



UnB

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PAINÉIS AGLOMERADOS
DE PINUS E CASCA DE CACAU UTILIZANDO ADESIVOS DE
FONTES RENOVÁVEIS**

MARIELLY LEMES GONÇALVES

SARAH SILVA BRUM

Brasília, DF

2022

MARIELLY LEMES GONÇALVES

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PAINÉIS AGLOMERADOS
DE PINUS E CASCA DE CACAU UTILIZANDO ADESIVOS DE
FONTES RENOVÁVEIS

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química do Instituto
de Química da Universidade de Brasília,
como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Química.

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Sarah Silva Brum

Brasília, DF

2022

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Lp Lemes Gonçalves, Marielly
Produção e caracterização de painéis aglomerados de pinus e casca de cacau utilizando adesivos de fontes renováveis / Marielly Lemes Gonçalves; orientador Sarah Silva Brum. -- Brasília, 2022.
90 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Química) -- Universidade de Brasília, 2022.

1. Painéis de partículas de média densidade. 2. Resíduos agroindustriais. 3. Resina alternativa renovável. 4. Ácido cítrico. 5. Tanino. I. Silva Brum, Sarah, orient. II. Título.

MARIELLY LEMES GONÇALVES

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PAINÉIS AGLOMERADOS DE PINUS E
CASCA DE CACAU UTILIZANDO ADESIVOS DE FONTES RENOVÁVEIS

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química do Instituto
de Química da Universidade de Brasília,
como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Química.

APROVADO em 18 de Março de 2022

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dra. Sarah Silva Brum
Presidente e Orientadora – IQ/UnB

Prof^a. Dra. Maria Lucia Bianchi
Membro Titular Externo – DQI/UFLA

Dr. Divino Eterno Teixeira
Membro Titular Externo – LPF/SFB

Prof. Dr. José Joaquin Linares Leon
Membro Suplente – IQ/UnB

Brasília, DF
2022

Aos meus amados pais e aos meus irmãos
que, com muito amor, confiança e apoio,
não mediram esforços para que eu
pudesse realizar este sonho.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser providente em todas as áreas da minha vida. Por me dar forças para seguir adiante e mostrar que nunca estive só. À Virgem Maria, pela fiel intercessão.

Aos melhores pais do mundo, Jose Nesio e Mariete, que me inspiram diariamente a ser uma pessoa melhor e me encorajam a voar cada vez mais alto. Por todas as novenas, terços e orações, pelo cuidado e por todo amor. Só tenho a agradecer a Deus pelo presente de tê-los comigo.

Aos meus irmãos, Douglas e Danillo, por tudo que fizeram por mim ao longo destes quase 7 anos em Brasília dividindo os momentos bons e os ruins sempre com a esperança de que o melhor estaria por vir. Obrigada por investirem e confiarem em mim, sem deixar que nada me faltasse para que pudesse realizar esse sonho. Às minhas queridas cunhadas que foram grandes amigas neste tempo e ajudaram a fazer essa caminhada mais leve.

Ao meu sobrinho e afilhado, Bento, que traz cor e alegria aos meus dias. Você é minha esperança de dias melhores e as nossas brincadeiras e “malinezas” são o melhor lugar para abastecer as minhas forças e energias.

Ao meu namorado Matheus, pelo amor, carinho, cuidado e por me motivar a conquistar o mundo. Ter você ao meu lado durante esse período tão incerto foi essencial. Obrigada por tanto.

A todos os colegas de mestrado pela ajuda, colaboração e apoio no cumprimento dos créditos do programa. Agradeço também à Cristiane e ao Arthur que, mesmo não estando no curso comigo, estiveram a todo tempo disponíveis a me ajudar nas dúvidas, inseguranças e questionamentos sendo um grande apoio e incentivo para mim. Vocês são dois lindos presentes da Química Tecnológica para o resto da minha vida.

À minha querida orientadora, Prof^a. Dr^a. Sarah Brum, que em uma fase tão especial da sua vida, aceitou ter mais uma filhinha científica e compartilhar comigo o seu carinho, tempo e conhecimento. Obrigada por toda a confiança e amor dirigidos a mim. Sou uma grande admiradora do seu trabalho nas salas de aula e também nas redes sociais. Torço pra que mais e mais vidas sejam coloridas pelas experiências científicas e inspiradas pelo grande exemplo que a senhora carrega.

À Prof^a. Dr^a. Andressa Regina, que foi o meu suporte no início do curso. Obrigada por estar sempre tão solícita e prestativa me recebendo com tanta atenção e carinho.

À Me. Ana Nakamura pelas valiosas e incontáveis horas dedicadas ao projeto, sempre com uma presença cheia de alegria e otimismo. Por estar sempre comigo no planejamento dos experimentos, na sua execução e pela disponibilidade em esclarecer as minhas dúvidas.

Ao Dr. Divino Eterno por compartilhar seu imenso conhecimento na área de painéis de madeira comigo durante os meus experimentos e também na elaboração desta dissertação. Estendo os meus agradecimentos a todos os funcionários do Serviço Florestal Brasileiro (SFB) que contribuíram de forma direta ou indireta na confecção dos painéis.

À Prof^a. Dr^a. Maria Lúcia Bianchi por contribuir para o aperfeiçoamento deste trabalho com suas valiosas sugestões. Ao professor Jose Joaquin pela sua disponibilidade e atenção.

Ao Laboratório de Produtos Florestais (LPF), pelos materiais cedidos, disponibilização do espaço e equipamentos. À Tanac SA pela doação da resina de tanino.

A Universidade de Brasília (UnB), especialmente ao Instituto de Química, por possibilitar a realização deste mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) pelo apoio financeiro para a realização do presente trabalho - Código de financiamento 001.

Ao Laboratório de materiais e combustíveis (LMC) pela disponibilidade de espaço e materiais para a realização deste projeto e aos colegas pela convivência e auxílio. À Central analítica (CAIQ) pelas análises realizadas.

A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a conclusão desse trabalho, minha eterna gratidão.

Obrigada!

Posso pegar meu telescópio e ver milhões de quilômetros de distância no espaço; mas também posso pôr meu telescópio de lado, ir para o meu quarto, fechar a porta e, em oração fervorosa, ver mais do Céu e me aproximar mais de DEUS do que quando estou equipado com todos os telescópios e instrumentos do mundo.”

Isaac Newton

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	21
1.1. INTRODUÇÃO	21
1.2. OBJETIVOS	22
1.2.1. Objetivo geral	22
1.2.2. Objetivos específicos	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1. APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS	24
2.1.1. Aproveitamento de resíduos madeireiros	24
2.1.2. Painéis de madeira	25
2.1.3. Resíduos da indústria cacaeira	27
2.2. ADESIVOS PARA MADEIRA	29
2.3. ÁCIDO CÍTRICO	31
2.4. TANINO	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1. MATERIAIS	36
3.2. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	36
3.3. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	36
3.4. ANÁLISE DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO	37
3.4.1. Umidade	37
3.4.2. Holocelulose	38
3.4.3. Celulose	38
3.4.4. Hemiceluloses	38
3.4.5. Lignina	39

3.4.5.1. Lignina Klasson.....	39
3.4.5.2. Lignina Solúvel	39
3.4.6. Extraíveis.....	40
3.4.7. Cinzas	40
3.5. PREPARO DOS PAINÉIS	41
3.5.1. Preparo das Partículas.....	41
3.5.2. Preparo dos Adesivos	42
3.5.3. Confeção dos painéis	43
3.6. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS PAINÉIS	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	55
4.1. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS <i>IN NATURA</i>	55
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PAINÉIS.....	59
4.2.1. Painéis de teste para escolha do adesivo de fonte renovável	59
4.2.2. Painéis de teste para estudo do uso de casca de cacau em painéis MDP	65
4.2.3. Painéis Definitivos	69
4.2.4. Adequação à NBR 14810-2 (ABNT, Junho de 2018).....	75
5. CONCLUSÕES.....	78
6. BIBLIOGRAFIA	79

