzera, F. (2002).Resistência mecânica e à umidade de painéis aglomerados com partículas de madeira de diferentes dimensões.*Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 12, n. 2, p. 127-134.

Hillig, E. (2000). Qualidade de chapas aglomeradas estruturais, fabricadas com madeiras de pinus, eucalipto e acácia negra, puras ou misturadas, coladas com tanino-formaldeído. (Dissertação de mestrado) Universidade Federal de Santa Maria Santa Maria, RS.

Hillig, E; Haselein, C. R; Santini, E.J. (2002).Propriedades mecânicas de chapas aglomeradas estruturais fabricadas com madeira de *Pinus*, *Eucalyptus* e *Acácia Negra*,*Ciência Florestal*, v.12, n.1,p.59-70,.

Hse, C. Y.; Fu, F.; Pan, H. (2008). Melamine-modified urea formaldehyde resin for bonding particleboards. *Forest Products Journal* v. 58, n.4

IBÁ.Industria Brasileira de Árvores 2020. Relatório anual 2020. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf>>Acesso em 13 out. 2020.

IBÁ.Industria Brasileira De Árvores anul 2019. Disponível em:<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf> Acesso em 16 de ago. de 2019.

Iarc.2006. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert Butoxy-2-propanol (88). *Lyon: International Agency for Research on Cancer.*

INDUKERN. Ficha de informações de produtos químicos. Formol, 2008. Disponível em: <www.indukern.com.br>. Acesso em novembro de 2020.

Instituto Nacional De Metrologia (INMETRO). Qualidade do Ar em Estabelecimentos de Uso Público e Coletivo.Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/qualidadedoAr>>. Acesso em: 13 set. 2020.

Irle, M., Barbu, M.C. (2010). Wood Based Panel Technology. In Wood Based Panels: An Introduction for Specialists.Thoemen, H., Irle, M., Sernek, and M. (eds.), London: Brunel University Press.

Iwakiri, S.; Andrade, A. S.; Cardoso Jr, A. A.; Chipanski, E. R.; Prata, J. G.; Adriazola, M. K. O. (2005). Produção de painéis aglomerados de alta densificação com uso de resina melamina-ureia-formaldeído. *Cerne*, Lavras, v. 11, n. 04, p. 323-328.

Iwakiri, S.; Vianez, B.F.; Weber, C.; Trianoski, R.; Almeida, V.C. Avaliação das propriedades de painéis aglomerados produzidos com resíduos de serrarias de nove espécies de madeiras tropicais da Amazônia. *Acta. Amazônica*. vol. 42(1) 2012: p. 59 – 64.

Kim, E. M., Lee, H. Y.; Lee, E. H. (2013). A exposição ao formaldeído prejudica a função e a diferenciação das células NK Toxicol. Lett. 223, pp. 154 – 161.

Kim, S. (2009). The reduction of indoor air pollutant from wood-based composite by adding pozzolan for building materials. *Construction and Building Materials*, v.23, nº9; 2319-2323.<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.11.008>

Kim, S., Kim, J. A., Kim, H.. J. H. (2006). The effects of edge sealing treatment applied to wood-based composites on formaldehyde emission by desiccator test method. *Polymer Testing*, vol. 25, nº. 7, pp. 904–911.
DOI:<https://doi-org.ez74.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.polymertesting.2006.05.010>

Kim, S.; Lee, Y.-K.; Kim, H.-J.; Lee, H. H. (2003). Physico-mechanical properties of particleboards bonded with pine and wattle tannin-based adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v.17, n14, p.1863–1875.
DOI: 10.1163/156856103770572025

Kollmann, F.; Kenzi, P.; Stamm, A. (1975) Principles of wood science and technology II. Wood based materials, 703p. New York, USA.

Kollmann, F.P.; Kuenzi, E W; STAMM, J. (1975). Principles of wood science and technology wood based material. New York: Springer – Verlag.

Kowaluk, G., Zajac, M., Czubak, E., Auriga, R. (2016). Propriedades físicas e mecânicas de painéis de aglomerado fabricados com carvão vegetal como aditivos. *IForest - Biogeosciences and Forestry*, V 10, nº 1, p. 70-74.
DOI:<https://doi.org/10.3832/ifor1963-009>

Kumar, A.; Gupta, A.; Sharma, K. V.; Nasir, Mohammed, Khan, T. A. (2013). Influence of activated charcoal as filler on the properties of wood composites. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v.46, p. 34-39.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.05.017>

Iwakiri, S. (2005). Painéis de madeira reconstituída. Curitiba: Fupef., 247 p.

Laurefenberg, T. L. (1986). Using radiation to measure density gradients in reconstituted wood products. *Forest Products Journal*, v.36, n.2, p. 59-62.

Lessmann, V. E. (2008). Estudo da Reação de Cura de Resinas Uréia-Formol por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear. Dissertação (Mestrado). 2008 - Faculdade de Química – Universidade Federal do Paraná. Curitiba

Letterman, R. D. (1999) Water quality and treatment: hand book of community water supplies. 5ªEd. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, v.1.

Lorenzini, S. *Efeitos adversos da exposição ao formaldeído em cabelereiros*. 2012. (Tese de Doutorado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

Li, B. Wang. (2011). Application of linear regression in formaldehyde emission determination in wood-based panels, *China Wood-Based Panel*, vol. 5, pp. 23–25.

Lin, C.C.; Yu, K.P.; Zhao, P.; Lee, G. Whei-May. (2009). Evaluation of impact factors on VOC emissions and concentrations from wooden flooring based on chamber tests. *Building and Environment*, v. 44, n. 3, p. 525-533.

Luckman, S. S. Influência da incorporação de lignina kraft à resina ureiaformaldeído nas propriedades tecnológicas de painéis aglomerados convencionais (2019). (Dissertação de mestrado) - Universidade Estadual de Santa Catarina, Lages, SC.

Maloney, T.M. (1993). Modern particleboard & dry-process fiberboard manufacturing. Updated edition covers composite wood products. Miller Freeman, San Francisco.

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

Marutzy, R.; Flentge, A.Boehme, C. (1992).Dependence of formaldehyde emission of MDF on the density profile.*Holz als Roh und Werkstoff*, v50, n.6, p.239-240;

Mattos, R. L. G. Gonçalves, R. M. Chagas, F. B. (2008). Painéis de Madeira no Brasil: panorama e perspectiva. BNDES setorial, Rio de Janeiro, n. 27, p. 121-156.