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Cacau.....	27
Figura 2: Estrutura do ácido cítrico.	31
Figura 3: Representação de parte da estrutura química de taninos. a) Hidrolisáveis e b) Condensados.....	34
Figura 4: Beneficiamento da Casca de cacau: a, b) Material seco e c) material seco e moído.	37
Figura 5: Moinho de martelos utilizado para triturar as partículas.....	41
Figura 6: Agitador eletromagnético utilizado na classificação granulométrica das partículas.	41
Figura 7: Classificadora do Galpão de Produtos do LPF.	42
Figura 8: Soluções adesivas prontas para uso. Ácido cítrico/tanino (2:1) (AC/T) à esquerda e ácido cítrico puro (AC) à direita.....	43
Figura 9: Etapa de mistura dos adesivos com as partículas a) Misturador de massas adaptado para mistura de partículas; b) Pistola de ar pulverizadora; c) Partículas de Pinus, partículas de Cacau e adesivos utilizada na confecção de um dos painéis; d) Partículas após mistura sendo retiradas para secagem.	44
Figura 10: Montagem do colchão de partículas. a) Caixa formadora sobre chapa de alumínio “untada”; b) Partículas espalhadas dentro da caixa formadora; c) Tampa do molde utilizada para exercer pressão e deixar as partículas no formato do molde; d) Colchão formado.	45
Figura 11: a) Prensa Wabashi utilizada para a confecção dos painéis de teste nas dimensões 15 x 15 cm e 17 x 17 cm; b) Prensa Indumec utilizada na confecção dos painéis definitivos de 26 x 28 cm.	46

Figura 12: Esquema de corte dos corpos de prova para ensaios de TP (Resistência a tração perpendicular), IE (Inchamento em espessura), AA (absorção de água) e FT-IT (Espectroscopia na região do infravermelho).....	48
Figura 13: Corpos de prova obtidos para o ensaio de Resistência à Flexão estática.....	48
Figura 14: a) Largura de um corpo de prova sendo medida com Paquímetro digital da marca <i>Mitutoyo Absolute</i> , modelo CD-8 CX-B, precisão de 0,01 mm; b) Espessura de um corpo de prova sendo medida com um Relógio comparador da marca <i>Mitutoyo Absolute</i> AOS Digimatic	49
Figura 15: a) Corpos de prova totalmente imersos na água para ensaios de Inchamento em Espessura e Absorção de Água b) Mudança na cor da água e na espessura dos corpos de prova após 24 h de imersão.....	50
Figura 16: Preparo dos corpos de prova para o ensaio de TP a) Cola utilizada; b) Corpo de prova sendo colado no meio de um bloco de madeira; c) Segundo bloco de madeira sendo colado no corpo de prova perpendicularmente ao primeiro; d) Dispositivo utilizado para realizar pressão sobre o conjunto bloco-corpo de prova-bloco e garantir a colagem; e) Conjunto a ser utilizado nos testes de TP.	51
Figura 17: Ensaio de TP a) Máquina Universal Servo Mecânica modelo USM – 600 (600 kN – 60tf); b) Bloco posicionado na máquina com as setas indicando o sentido das forças que são aplicadas.	52
Figura 18: Pontos de medição no corpo de prova para o ensaio de flexão estática.	53
Figura 19: Corpo de prova posicionado sobre os apoios da máquina universal de ensaios.	53
Figura 20: Curvas de TG e DTG das partículas de Pinus.....	56
Figura 21: Curvas de TG e DTG das partículas de Casca de Cacau.	57
Figura 22: Espectro FTIR do Pinus <i>in natura</i>	58
Figura 23: Espectro FTIR da Casca de Cacau <i>in natura</i>	59

Figura 24: Painéis produzidos com Pinus e adesivo de fonte renovável: a) 100% Ácido Cítrico; b) Ácido cítrico + Tanino (2:1).	60
Figura 25: Corpos de prova após imersão em água por 24 horas: A) Pinus + Ácido cítrico; b) Pinus + Ácido cítrico/Tanino..	61
Figura 26: Espectro dos painéis feitos para escolha do melhor adesivo de fonte renovável (Pinus/Ácido cítrico - PAC e Pinus/Ácido Cítrico + Tanino - PACT) em comparação com a partícula de Pinus - <i>P in natura</i>	61
Figura 27: Mecanismo de esterificação de Fischer..	62
Figura 28: Espectro dos painéis de Pinus/Ácido cítrico (PAC) e Pinus/Ácido Cítrico + Tanino (PACT) ampliado na faixa de interesse para melhor visualização dos picos.....	63
Figura 29: Espectros FTIR: a) ácido cítrico; b) tanino; c) pré-polímero da mistura de ácido cítrico e tanino..	64
Figura 30: Painéis produzidos com casca de cacau e ureia como adesivo: a) 100 % cacau (UC); b) 50 % das partículas de casca de cacau substituídas por Pinus (UCP); c) vista lateral dos painéis formados.	65
Figura 31: Corpos de prova após ensaio de TP. À esquerda rompimento no meio do corpo de prova. À direita rompimento na linha de cola.	66
Figura 32: Espectro na região do infravermelho da Casca de Cacau (C) e do Pinus (P) <i>in natura</i> em comparação com o espectro dos painéis feitos com estas partículas e ureia como adesivo (UC: casca de cacau + ureia e UCP: casca de cacau + pinus + ureia).....	67
Figura 33: Espectro dos painéis de Ureia/Cacau (UC) e Ureia/Cacau + Pinus (UCP) ampliado na faixa de maior interesse para melhor visualização dos picos..	68
Figura 34: Comparativo entre as curvas de TG das partículas de Pinus e casca de cacau <i>in natura</i> e dos painéis produzidos com estas partículas utilizando ureia como adesivo (UC e UCP) e resina renovável (PAC e PACT).	69

Figura 35: Comparativo entre as curvas de TG das partículas de Pinus e Casca de cacau <i>in natura</i> e dos painéis definitivos formados (PC00: 0% de casca de cacau, PC10: 10% de casca de cacau, PC30: 30% de casca de cacau).....	70
Figura 36: Espectro na região do infravermelho dos painéis definitivos (P: Pinus <i>in natura</i> ; PC00: 0% de casca de cacau, PC10: 10% de casca de cacau, PC30: 30% de casca de cacau).....	71
Figura 37: Espectro dos painéis definitivos ampliado na faixa de maior interesse para melhor visualização.	71
Figura 38: Reação de poliesterificação entre tanino e ácido cítrico.	72
Figura 39: Reação de poliesterificação entre biopolímeros da madeira e ácido cítrico..	72
Figura 40: Gráficos comparativos entre os valores exigidos pela norma ABNT 14810-2 e o valor experimental obtido para o painel PC10: 10% de substituição de pinus por casca de cacau.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Caracterização Físico-Química dos componentes da Casca de cacau.....	55
Tabela 2: Resultados médios obtidos para as propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos para a escolha do melhor adesivo renovável a ser empregado.	60
Tabela 3: Resultados médios obtidos para as propriedades físico-mecânicas dos painéis de casca de cacau e ureia.	66
Tabela 4: Resultados médios obtidos para as propriedades físico-mecânicas dos painéis definitivos.	73
Tabela 5: Comparação das propriedades físico-mecânicas de painéis de madeira	74
Tabela 6: Valores mínimos para TP, MOR e MOE e máximo para IE.	76

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Teor de Lignina solúvel	39
Equação 2: Absorbância a 215 nm	40
Equação 3: Absorbância a 280 nm	40
Equação 4: Densidade aparente	49
Equação 5: Inchamento em Espessura.....	50
Equação 6: Absorção de água.....	50
Equação 7: Tração perpendicular ou ligação intera.....	52
Equação 8: Módulo de resistência à flexão estática	54
Equação 9: Módulo de resistência à elasticidade	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA: Absorção de água;

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas;

ABTCP: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel;

AC: Ácido cítrico;

AC/T: Mistura adesiva com ácido cítrico e tanino;

ACR: Associação Catarinense de Empresas Florestais;

CC: Casca de cacau;

CE: Casca de café;

CEPLAC: Comissão Executiva do Plantio da Lavoura Cacaueira;

DTG: Análise termogravimétrica diferencial;

FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier);

IE: Inchamento em espessura;

INCA: Instituto Nacional do Câncer;

JIS: *Japanese Industrial Standards* (Padrões industriais Japoneses);

LMC: Laboratório de Materiais e Combustíveis;

LPF: Laboratório de Produtos Florestais;

MDF: *Medium Density Fiberboard* (Painéis de fibra de média densidade);

MDP: *Medium Density Particleboard* (Painéis de partículas de média densidade);

MOE: Módulo de elasticidade;

MOR: Módulo de ruptura;

NBR: Norma Brasileira;

PAC: Painei de pinus colado com ácido cítrico;

PACT: Painei de pinus colado com adesivo de ácido cítrico e tanino;

PC00: Painei produzido com partículas de pinus sem cascas de cacau - 0%;

PC10: Painei produzido com a substituição de 10% das partículas de pinus por partículas de casca de cacau;

PC30: Painei produzido com a substituição de 30% das partículas de pinus por partículas de casca de cacau;

SFB: Serviço Florestal Brasileiro;

T: Tanino;

TG: Análise termogravimétrica;

TP: Tração Perpendicular;

UC: Painei de casca de cacau e adesivo uréia-formaldeído;

UCP: Painei misto de casca de cacau e pinus utilizando adesivo uréia-formaldeído;

UF: uréia-formaldeído;

ρ : densidade aparente a 12% de teor de umidade.