Mendes, R. F. (2008). Influência da densidade do painel e da composição em camadas nas propriedades físico-mecânicas de painéis osb de clones de *Eucalyptus spp.* *Cerne*, Lavras, v. 14, n. 4, p. 379-385.

Mendes, L. M.; Albuquerqu, C. E. C.; Iwakiri, S.A indústria brasileira de painéis de madeira.*Remade*, 2003

Mendonça, L. L. Produção de painéis de madeira com clones de *Eucalyptus urophylla*: estudo de caso para uso de indústria de móveis e construção civil.(2008). Dissertação de mestrado) Universidade Federal de Ouro Preto, SP.

Moslemi, A. A. (1974). Particleboard: technology. London: Southern Illinois Univerity, v. 2, 245 p.

Morais, W.W.C. Propriedades físico-mecânicas de chapas aglomeradas produzidas com bambu, pinus e eucalipto. (2011). (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

Moreira, J. M. M. A. P.; Oliveira, E. B.(2015). Importância do setor florestal brasileiro com ênfase nas plantações florestais comerciais. Comunicado Técnico Embrapa.Colombo, PR:Embrapa.

Muranaka, C. T. (2010). Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) (Tese de doutorado) Univesidade de São Paulo, São Paulo.

MYERS, E. G. (1984). How mole ratio of UF resin effects formaldehyde emission and other properties: A literature critique. *Forest products journal*, v34 n°5.

Oliveira, A. C. C. Vital, B. R.; Pimenta, A. S. R. Lucia, M. D. (2004). Propriedades de chapas de flocos fabricadas com adesivo ureia-formaldeído e de taninos da casaca de Eucaliptos grandis W. Hill e Maridem ou de Eucaliptos pellita F.Muell. *Revista Árvore*, v. 28, n. 5, p. 715-724,

Parthasarathy, S.; Maddalena, R.L; Russell, M.L.; Apte, M.G. (2011). Effect of temperature and humidity on formaldehyde emissions in temporary housing units. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, v. 61, n. 6, p. 689–695.

Parthasarathy, S.; Maddalena, R.L; Russell, M.L.; Apte, M.G. (2011). Effect of temperature and humidity on formaldehyde emissions in temporary housing units. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, v. 61, n. 6, p. 689–695.

Palansooriya, K N , Yang, Y., Tsang, Y.F. , Sarkar, B. , Hou, D. , Cao, X, Meers, E. , Rinklebe, J., Kim, K.-H., Ok, Y.S. (2019). Occurrence of contaminants in drinking water sources and the potential of coal ash to improve water quality: a review: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, pp. 1 – 63.

Park SB, Kim SW, Park JY(2004). Anais da primeira conferência da sociedade coreana para o ambiente interno. Sessão C; p. 154.

Park, B. D., Kang, E. C., Park, J.Y. (2008). Thermal Curing Behavior of Modified Urea-Formaldehyde Resin Adhesives with Two Formaldehyde Scavengers and Their Influence on Adhesion Performance. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 110, 1573–1580

Pereira, G. F.. Comparação das propriedades físicas de painéis de madeira aglomerada de Pinus patula e Pinus sp. de origem industrial. (2014). (Trabalho de conclusão de curso) Universidade Federal de Santa Catarina. Curitibanos, SC.

Pereira, E. A.; Cardoso, A. A.; Dasgupta, P. K. (2001). Gota suspensa para avaliação de aldeído total no ar interno e externo do ambiente. *Química Nova*. v. 24, n. 4, p 443-448.

Pereira, C. J. F. (2015). *Aditivos naturais para redução de emissões de formaldeído de resinas ureia-formaldeído*. (Dissertação de Mestrado) Universidade Do Porto Em Engenharia Química, Portugal.

Pizzi, A. (1994). *Advanced Wood Adhesives Technology*. New York: Marcel Dekker Inc. ISBN 0.8247-9266-1.

Poblete, H. W., Pinto, A(1993). Avances sobre el efecto del catalizador en el fraguado de ureaformaldehído en tableros de tepa. *Bosque* 14(1): 55-61.

Protásio, T. P.; Guimarães Júnior, J. B.; Mendes, R. F.; Mendes, L. M.; Guimarães, B. M. R. (2012). Correlações entre as Propriedades Físicas e Mecânicas de Painéis Aglomerados de Diferentes Espécies de *Eucalyptus*. *Floresta e Ambiente*, v.19, n.(2), p. 123-132,. <http://dx.doi.org/10.4322/floram.2012.014>

Resmi, V. C.; Narayanankutty, S. K. (2017). Effect of charcoal on formaldehyde emission, mechanical, thermal and dynamic properties of resol resin. *International Journal of Plastics Technology*, volume 21, pages55–69.
DOI: 10.1007 / s12588-016-9169-9

RESOLUÇÃO CONAMA nº 313, de 29 de outubro de 2002 Publicada no DOU no 226, de 22 de novembro de 2002, Seção 1, páginas 85-91

Rezaee, F. Georas, S. N. Breaking Barriers.(2013). New Insights into Airway Epithelial Barrier Function in Health and Disease. *American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology*, v.50, nº 5.
DOI: <https://doi.org/10.1165/rcmb.2013-0541RT>

Ribeiro, V. C. N. Caracterização anatômica da matéria- prima e avaliação das propriedades tecnológicas de painéis MDF de madeira de *Schizolobium amazonicum* Huber ex Ducke e de resíduos de espécies da Amazônia (2015).(Dissertação de Mestrado) Universidade de São Paulo Escola Superior de agricultura “ Luiz de Queiroz”, Piracicaba,SP.

Salthammer, T., Mentese, S., Marutzky, R. (2010).Formaldehyde in the Indoor Environment. *Chemical Reviews*,110 (4):2536-2572.

Sanches, F.L. Qualidade de painéis aglomerados produzidos com mistura de madeira de quatro espécies florestais. (2012).(Dissertação de Mestrado) Universidade Estadual do Centro-Oeste, Irati,PR.

Saldanha, L. K.; Iwakiri, S. (2009). Influência Da Densidade E Do Tipo De Resina Nas Propriedades Tecnológicas De Painéis Osb De *Pinus Taeda*. *Floresta*, Curitiba, PR, v. 39, n. 3, p. 571-576.

DOI: <http://dx.doi.org/10.5380/rf.v39i3.15356>

Salem, M. Z.; Böhm, M., Srba J.; Beránková, J. (2012).Evaluation of formaldehyde emission from different types of wood-based panels and flooring materials using different standard test methods. *Building and Environment*, v. 49, pg 86-96.

Sanquetta, C. R., Santana, G. M., Sanquetta, M. N. , Oliveira, T. W. G., Corte, A. P. D.(2020). Produção, importação, exportação e consumo aparente de painéis de madeira no brasil entre 1961 e 2016.*BIOFIX Scientific Journal*, v.5 n. 1 p. 44-49.

Sékula, C. R. (2012). Projeto para Autorização da Utilização Agrícola de Resíduos Sólidos. Projeto de utilização de resíduos. Guarapuava, PR.

Sofiatti, V.; Lima, R. L. S.; Goldfarb, M.; Beltrão, N. E. M. (2007). Cinza de madeira e lodo de esgoto como fonte de nutrientes para o crescimento do algodoeiro. *Revista De Biologia E Ciências Da Terra*, v.7, nº 1.

Suchsland, O., Woodson, G. E. (1987). Fiberboard manufacturing practices in the United States, USDA Forest Service, and Agriculture Handbook.

Surdi, P. G.; Bortoletto, G. J.; Castro, V. R.; Mendes, R. F.; Almeida, N. F.; Filho, M. T. (2014).Relação entre perfil de densidade e ligação interna de painéis OSB de *Pinus spp.* *Floresta e Ambiente*, Rio de Janeiro, v. 21, n. 3, p. 349-357.

DOI:<https://doi.org/10.1590/2179-8087.063413>

Tan, X. F.; Liu, S. B.; Liu, Y. G.; Gu, Y. L.; Zeng, G. M.; Hu, X. J.; Wang, X.; Liu, S.; Jiang, L. H. (2017).Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: multiple applications in environmental protection and energy storage. **Bioresource technology**, v. 227, p. 359-372.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.083>

Tong, Y.; Mcnamara Pj, Mayer, Bk (2019 Adsorption of organic micropollutants onto biochar: a review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium. *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, 5, pp. 821 – 838.

Trianoski, R. Avaliação do potencial de espécies florestais alternativas, de rápido crescimento, para produção de painéis de madeira aglomerada. (2010). (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

Trianoski, R., Iwakiri, S., Matos, J. L. M. (2013). Use of *Cryptomeria japonica* wood for the production of particleboard.*Sci. For.*, Piracicaba, v. 41, n. 97, p. 057-064.

Vasconcellos, C.B., Leal, C.L.D., França, M.P., Castro, P.F. (2004). Aproveitamento da Cinza de Caldeira na Construção Civil. *Vértices – Publicação Técnico-científica do CEFET Campos*, v. 6, nº1.

Veronez, L., Aparecida, D.; Prisco, F. E. L.; Fraga, R.; Freitas, R. S.; Petersen, M. L.; P. S., Ricardo, J. Potencial de risco para a saúde de docentes, pesquisadores e técnicos de anatomia expostos ao formaldeído. *Interfacehs, Revista de Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade*, v. 5, n. 2, p. 1-14, 2006.

Vick, C. B. (1999). Adhesive bonding of wood materials. In: Forest Products Laboratory Fpl-Gtr, G. T. R. Wood Handbook: Wood as an engineering material. *Madison: Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory*, Cap. charter 9, p. 199-222., p. 113.

Wang, S.; Li, H.; Wu, M. (2021). Advances in metal/ cinzas de carvão catalysts for biomass hydro upgrading: A review. *Journal of cleaner Production*, v.303.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126825>

Wang, J; Shen J (2011). Impact of hot-pressing parameters and climate condition on total volatile organic compounds and formaldehyde emissions from particleboard. *Journal of Northeast Forestry University*, v. 39, n. 7, p. 71-73,

Weber, C. Estudo sobre a viabilidade de uso de resíduos de compensados, MDF e MDP para produção de painéis aglomerados. 2011. (Dissertação de Mestrado) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

Werlang, E. B.; Schneider, R. C. S.; Rodriguez, A. L.; Niedersberg, C. (2013). Produção De Carvão Ativado A Partir De Resíduos Vegetais. *Revista Jovens Pesquisadores*, Santa Cruz do Sul, v. 3, n. 1, p. 156-167

Wittmann, A. L. Proposta para Tratamento e Destinação dos Resíduos Sólidos Orgânicos do Grupo Santa Maria. (2010). (Trabalho de Conclusão do Curso) Universidade Federal do Paraná - UFPR. Curitiba, PR.

Wu, Q. (1999). Application of Nelson's sorption isotherm to wood composites and overlays. *Wood and Fiber Science*, v.28, n.2, p.227-239.

Winistorfer, P. M. et al. (1993). Measuring The Density Profile During Pressing: The Method, The Equipment, And The Results. In: International Particleboard/Composite materials Symposium, Twenty- Seventh.

Wolkoff, P.; Nielsen, G. D. (2010). Non-cancer effects of formaldehyde and relevance for setting an indoor air guideline. *Environment International*, v36, n° 7, Pages 788-799.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.05.012>

Wong, E.-D.; Zhang, M.; Wang, Q.; Kawai, S. (1999). Formation of the density profile and its effects on the properties of particleboard. *Wood Science and Technology*, v. 33, n. 4, p. 327–340.
DOI:<https://doi-org.ez74.periodicos.capes.gov.br/10.1007/s002260050119>

Xiong, X.; Yu, Ikm; Tsang, D. C. W.; Bolan, N. S., Ok, Y. S. I K, Igalavithana, A. D.; Kirkham, M.B.; Kim; K.H. K.; Vikrant (2019). Value-added chemicals from food supply chain wastes: State-of-the-art review and future prospects. *Chem. Eng. J.* 375.<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121983>

Xing, C. , Zhang S. Y. , Deng, J., Wang, S. (2007).Urea formaldehyde resin gel time as affected by the pH value, solid content, and catalyst. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 1566–1569.
DOI:<https://doi.org/10.1002/app.25343>

Xiang, W., Zhang, X., Chen, J., Zou, W., He, F., Hu, X., Daniel, C.W.; Sik, T. Y.g, Bin Gao, 2020. Biochar technology in wastewater treatment: A critical review, *Chemosphere*, v.252.
DOI:<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126539>

Yang, X.; Igalavithana, A. D. , Se Oh , H. Nam , M. Zhang , Ch Wang , Ee Kwon , Dcw Tsang , Ys Ok (2018).Caracterização do cinzas de carvão bioenergético e sua utilização para imobilização de metal/metaloide em solo contaminado. *Sci. Total Environ.* , 640-641 pp. 704 – 713.