RESUMO

Painéis de madeira mais sustentáveis podem ser obtidos utilizando-se resinas de fontes renováveis para a sua produção, além da incorporação de resíduos agroindustriais. Este trabalho tem por objetivo produzir painéis de partículas de média densidade (MDP) por meio do aproveitamento de casca de cacau e ainda propor o uso de uma resina obtida a partir de fonte renovável, alternativa às resinas sintéticas de origem fóssil, normalmente tóxicas. Painéis de teste utilizando casca de cacau, pinus e uma resina comercial de uréia-formaldeído foram produzidos para avaliar a viabilidade técnica do uso de cascas de cacau como matéria-prima na produção de painéis. Os painéis mistos de pinus e casca de cacau se mostraram duas vezes mais resistentes à tração perpendicular do que os painéis produzidos apenas com casca de cacau. Em uma segunda etapa com foco na escolha de um bom adesivo renovável, soluções de ácido cítrico e uma mistura de ácido cítrico e tanino foram testadas como proposta adesiva. Ambas as soluções apresentam capacidade de aglutinar partículas de pinus, produzindo painéis de boa qualidade mecânica. Os painéis formados com o adesivo misto ácido cítrico/ tanino (AC/T) se mostraram 22% mais resistentes à tração perpendicular do que aqueles colados apenas com ácido cítrico. Dessa forma, com as duas primeiras etapas do trabalho foi possível concluir que os parâmetros mais promissores a serem utilizados na produção dos painéis definitivos eram o uso de adesivo misto AC/T somado a substituição apenas parcial das partículas de pinus por casca de cacau. Os percentuais de 10% e 30% foram os escolhidos para avaliar a influência da proporção entre pinus e casca de cacau na formação de painéis MDP. A qualidade dos painéis formados foi atestada por meio de ensaios físico-mecânicos. Os melhores resultados foram apresentados pelos painéis com 10% de substituição das partículas de pinus por casca de cacau. Estes resultados demonstram que é possível agregar valor ao maior resíduo da indústria cacaeira, utilizando-o na produção de painéis MDP colados com adesivo renovável. A adição de cascas de cacau na proporção correta traz benefícios ao painel formado. Parâmetros como aumento da temperatura de prensagem, da densidade e do teor de resina poderão ser trabalhados para que a qualidade final dos painéis se mostre ainda mais favorável.

Palavras-chaves: Ácido cítrico; Painéis de partículas de média densidade; Resina alternativa renovável; Resíduos agroindustriais; Tanino.

ABSTRACT

More sustainable wood panels can be obtained using resins from renewable sources for their production, in addition to incorporating agro-industrial residues. This work aims to produce medium density particleboard (MDP) through the use of cocoa husk and also propose the use of a resin obtained from a renewable source, an alternative to synthetic resins of fossil origin, normally toxic. Test panels using cocoa husks, pine and a commercial urea-formaldehyde resin were produced to evaluate the technical viability of using cocoa husks as a raw material in the production of panels. The mixed pine and cocoa husk panels proved to be twice as resistant to perpendicular traction than the panels produced only with cocoa husk. In a second step focused on choosing a good renewable adhesive, solutions of citric acid and a mixture of citric acid and tannin were tested as an adhesive proposal. Both solutions are capable of agglutinating pine particles, producing panels of good mechanical quality. Panels formed with the mixed citric acid/tannin (AC/T) adhesive were 22% more resistant to perpendicular traction than those bonded with citric acid alone. Thus, with the first two stages of the work, it was possible to conclude that the most promising parameters to be used in the production of the definitive panels were the use of mixed AC/T adhesive added to the partial substitution of pine particles by cocoa husk. The percentages of 10% and 30% were chosen to evaluate the influence of the proportion between pine and cocoa husk in the formation of MDP panels. The quality of the panels formed was attested through physical-mechanical tests. The best results were presented by the panels with 10% substitutions of pine particles by cocoa husk. These results demonstrate that it is possible to add value to the largest residue of the cocoa industry, using it in the production of MDP panels glued with renewable adhesive. The addition of cocoa husks in the correct proportion brings benefits to the formed panel. Parameters such as an increase in pressing temperature, density and resin content can be worked on so that the final quality of the panels is even more favorable.

Keywords: Citric acid; Medium density particle board; Renewable alternative resin; Agro-industrial waste; Tannin.

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A exploração e a valorização de resíduos agroindustriais é um assunto cada vez mais presente nas indústrias e centros de pesquisas devido aos benefícios ligados ao seu aproveitamento, destacando-se os conceitos de biorrefinaria e economia circular (ROMANÍ *et al.*, 2020; PANDEY *et al.*, 2000). O uso correto e adequado de resíduos possibilita a geração de produtos com aplicações relevantes na indústria e a minimização dos impactos ambientais e energéticos que estes provocam ao serem descartados de forma inadequada (MESQUITA *et al.*, 2018).

Mais de 500 milhões de toneladas de resíduos e subprodutos agroindustriais são produzidos na América Latina, sendo que pelo menos a metade desta produção vem do Brasil (SOUZA; SANTOS, 2006). Tais resíduos representam uma fonte de biomassa de baixo custo, renovável e abundante que pode ser utilizada na geração de vários produtos como absorventes, carvão ativado, biossurfactantes, nanofibras de celulose e painéis de madeira (ANNUNCIADO; SYDENSTRICKER; AMICO, 2005; STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005; BOA *et al.*, 2014; DAS; KUMAR, 2018; FILLAT *et al.*, 2018).

Painéis aglomerados são fabricados com partículas de material lignocelulósico, em geral madeira, aglutinados com adesivos sintéticos ou outro aglomerante, e termo prensados até que ocorra a cura do adesivo (OLIVEIRA *et al.*, 2010). Sua produção no mundo é sustentada pelas espécies de *Pinus* spp. e *Eucalyptus* spp.

Nos últimos anos, visando à gestão ambiental e inovação tecnológica, emergiu a possibilidade do desenvolvimento de painéis a partir de materiais diferentes da madeira e, dentre eles, os resíduos agroindustriais como a casca de coco verde, bagaço de cana, coco babaçu, etc. (FREIRE, 2015; FARIAS MACHADO *et al.*, 2017). Um importante resíduo agroindustrial brasileiro que pode ser estudado como um substituinte à madeira são as cascas do fruto do cacau. As cascas correspondem a cerca de 80% do fruto e, em geral, não são aproveitadas, representando assim o principal resíduo da indústria cacaeira.

Outro aspecto importante a ser considerado na produção de painéis aglomerados está relacionado aos adesivos utilizados para colagem das partículas. Os adesivos

comumente utilizados são à base de matéria-prima derivada do petróleo e apresentam empecilhos como a toxicidade, riscos à saúde, além de não se enquadrarem na tendência de preservação ambiental e serem considerados os grandes encarecedores do produto (RENZO, 2008).

Diante disso, há uma tendência crescente na busca por adesivos alternativos de boa qualidade, bom desempenho, que sejam derivados de matérias-primas de fontes renováveis e que sejam viáveis economicamente e, assim, possam substituir ou compor combinações com os adesivos sintéticos já utilizados (DIAS; LAHR, 2004).

Neste contexto, este trabalho avaliou uma alternativa para o aproveitamento das cascas de cacau, o maior resíduo da indústria cacaueteira, propondo uma maneira de agregar valor ao resíduo por meio da sua utilização na produção de painéis. Além disso, esse trabalho sugere o uso de um adesivo obtido de fonte renovável para a fabricação dos painéis, o que torna o processo ainda mais ecologicamente amigável.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Avaliar a qualidade de painéis de partícula de média densidade (MDP) produzidos a partir de partículas de casca de cacau e *Pinus* sp. utilizando um adesivo natural e de fonte renovável.