Younesi-Kordkheili, H., Pizzi, A., Niyatzade, G. (2015).Reduction of Formaldehyde Emission fromParticleboard by Phenolated Kraft Lignin. *The Journal of Adhesion*, 92:485–497.

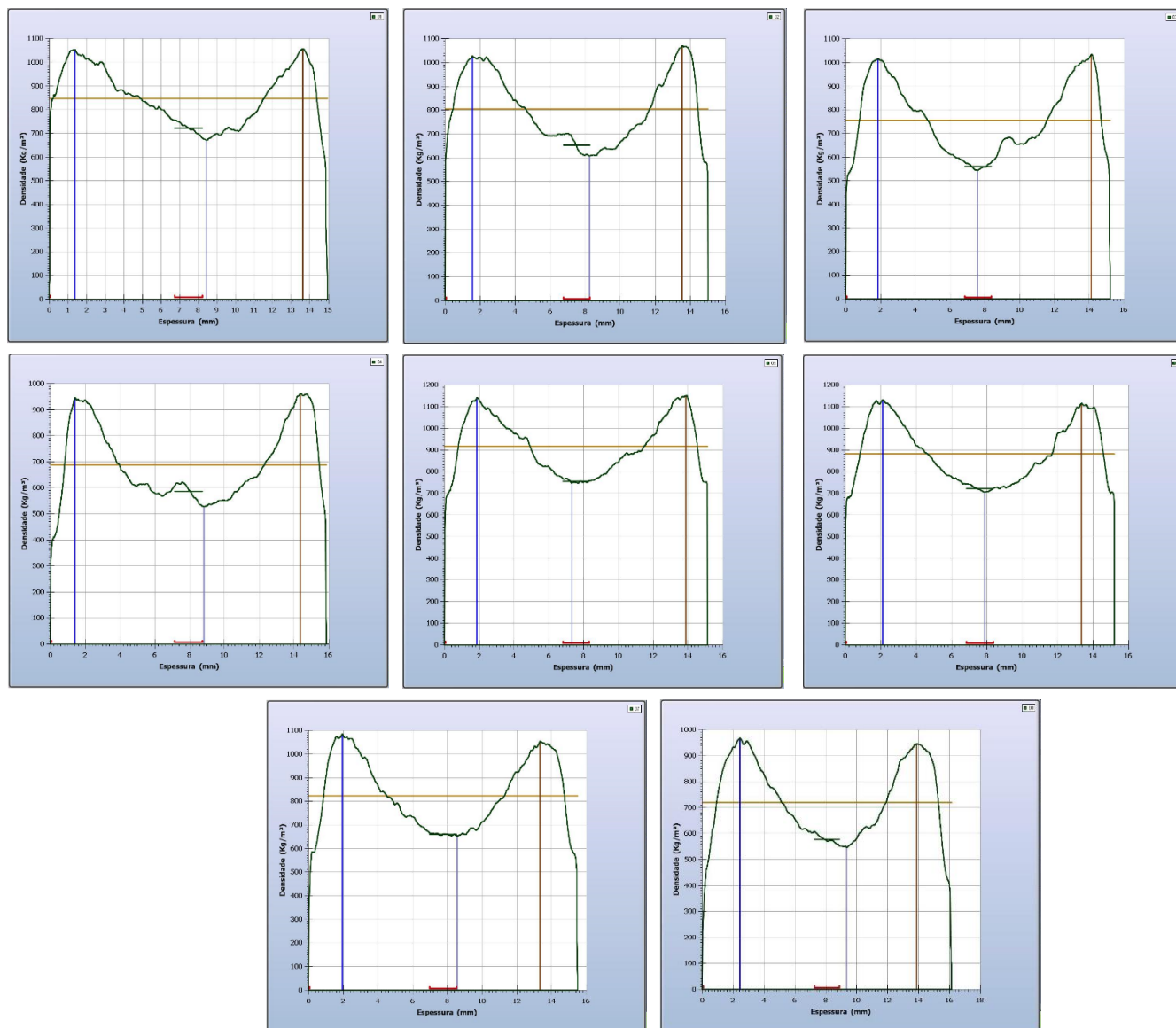
Yoo, J.C.; Beiyuan, J.; Wang, L.; Dcw, T.; Baek, K. Bolan, N.S.; Ok, Y.S. Li, X.D. (2018). A combination of ferric nitrate/EDDS-enhanced washing and sludge-derived biochar stabilization of metal-contaminated soils. *Science of The Total Environment.*, v.616-617;p. 572-582.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.310>