1.2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a viabilidade técnica do aproveitamento de cascas de cacau na produção de painéis estruturais por meio da utilização de um adesivo comercial;
- Verificar a viabilidade da produção de painéis contendo uma mistura de partículas de casca de cacau e pinus, avaliar as propriedades do painel produzido e comparar a painéis produzidos com apenas um tipo de partícula;
- Propor um adesivo obtido a partir de fonte renovável capaz de formar painéis MDP com boas propriedades físico-mecânicas;
- Verificar as propriedades químicas das partículas de casca de cacau e pinus *in natura* e dos painéis formados após a prensagem destas por meio de espectroscopia na região do infravermelho;

- Estudar os tipos de interações partícula-adesivo por meio de análises FTIR (Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier) de modo a prever o mecanismo de ligação envolvido na colagem;
- Avaliar as propriedades físicas e mecânicas dos painéis com base na norma ABNT NBR 14810-2, que versa sobre a qualidade de painéis de partículas de média densidade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS

A geração e disponibilidade de resíduos agroindustriais pelo mundo é uma oportunidade de obtenção de matéria-prima para o desenvolvimento de novos materiais sustentáveis (MESQUITA *et al.*, 2018). Os resíduos agroindustriais são uma fonte de biomassa abundante, renovável e de baixo custo que pode ser explorada e aproveitada.

Resíduos de base lignocelulósica são constituídos por componentes estruturais (celulose, hemiceluloses e lignina) e componentes não estruturais (extrativos, cinzas, proteínas) que diferem dependendo da matéria-prima. O potencial destes resíduos e a otimização do seu aproveitamento está ligado ao quanto se conhece da sua composição química e das tecnologias que permitem a extração das frações desejadas (TSOUMIS, 1991; ROMANÍ *et al.*, 2020).

Por serem ricos em materiais lignocelulósicos, os resíduos agroindustriais podem ser utilizados na geração de vários produtos como adsorventes, absorventes, carvão ativado, biossurfactantes, nanofibras de celulose, hidrogéis e painéis de partículas (ANNUNCIADO SYDENSTRICKER; AMICO, 2005; STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005; BOA *et al.*, 2014; DAS; KUMAR, 2018; FILLAT *et al.*, 2018).

2.1.1 Aproveitamento de resíduos madeireiros

No processamento da madeira originam-se resíduos sólidos desde o seu corte até os processamentos primário e secundário. Tais resíduos são normalmente dispostos para queima, armazenados em locais inapropriados ou inutilizados. Os resíduos do processamento da madeira podem ser reaproveitados como matéria-prima para novos produtos, reduzindo os riscos ao meio ambiente e gerando lucro para as empresas que os produzem (BOA *et al.*, 2014).

Resíduos de madeira representam uma importante questão econômica e ambiental pelo mundo. Estima-se que 50 milhões de metros cúbicos desses resíduos são gerados a cada ano na União Europeia (MANTAU, 2012). Segundo Relatório da Indústria Brasileira de Árvores - IBA (2019), o setor de árvores plantadas no Brasil gerou 52,0

milhões de toneladas de resíduos sólidos, em 2018, sendo que, desse total, 36,9 milhões (70,9%) foram gerados pelas atividades florestais e 15,1 milhões (29,1%) pelas operações industriais.

A colagem dos resíduos madeireiros para a produção de painéis aglomerados é uma das inúmeras alternativas existentes para o seu aproveitamento. A produção de painéis traz melhorias ao aproveitamento da matéria-prima, aumento à homogeneidade dos compostos, estabilidade, variabilidade de dimensões do produto além de agregar valor aos resíduos propriamente ditos (LIMA *et al.*, 2008; BOA *et al.*, 2014; CARVALHO, 2016).

2.1.2. Painéis de madeira

Os painéis de madeira são um dos principais produtos fabricados a partir das florestas plantadas. Designam uma categoria de produtos baseados em painéis engenheirados de madeira, elaborados com alta tecnologia. Surgiram com o objetivo de substituir a madeira maciça em decorrência da sua escassez e custo crescente, sendo amplamente aplicados na indústria da construção civil e de móveis (ACR, 2019; VIDAL; HORA, 2014; MATTOS; GONÇALVES; CHAGAS, 2008).

Segundo o Anuário Estatístico de base florestal para o estado de Santa Catarina, é possível dividir os painéis de madeira em dois tipos principais: compensado e painéis de madeira reconstituída. Nos compensados, a propriedade da madeira sólida é mantida. Destacam-se entre os painéis de madeira reconstituída, o MDF (Medium Density Fiberboard), MDP/Aglomerado (Medium Density Particleboard) e Chapa de Fibra (ACR, 2019).

Vidal e Hora (2014, p.326) enumeram algumas das vantagens do uso de painéis de madeira reconstituída em relação à madeira maciça e até mesmo aos compensados. São elas:

- (i) aproveitar quase integralmente as toras; (ii) não haver necessidade do uso de toras de largo diâmetro, sendo possível trabalhar com resíduos; (iii) permitir a produção de painéis de grandes dimensões, em que o fator limitador consiste nas dimensões das prensas e não nas das árvores; (iv) caracterizar-se pela disposição aleatória das partículas, que minimiza o fator anisotrópico que a madeira maciça possui e; (v) ter mais facilidade de impregnação com produtos repelentes a insetos (como cupins ou vespas), umidade e retardantes de fogo (os chamados aditivos).

O uso de painéis de madeira aglomerada teve início na Alemanha, em 1941, visando viabilizar a utilização de resíduos frente à escassez de madeira devido ao isolamento do país durante a 2ª Guerra Mundial. Logo em seguida, o uso do petróleo passou a ser priorizado para fins militares causando uma paralisação na produção pela falta de resina. Uma retomada foi observada em 1946, mas foi a partir da década de 60 que houve maior expansão do setor com novas instalações industriais e avanços tecnológicos (DONATI, 2010; IWAKIRI, 2005a).

No Brasil, a fabricação de painéis de madeira aglomerada iniciou-se na segunda metade da década de 1960, com a construção da primeira fábrica em Curitiba, Placas do Paraná, pelo grupo francês Louis Dreiffus. A partir da metade da década de 1990 foi observada a modernização das empresas brasileiras causada, principalmente, pelo uso de prensas contínuas no lugar das prensas de prato, o que permitiram uma ampliação da escala de produção, com ganhos na produtividade e qualidade dos painéis (MATTOS; GONÇALVES; CHAGAS, 2008).

Em 2000, os painéis de madeira reconstituída (MDP, MDF e chapa), representavam 53% da produção de painéis de madeira no Brasil e, em 2010, passaram a representar 78%. Já em 2018, a produção brasileira de painéis reconstituídos chegou à marca de 8 milhões de m³ (VIDAL; HORA, 2011; ACR, 2019).

A demanda por madeiras provenientes de florestas plantadas de pinus e algumas espécies de eucalipto tem crescido no Brasil devido ao grande volume consumido pelas indústrias de painéis aglomerados e fibras. Para atender a esta crescente demanda é necessário, além do aumento da área de plantio com espécies de pinus e eucalipto, uma busca por opções de outras espécies de rápido crescimento que possam contribuir, de formas quantitativa e qualitativa, para suprir as necessidades das indústrias (IWAKIRI *et al.*, 2004).

No Brasil, a utilização de materiais lignocelulósicos provenientes de resíduos agroindustriais (lenhosos e não-lenhosos) se mostra como uma alternativa econômica, social e ambiental para a fabricação de painéis aglomerados, painéis de partículas de média densidade e painéis de fibras de média densidade (IWAKIRI *et al.*, 2004).

Ao utilizar resíduos agroindustriais, diminui-se o uso de madeira e, conseqüentemente, a pressão sobre as florestas nativas e plantadas. A produção de painéis aglomerados produzidos com resíduos agroindustriais (ou resíduos lignocelulósicos) é

uma forma de agregar valor a esse subproduto e reduzir os custos de produção dos painéis, possibilitando atender à crescente demanda desta indústria ao mesmo tempo em que a torna mais competitivas no cenário econômico (MENDES *et al.*, 2010).

Estudos recentes trazem a utilização de uma grande variedade de resíduos não-madeireiros como matéria-prima para substituição total ou parcial da madeira em painéis aglomerados. Entre estes resíduos pode-se destacar: bagaço de cana-de-açúcar, casca de arroz, sabugo de milho, casca de café, casca de coco, casca de açaí, resíduos de epicarpo e endocarpo provenientes do processo de extração da amêndoa do coco babaçu, dentre outros (MENDES *et al.*, 2010; FREIRE, 2015; SOUZA *et al.*, 2017; FARIAS MACHADO *et al.*, 2017; MESQUITA *et al.*, 2018).

2.1.3 Resíduos da indústria cacaeira

De acordo com a Comissão Executiva do Plantio da Lavoura Cacaeira – CEPLAC (2019), o cacauero é originário de regiões de florestas pluviais da América Tropical, onde até hoje é encontrado em estado silvestre, desde o Peru até o México. Ele é classificado no gênero *Thebroma* e família das *Esterculiáceas*.