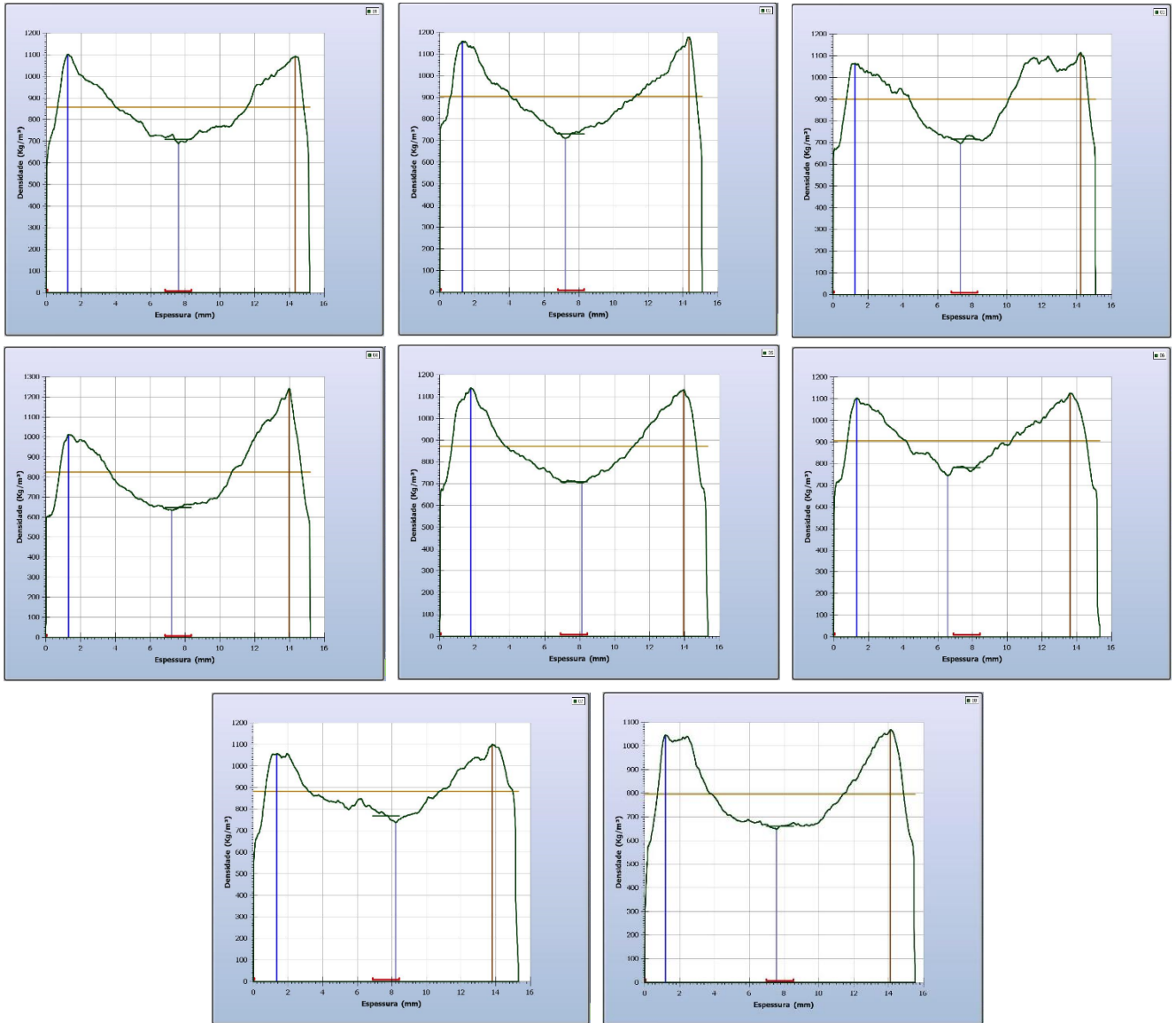
Yue, X., Ma, N. L., Sonne, C., Guan, R., Lam, S. S., Le. Q. V., Yang, X. C., Gu, Y., H., Rinklebe, J., Peng, W. (2021).Mitigation of indoor air pollution: A review of recent advances in adsorption materials and catalytic oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, v. 405.

ANEXO A – Perfil de densidade

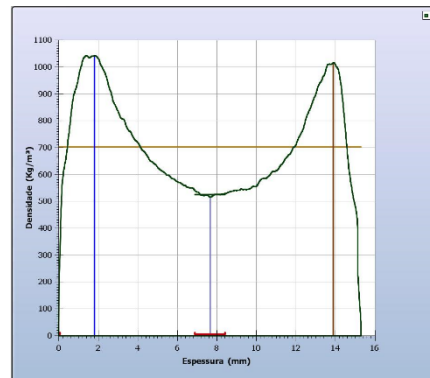
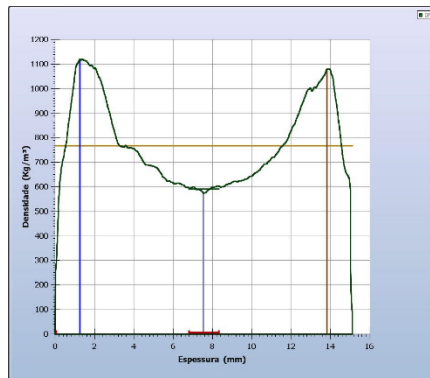
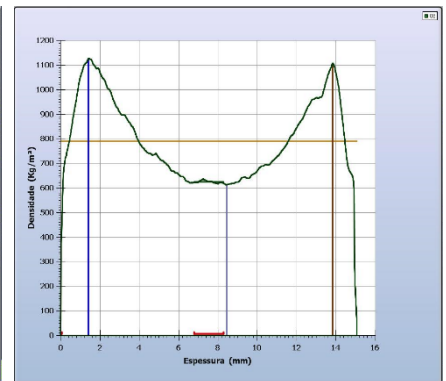
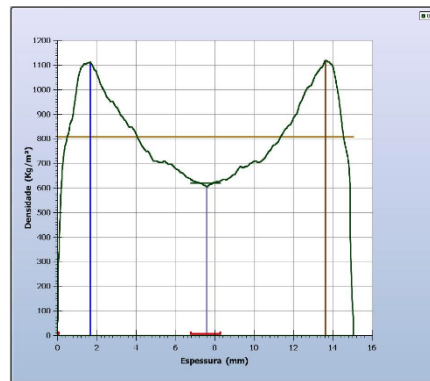
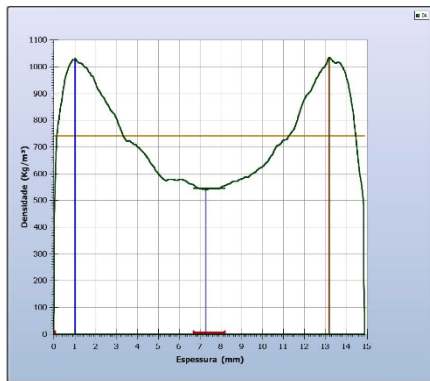
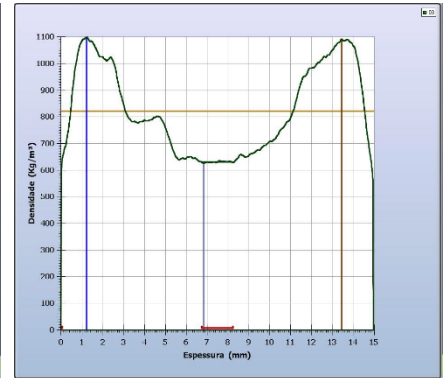
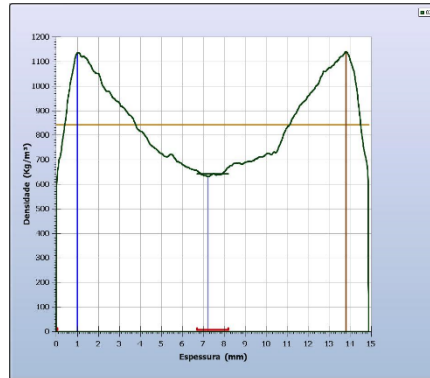
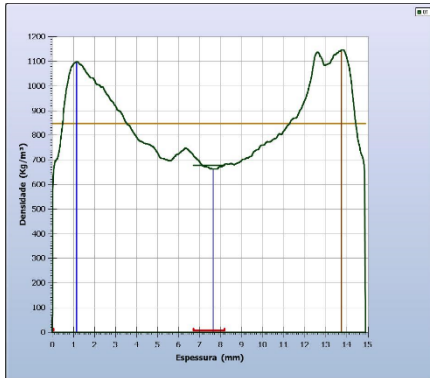
T1 (Testemunha com catalisador e 0% de cinzas)



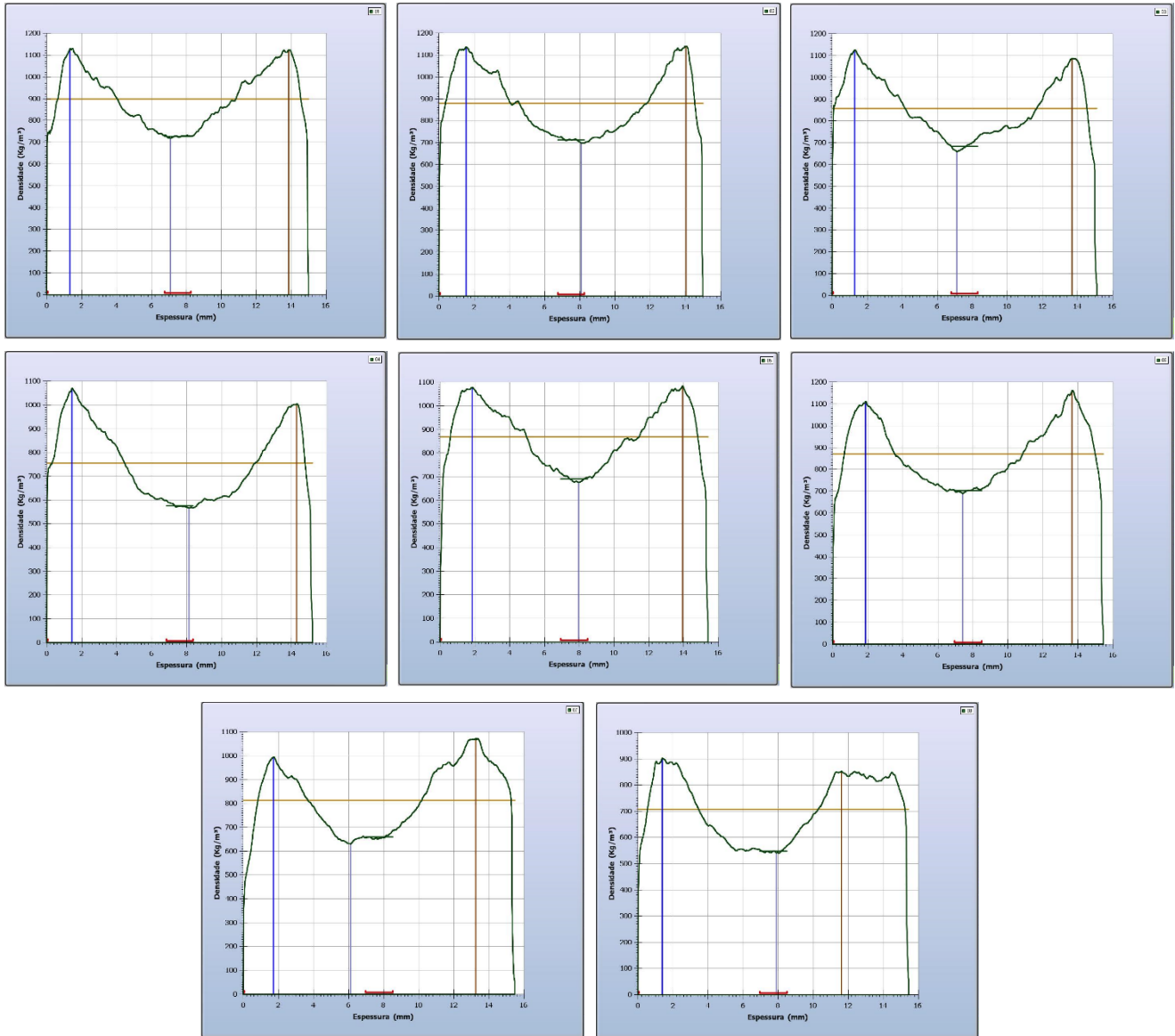
T2 (Com catalisador +1% de cinzas)