Do fruto do cacauero (Figura 1) se extraem sementes, das quais por processamento são obtidos o cacau em pó, manteiga de cacau e o chocolate. Em volta das sementes, encontra-se uma grande quantidade de polpa mucilaginosa, branca e açucarada, com a qual se produzem sucos, refrescos e geleias (CEPLAC, 2019b).



Figura 1: Cacau. Fonte: Plantier (2013).

A cadeia produtiva da indústria cacaujeira gera uma enorme quantidade de resíduos. Cerca de 80% destes são provenientes apenas da casca do fruto, que representam assim um sério problema ambiental por ser um resíduo gerado em grande volume e muitas vezes descartados de forma inadequada no ambiente. As cascas de cacau são um resíduo de origem vegetal, de caráter renovável, abundante e de baixo custo (MORORÓ, 2007 *apud* PINHEIRO; SILVA, 2017; VRIESMANN, 2012).

Conforme a CEPLAC (2019a), o cacaujeiro sempre foi cultivado para aproveitar-se somente as sementes de seus frutos, que são a matéria-prima da indústria chocolateira. Apenas recentemente surgiram tecnologias que visam à otimização da produção cacaujeira por meio de um aproveitamento integral dos subprodutos e resíduos da pós-colheita.

A reciclagem de resíduos orgânicos por meio do seu aproveitamento adquiriu valor na agricultura mundial por possibilitar a diminuição do impacto ambiental e uma minimização dos custos de produção. Nesse sentido, e com base no modelo de agricultura sustentável, alguns grupos têm investido seus esforços em busca do aproveitamento integral do fruto do cacau para uso na produção de bioprodutos de interesse comercial e industrial (FERRÃO-GONZALES *et al.*, 2013).

A casca do fruto do cacaujeiro serve como ração alimentar para bovinos, suínos, aves e até peixes. Pode ser utilizada na produção de biogás e biofertilizante, no processo de compostagem ou vermicompostagem, na obtenção de proteína microbiana ou unicelular, na produção de álcool, na extração de pectina e na produção de briquete e chips para geração de energia (combustão em caldeira, secadores, fornos, etc.) (CARDOSO, 2002; CHEPOTE *et al.*, 2005; FERRÃO-GONZALES *et al.*, 2013; CEPLAC, 2019a).

A polpa do cacau vem sendo utilizada para a industrialização do suco de cacau. Ele se assemelha ao suco de outras frutas tropicais como cupuaçu e graviola. É um suco de sabor bem característico, considerado exótico e muito agradável ao paladar. É fibroso e rico em açúcares e também em pectina. Algumas das substâncias que compõem o suco de cacau lhe conferem uma alta viscosidade e aspecto pastoso. Outras possibilidades para o uso da polpa envolvem o preparo de geleias, destilados finos, fermentados, xaropes para confeito, néctares, sorvetes, doces e iogurtes (CEPLAC, 2019a).

Estudos também relatam o reaproveitamento de cinzas das cascas de amêndoas de cacau. Silva *et al.* (2015) caracterizaram o uso das cinzas como elemento inerte em

materiais à base de cimento, indicando uma destinação adequada do resíduo com o potencial de reduzir a extração de materiais naturais utilizados para esse fim. As cinzas de biomassa utilizadas por Silva e colaboradores foram geradas em uma indústria de beneficiamento de cacau a partir da queima de cavacos de eucalipto e casca de amêndoa de cacau na proporção de 80% e 20%, respectivamente.

2.2. ADESIVOS PARA MADEIRA

Os adesivos para madeira permitem que quase todos os tipos e tamanhos de madeira sejam convertidos em produtos funcionais, desempenhando assim um importante papel na utilização eficiente dos recursos madeireiros (FRIHART, 2015). Eles também se destacam por sua grande importância industrial, uma vez que, mais de dois terços dos produtos de madeira no mundo são total ou parcialmente colados com uma variedade destes adesivos (PIZZI; MITTAL, 2011).

Os primeiros relatos da colagem de madeira traziam a utilização de adesivos naturais à base de proteínas de origem animal, vegetal e amido. As principais proteínas animais utilizadas eram a glutina (à base de: couro, pele e ossos), caseína (à base de leite) e albumina de sangue (IWAKIRI, 2003).

Na década de 1930, houve o surgimento dos primeiros adesivos sintéticos termoendurecedores, como o fenol-formaldeído e a uréia-formaldeído (IWAKIRI, 2003). O refino desses adesivos sintéticos resultou em uma grande expansão na indústria de produtos de madeira aglomerada, aumentando os mercados existentes e permitindo o desenvolvimento de novos produtos aglomerados, conforme destacado por Frihart (2015).

Quatro resinas sintéticas têm grande destaque na produção de painéis de madeira, são elas: o fenol-formaldeído, o resorcinol-formaldeído, a uréia-formaldeído e a melamina-formaldeído, sendo todas de origens fósseis. Essas resinas são amplamente utilizadas na indústria madeireira devido às suas propriedades de resistência à umidade e imunidade ao ataque de microrganismos, o que concede maior durabilidade aos produtos colados (KOCH; KLAREICH; EXTRUM, 1987 *apud* CAMPOS; LAHR, 2004).

Encargos ambientais são gerados ao utilizar resinas à base de formaldeído uma vez que há emissão de gases tóxicos na prensagem a quente dos painéis e a sua utilização

em ambiente fechado provoca a liberação de vapores de formaldeído e outros compostos orgânicos voláteis, causando degradação da qualidade do ar interior e podendo afetar negativamente a saúde e o conforto humano (NORBÄCK, 2009; SOUZA *et al.*, 2018).

O formol é considerado pela Organização Mundial de Saúde (OMS), desde 2004, uma substância cancerígena para humanos (INCA, 2020). Nas indústrias de madeira e de papel, o uso do formol em resinas faz com que os operários estejam expostos a este composto, e assim, sujeitos aos riscos associados a ele.

A redução do uso de resinas sintéticas é desejável para que a toxicidade ao ser humano e os impactos da ecotoxicidade inerentes ao seu uso sejam minimizados (SOUZA *et al.*, 2018). Tais resinas são ainda consideradas as grandes encarecedoras dos painéis de madeira e não se enquadram na tendência de preservação ambiental (RENZO, 2008).

O interesse por adesivos de madeira a partir de matérias-primas renováveis é observado desde a década de 1940 e intensificou-se no início dos anos 1970 com a primeira crise do petróleo. Tal interesse teve uma queda quando houve uma diminuição no custo do petróleo, mas, desde o início do século XXI, cresceu novamente por várias razões, entre elas a aguda sensibilidade do público em geral para os assuntos relacionados ao meio ambiente e sua proteção (PIZZI, 2006).

Segundo Pizzi (2006, p.830), o termo “adesivo de base biológica”, ou “adesivo natural”, ou ainda “adesivo de matérias-primas renováveis”, deve ser utilizado em situações muito específicas, sendo que:

O termo “adesivo de base biológica” se refere somente aos materiais naturais, não minerais, que podem ser utilizados da forma como se encontram na natureza ou após passarem por pequenas modificações, de modo que sejam capazes de atingir comportamento e desempenho similares aos observados nas resinas sintéticas.

Considerando o sentido mais estreito dessa definição, apenas um número limitado de materiais é incluído, destacando-se os taninos, ligninas, óleos vegetais, carboidratos e proteínas. Adesivos naturais são adesivos derivados de materiais naturais, mas que constantemente usam ou exigem novas tecnologias, formulações e métodos (PIZZI, 2006).

Várias matérias-primas de biomassa foram exploradas para uso em adesivos para madeira de base biológica. Essas fontes renováveis incluem lignina (EL MANSOURI; A

PIZZI; SALVADÓ, 2007; LEI; PIZZI; DU, 2008), tanino (GONÇALVES, 2018; TEIXEIRA, 2020), amido (ZHANG D; ZHANG A; XUE, 2015) e óleos vegetais (XIA; LAROCK, 2010).

2.3. ÁCIDO CÍTRICO

De nome oficial ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) é um ácido orgânico fraco, cuja estrutura pode ser vista na Figura 2. Ele está presente no suco de frutas cítricas, é um metabólito comum de plantas e animais, sendo o principal intermediário do metabolismo de carboidratos (SOCCOL *et al.*, 2006; ANGUMEENAL; VENKAPPAYYA, 2013).

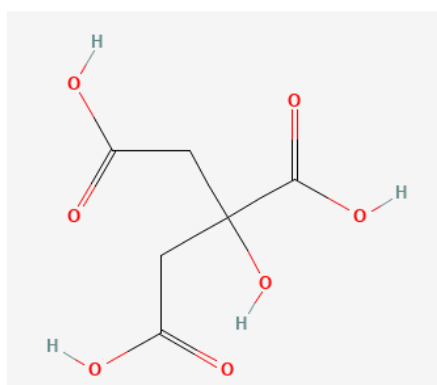


Figura 2: Estrutura do ácido cítrico. Fonte: NCBI (2022).

A fermentação da sacarose é o principal método de obtenção industrial do ácido cítrico. Ele é o principal ácido orgânico produzido pela fermentação hoje em dia e, embora seja uma das fermentações industriais mais antigas, sua produção mundial ainda está em rápido crescimento. Em 2007, mais de 1,4 milhões de toneladas de ácido cítrico foram produzidas globalmente. Já em 2013, este número chegou a 1,7 milhões de toneladas (SOCCOL *et al.*, 2006; BEROVIC; LEGISA, 2007; ZHANG *et al.*, 2014).

O ácido cítrico é amplamente utilizado nas indústrias de alimentos, bebidas e produtos farmacêuticos, como antioxidante, acidulante e no preparo de citratos medicinais, refrigerantes, sais efervescentes e nas confeitarias (ANGUMEENAL; VENKAPPAYYA, 2013).

Uma nova aplicação do ácido cítrico vem sendo estudada, visando a sua utilização como um potencial agente de ligação para compósitos e painéis de partículas e fibras de

diversas espécies. Tal interesse se dá pelo fato de o referido ácido apresentar três grupos carboxilas, os quais podem se tornar ésteres ao se ligarem aos grupos hidroxilas encontrados na madeira (WIDYORINI *et al.* 2016).

Nakamura (2018) avaliou as propriedades de painéis produzidos com fibras de coco-da-baía e ácido cítrico como adesivo e observou que o uso do ácido cítrico conferiu ao material maior resistência à deterioração por fungos e alta resistência à umidade. Os painéis fabricados apresentaram boas propriedades físicas e mecânicas tendo sua condição ótima constatada como uma prensagem a 185 °C por 10 min, com 18% de ácido cítrico e densidade de 0,9 g/cm³.

Gonçalves (2018) relata a produção de painéis de partículas de eucalipto e mistura adesiva de ácido cítrico/tanino com relevantes propriedades de inchamento em espessura e tração perpendicular. Para as propriedades medidas, os painéis produzidos apresentavam potencial para classificação como tipo P4 e P7 da NBR 14810-2 (ABNT, 2018), que lhes permitem ser utilizados da forma mais abrangente possível.

Umemura *et al.* (2012) também demonstraram em seus estudos a possibilidade de utilizar o ácido cítrico como um adesivo natural. O ácido cítrico foi usado na fabricação de moldes de casca de *Acacia mangium* e os moldes obtidos apresentaram boas propriedades mecânicas. A forma de adesão fornecida pelo ácido cítrico foi por ligação química e pôde ser observada pelos espectros FTIR com as ligações éster entre os grupos carboxila derivados de ácido cítrico e grupos hidroxila da casca.

Kusumah *et al.* (2017) obtiveram painéis de partículas de bagaço de sorgo doce e ácido cítrico como adesivo com propriedades físicas comparáveis às dos painéis ligados com adesivo de fenol-formaldeído e que satisfaziam os requisitos da norma JIS A 5908 para o tipo 18. A JIS A 5908 é uma norma da Associação Japonesa de Padrões, que especifica os painéis que são formados principalmente a partir de partículas de madeira por prensagem a quente com adesivos (painéis aglomerados).

Liao e Umemura (2016) utilizaram o bagaço de cana como matéria-prima para produção de painéis de partículas de baixa densidade, utilizando ácido cítrico e sacarose como adesivo. Os resultados obtidos mostraram que o aglomerado apresentou boas propriedades mecânicas e estabilidade dimensional, tendo seus principais parâmetros dentro dos padrões aceitáveis da norma JIS A 5908.

Zhao, Umemura e Kanayama (2015) investigaram os efeitos da adição de ácido cítrico sobre as propriedades de cura dos adesivos tanino-sacarose e as propriedades físicas do aglomerado formado utilizando estes adesivos. Foi possível mostrar que a adição de ácido cítrico promoveu uma diminuição da temperatura ótima de prensagem de 220 para 200 °C. Houve um aprimoramento das propriedades mecânicas e da resistência à água dos painéis e aqueles colados com 20,0% e 33,3% de adesivos de ácido cítrico satisfizeram os requisitos físicos do tipo 18 da JIS A 5908.

Os resultados desses estudos corroboram o proposto por Cahyonol e Syahidah (2019) de que as ligações fornecidas pelo ácido cítrico se mostram cada vez mais fortes e esse ácido se mostra um potente adesivo para produtos de madeira e outros materiais lignocelulósicos como bagaço, sorgo, talos de milho e bambu.

2.4. TANINO

Segundo Jorge e colaboradores (2001), o termo taninos foi inicialmente introduzido por Seguin em 1796 para descrever os constituintes químicos de tecidos vegetais responsáveis pela transformação de pele animal fresca em couro (curtimento; *tanning* em inglês).

No entanto, observou-se que a propriedade essencial dos taninos constituía na verdade em sua capacidade de complexar e precipitar proteínas. Desta forma, uma nova definição foi sugerida para aos taninos por Horvath, em 1981 (CANNAS, 1999 *apud* JORGE *et al.*, 2001). Resumidamente, a nova definição diz que as substâncias designadas como taninos caracterizam-se por:

- (1) serem compostos oligoméricos constituídos por unidades de estruturas múltiplas com grupos fenólicos livres;
- (2) apresentarem pesos moleculares que podem ir desde 500 até valores superiores a 20.000;
- (3) serem solúveis em água, à exceção de algumas estruturas de peso molecular elevado;
- (4) possuírem a propriedade de se ligarem a proteínas e formarem complexos tanino/proteína que podem ser solúveis ou insolúveis (JORGE *et al.*, 2001, p. 226).

Os taninos são usualmente divididos em dois grupos: taninos hidrolisáveis e taninos condensados (Figura 3). Os primeiros geralmente estão presentes em pequenas quantidades nos tecidos vegetais. Já os taninos condensados são mais comuns e estão

amplamente distribuídos na natureza. Por esta razão, estes são consideravelmente mais importantes do ponto de vista comercial (JORGE *et al.*, 2001; RAMIRES, 2010).

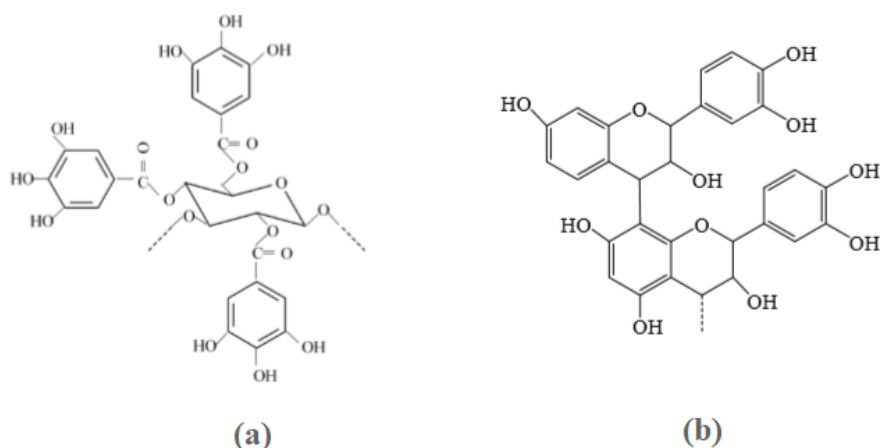


Figura 3: Representação de parte da estrutura química de taninos. a) Hidrolisáveis e b) Condensados.

Adaptada de Ramires (2010, p. 45).

Os taninos estão presentes na maioria das espécies vegetais e têm sua estrutura variável a depender de diversos fatores como: espécies, órgão coletado, época de coleta, idade e, ainda, do local da coleta. São encontrados em maiores teores nas cascas e/ou cerne das árvores, de onde são comumente extraídos (PIRES *et al.*, 2017).

A estrutura dos taninos é formada por uma grande quantidade de anéis fenólicos o que faz com que eles sejam uma alternativa possível aos compostos fenólicos derivados do petróleo (RAMIRES, 2010).