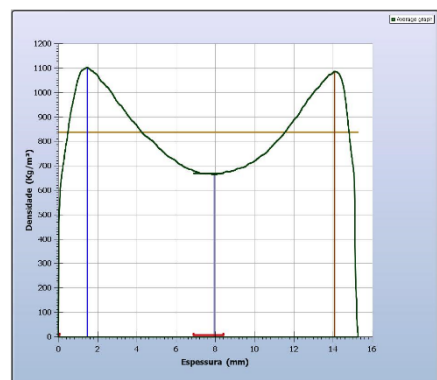
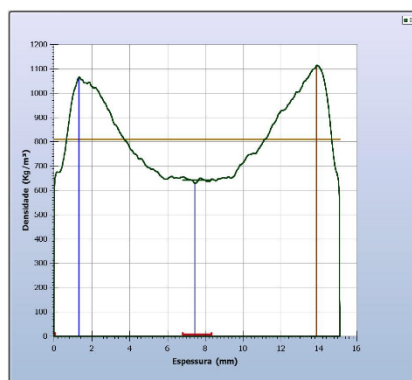
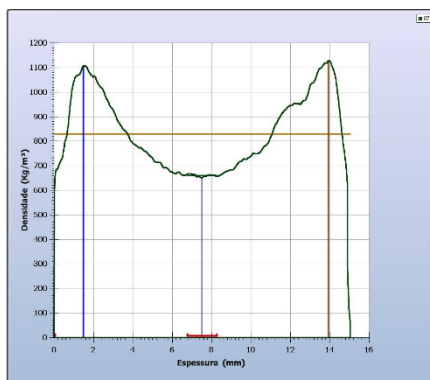
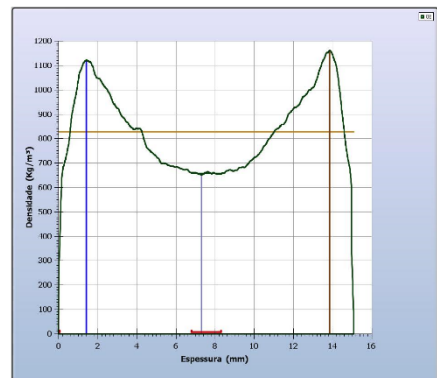
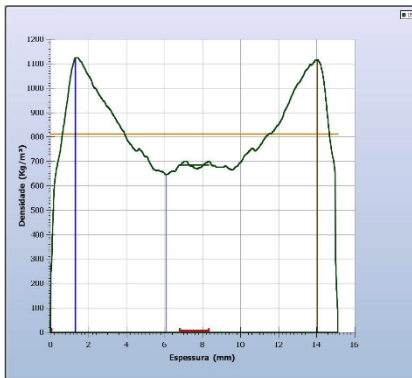
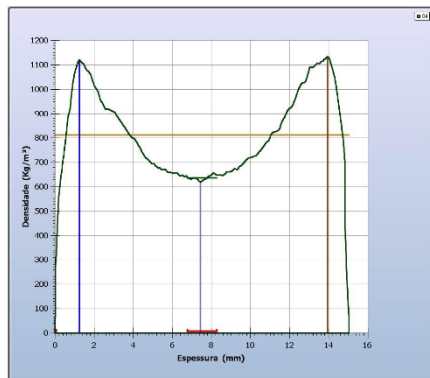
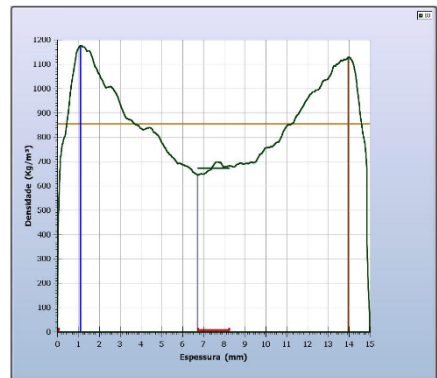
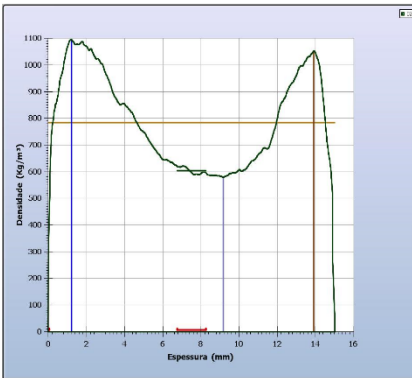
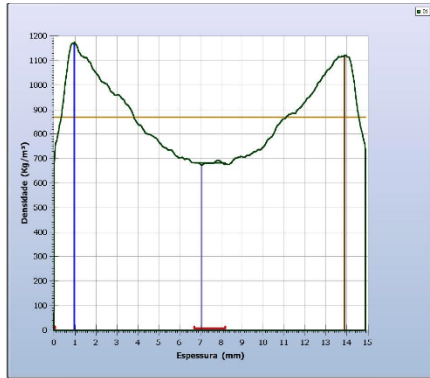
T3 (Com catalisador + 3% de cinzas)



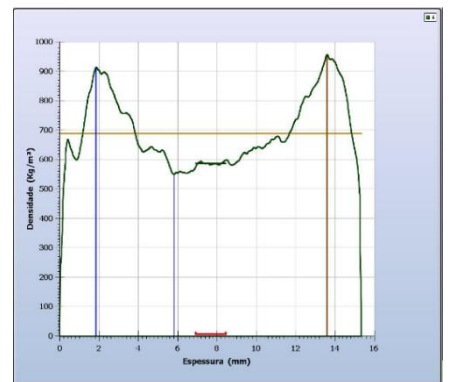
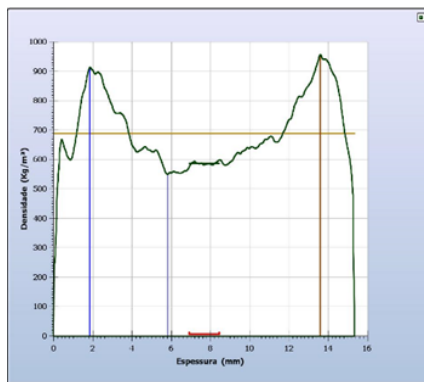
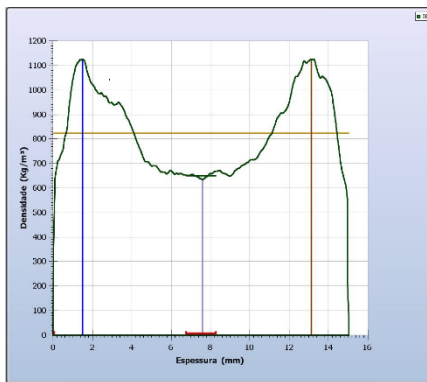
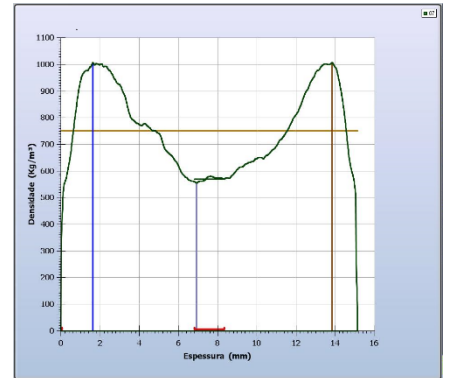
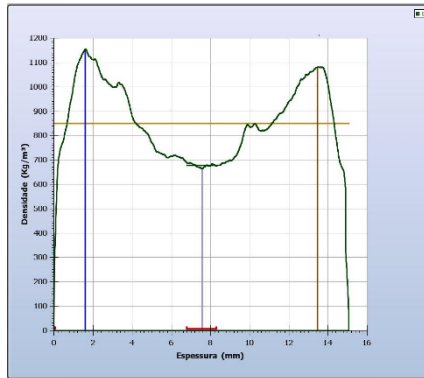
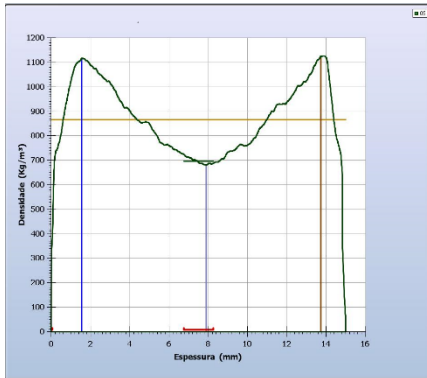
T4 (Com catalisador + 5% de cinzas)



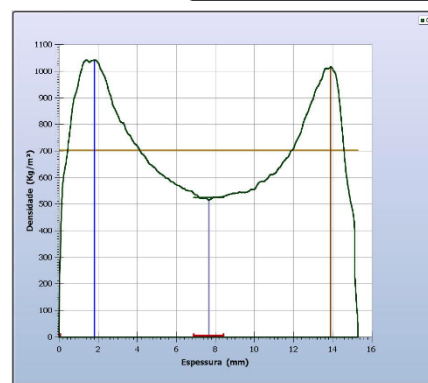
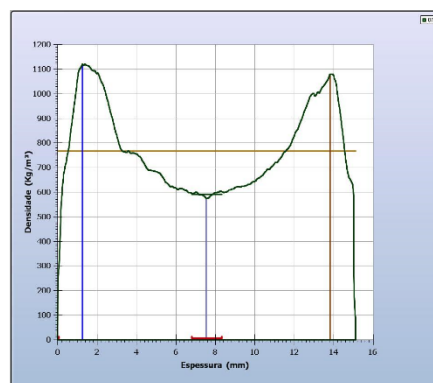
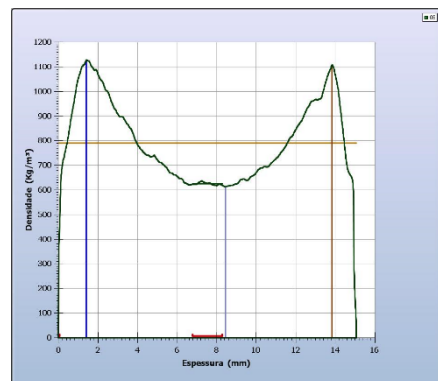
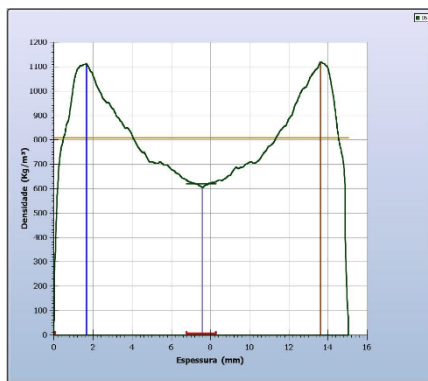
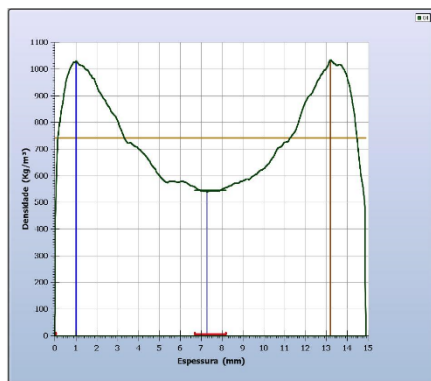
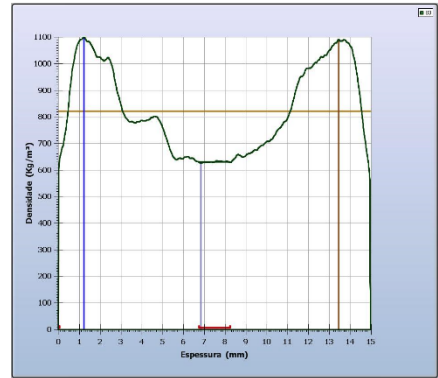
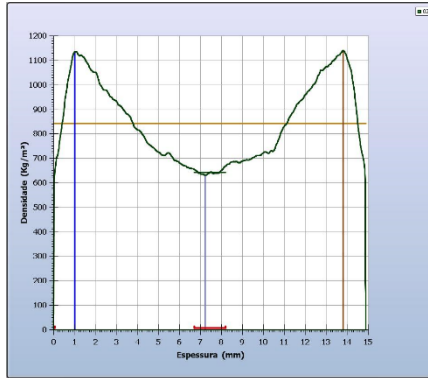
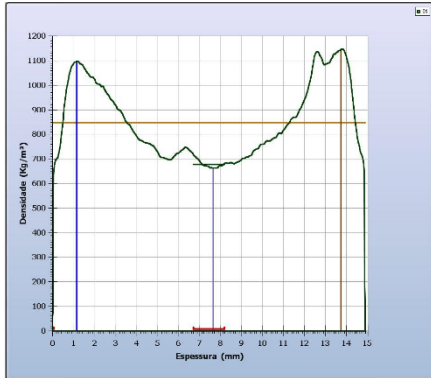
T5 (Testemunha - Sem catalisador e 0% de cinzas)



T6 (Sem catalisador +1% de cinzas)



T7 (Sem catalisador + 3% de cinzas)



T8 (Sem catalisador + 5% de cinzas)