Com o objetivo de substituir os fenóis sintéticos, obtidos do petróleo, por fenóis naturais, em 1950 iniciaram-se os estudos dos adesivos tânicos em países como Austrália, Indonésia, Índia, Estados Unidos e Venezuela. Contudo, foi após a crise do petróleo, quando houve um interesse maior pelo desenvolvimento de resinas partindo de fontes naturais como o tanino, que o interesse nos adesivos tânicos se fortaleceu (RENZO, 2008; CARVALHO, 2016).

Vários pesquisadores demonstraram que os taninos podem ser utilizados com êxito como substitutos de fenol na produção de colas para madeira. Gonçalves (2018) enumerou alguns dos trabalhos que utilizaram o tanino como adesivo e apresentaram bons resultados, conforme descrito a seguir.

Carneiro *et al.* (2009) investigaram o efeito da hidrólise ácida dos taninos de *Eucalyptos grandis* nas propriedades de adesivos para juntas coladas e concluíram que este é um efeito positivo, por meio do qual, é possível reduzir a viscosidade dos adesivos e aumentar a resistência ao cisalhamento na linha de cola. Os melhores resultados foram verificados com taninos hidrolisados a pH 3 e tempo de reação de 30 minutos, para o qual se obteve também um baixo percentual de falha na madeira.

Mansouri *et al.* (2010) utilizaram tanino na formulação de um adesivo ecológico e não tóxico, com a grande vantagem da não emissão de gases orgânicos tóxicos. A formulação se constituía de lignina organossolúvel de palha de trigo, taninos e glioxal, apresentando 95,5 % dos seus constituintes naturais e foi capaz de atender às exigências quanto à resistência e emissão de formaldeído.

Zhao e Umemura (2014) demonstraram que uma mistura de tanino e sacarose pode ser usada como um adesivo natural para aglomerado. Foram encontrados valores ótimos para a proporção tanino/sacarose de 25/75% e teor de resina entre 30% e 40% em peso, para os quais as propriedades mecânicas dos aglomerados foram superiores aos requisitos da norma JIS A 5908 tipo 18 (2003).

Zhao e Umemura (2015) investigaram os efeitos da temperatura e do tempo de prensagem à quente em um adesivo composto por tanino e sacarose para painéis de partículas. As melhores condições foram relatadas como uma temperatura de 220 °C e tempo de 10 minutos quando as propriedades físicas do aglomerado colado satisfazem o requisito da norma JIS A 5908 tipo 18 (2003).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Foram utilizadas amostras de madeira de *Pinus taeda*, cedida pelo Setor de Produtos Florestais do Laboratório de Produtos Florestais (LPF), do Serviço Florestal Brasileiro (SFB), na forma de “*strands*” com aproximadamente 2 mm de espessura. Utilizou-se também cascas de cacau retiradas dos frutos cedidos pela Mars Center for Cocoa Science (MARS CACAU).

No preparo das resinas foram utilizados ácido cítrico anidro do fabricante THAILAND, na forma de cristais incolores e resina de tanino (PHENOTAN AG), doada pela Tanac SA, na forma de pó, ambos cedidos pelo LPF.

3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Antes de dar início à fabricação dos painéis, uma amostra das partículas de pinus e das cascas de cacau a serem utilizadas foi submetida a análise termogravimétrica com o intuito de verificar a faixa de temperatura na qual as partículas utilizadas não apresentavam degradação de suas macromoléculas (hemiceluloses, celulose e lignina). Utilizou-se um equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60H, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, de 25 °C a 800 °C, utilizando um fluxo de nitrogênio de 30 mL.min⁻¹, na Central analítica do Instituto de Química da UnB. As mesmas condições foram utilizadas para a análise dos painéis produzidos.

3.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A espectroscopia FTIR foi realizada em um espectrômetro da marca Varian modelo 640, na Central analítica do IQ – UnB. Foram analisadas partículas de pinus *in natura*, de casca de cacau *in natura* e dos painéis formados pelos diferentes tratamentos a fim de verificar suas propriedades químicas e possíveis ligações formadas.

As análises seguiram a metodologia de pastilha de brometo de potássio (KBr) sendo utilizadas aproximadamente 2,0 mg de amostra para 98,0 mg de KBr. As amostras foram previamente trituradas e peneiradas, quando necessário, e secas em estufa a 105 ± 2 °C para serem então homogeneizadas com KBr em almofariz de quartzo e, em seguida, moldadas manualmente em forma de pastilhas com a ajuda de uma prensa hidráulica.

3.4. ANÁLISE DO MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

As cascas de cacau foram retiradas dos frutos cedidos pela MARS CACAU e então secas e moídas (Figura 4). O material obtido passou por classificação granulométrica, sendo utilizado para as análises um pó fino e homogêneo de granulometria de 40 a 60 mesh. As análises foram realizadas nos Laboratório de Materiais e Combustíveis do IQ-UnB. Todas as análises foram feitas em triplicata.

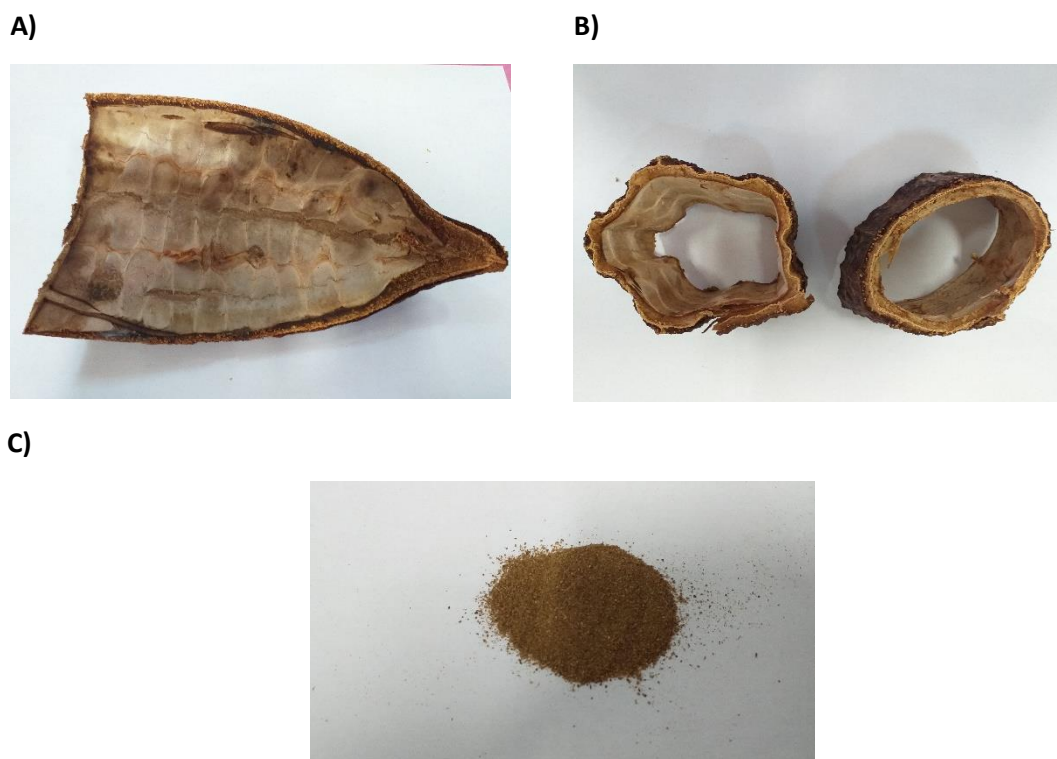


Figura 4: Beneficiamento da Casca de cacau: a, b) Material seco e c) material seco e moído.

Fonte: a autora.

3.4.1. Umidade

A determinação do teor de umidade foi realizada por gravimetria, utilizando-se uma estufa a 105 ± 2 °C onde foi colocado um cadinho de porcelana (previamente

preparado e tarado) contendo cerca de 1 g (precisão de $\pm 0,1$ mg) do material. Foi feito um acompanhamento da massa do material no cadinho até que esse apresentasse massa constante.

3.4.2. Holocelulose

Seguindo o procedimento descrito por Browing (1963 *apud* BRUM, 2007), realizou-se a determinação da holocelulose da casca de cacau. Em um erlenmeyer de 125,0 mL, foram colocados 2 g do material previamente seco a 105 ± 2 °C juntamente com 2,0 mL de solução de clorito de sódio 30 % (m/v) e 2,0 mL de solução de ácido acético 1:5 (v/v). Outro erlenmeyer de 25,0 mL invertido foi utilizado para tampar o primeiro e o conjunto foi então levado a aquecimento em banho termostatizado a $70,0 \pm 5$ °C. Foram feitas cinco adições das soluções de clorito de sódio e ácido acético respeitando o intervalo de 45 minutos entre elas. Após ser resfriada até 5 °C, a mistura foi filtrada em cadinho de vidro com placa porosa previamente seco e tarado. Realizou-se a lavagem da holocelulose com água repetidas vezes e uma vez com metanol. Por fim, foi realizada a secagem da holocelulose em estufa a 105 ± 2 °C até massa constante.

3.4.3. Celulose

O seguinte procedimento descrito por Kennedy, Phillips e Williams (1987 *apud* BRUM, 2007) foi utilizado para determinar o teor de celulose da casca de cacau: foi pesado, em balança de precisão $\pm 0,1$ mg, cerca de 1 g de holocelulose seca obtida conforme descrito no item (3.4.2), a qual foi adicionada a uma cápsula de porcelana, juntamente com 15,0 mL de solução de hidróxido de potássio 24 % (m/v). A mistura resultante foi mantida sob agitação por 15 horas a temperatura ambiente e, posteriormente, filtrada em cadinho de placa porosa previamente seco e tarado. O resíduo sólido resultante foi lavado duas vezes com solução de ácido acético 1,0 %; lavado com água destilada até atingir a neutralidade e, por último, lavado com etanol. A celulose obtida foi então seca em estufa a 105 ± 2 °C, até massa constante.

3.4.4. Hemiceluloses

Considerando que a soma da celulose mais hemiceluloses é igual à quantidade de holocelulose do material, a quantidade de hemiceluloses foi determinada pelo método da diferença, utilizando os valores anteriormente obtidos para holocelulose e celulose.

3.4.5. Lignina

3.4.5.1 Lignina Klason

A determinação do teor de Lignina Klason seguiu o procedimento descrito por Gomide e Demuner (1986 *apud* BRUM, 2007) e o teor de lignina solúvel em ácido sulfúrico foi determinado pela equação de Golschimid (1971 *apud* BRUM, 2007), por meio de espectrofotometria no UV/visível.

Inicialmente, realizou-se a determinação do teor de lignina Klason. Foram adicionados a um tubo de ensaio de 30,0 mL: 0,3 g de amostra (precisão de $\pm 0,1$ mg) e 3,0 mL de solução de ácido sulfúrico 72,0 % (v/v). O tubo foi colocado em um banho termostaticado a temperatura de 30 ± 2 °C e mantido sob constante agitação com o auxílio de um bastão de vidro pelo período de 1 hora. Logo em seguida, a mistura foi diluída em 84,0 mL de água e transferida para um frascote de vidro de 100,0 mL. O frasco foi então selado e aquecido a 120 °C por uma hora. Posteriormente, realizou-se a filtração da solução resultante em cadinho de placa porosa forrado com fibra de óxido de alumínio, previamente seco e tarado.

Foi realizada lavagem exaustiva da fração sólida resultante com água fervente e, em seguida à sua secagem em estufa a 105 ± 2 °C até peso constante, a porcentagem de lignina insolúvel (lignina Klason) pôde ser calculada.

3.4.5.2 Lignina Solúvel

Passando à quantificação da Lignina Solúvel, o filtrado coletado na etapa anterior foi colocado em um balão volumétrico de 1.000,0 mL e o volume ajustado com água destilada. Uma alíquota desta solução foi lida em um espectrofotômetro UV/Vis da marca Shimadzu modelo UV-2450 em dois diferentes comprimentos de onda: 215 e 280 nm. Como referência, utilizou-se uma solução de ácido sulfúrico $0,024 \text{ mol.L}^{-1}$ e a porcentagem foi calculada segundo a seguinte Equação 1:

$$L_{\text{Solúvel}} = \frac{4,53 (A_{215} - A_{280})}{300 * \text{Massa}_{\text{inicial}}} * 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

$L_{\text{solúvel}}$ é a porcentagem de lignina solúvel;

A_{215} é o valor da absorbância a 215 nm;

A_{280} é o valor da absorvância a 280 nm;

Esta equação é obtida pela resolução simultânea de:

$$A_{215} = 0,15Cd + 70C_1 \quad (\text{Equação 2})$$

$$A_{280} = 0,68Cd + 18C_1 \quad (\text{Equação 3})$$

Em que 0,15 e 0,68 são as absorvâncias ($L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$) dos produtos de degradação dos carboidratos a 215 e 280 nm, respectivamente. Os valores 70 e 18 são as absorvâncias da lignina a 215 e 280 nm, respectivamente. Cd é o valor da concentração dos produtos de degradação dos carboidratos em $g \cdot L^{-1}$. A partir do valor de C_1 calcula-se a concentração de lignina solúvel no filtrado e sua porcentagem na amostra (GOLSCHIMID, 1971 *apud* BRUM, 2007).

3.4.6. Extraíveis

A determinação do teor de extraíveis totais foi realizada seguindo a Norma M 3/89 da Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (ABTCP, 1974). Pesou-se, em balança de precisão de 0,1 mg, cerca de 2,0 g de amostra em cadinho de placa porosa previamente preparado e tarado. A extração se deu em um Soxhlet, onde o cadinho foi cuidadosamente acomodado, por um período de 8 horas, utilizando-se de uma solução de tolueno/etanol 2:1 (v/v). Após este período, a solução foi trocada por etanol e a extração prosseguiu por mais 8 horas. Realizou-se então lavagem do resíduo sólido do cadinho com água fervente até que o filtrado se tornasse incolor. Foi feita a secagem do material em estufa a $105 \pm 2^\circ C$ por mais 8 horas e a porcentagem de extraíveis foi determinada por diferença de massas.

3.4.7. Cinzas

A quantificação do teor de cinzas ou minerais foi realizada segundo procedimento sugerido pela norma M 11/77 da ABTCP (1974). Pesou-se, com precisão de 0,1 mg, cerca de 1,0 g do material em cadinho de porcelana previamente preparado e tarado e este foi levado a calcinação em mufla a $600^\circ C$ por 3 horas. Após resfriamento até temperatura ambiente, o resíduo foi pesado e a porcentagem de cinzas determinada.

3.5 PREPARO DOS PAINÉIS

3.5.1. Preparo das Partículas

As cascas de cacau e lascas de pinus foram trituradas em um moinho de martelos modelo MML-01 da LIPPEL Metal Mecânica (Figura 5A), utilizando-se a peneira lateral (Figura 5B) para uma primeira classificação do material. O material moído foi coletado e acondicionado em sacos plásticos.

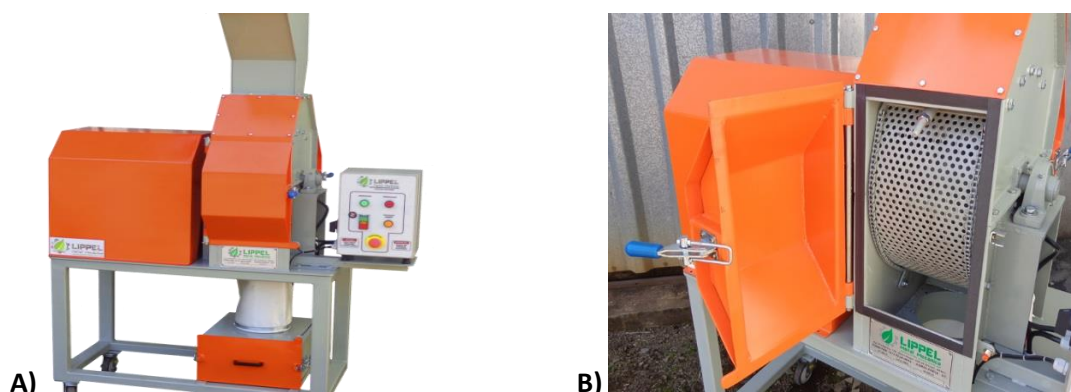


Figura 5: Moinho de martelos utilizado para triturar as partículas. Fonte: LIPPEL (2020).

Para obtenção da granulometria desejada, as partículas de pinus e casca de cacau moídas passaram por uma nova etapa de classificação, utilizando um Agitador eletromagnético da marca Bertel (Figura 6) com peneiras redondas de 7, 14 e 20 mesh para análise granulométrica. Foram utilizadas as partículas que passaram pela peneira de 7 mesh e ficaram retidas sobre a de 20 mesh, sendo descartas os grossos e finos.



Figura 6: Agitador eletromagnético utilizado na classificação granulométrica das partículas.

Fonte: A autora.

Levando em conta o grande volume de partículas de Pinus a serem classificadas e buscando facilitar este processo, as mesmas foram submetidas a uma etapa prévia de classificação, utilizando-se uma Classificadora (Figura 7) disponível no Galpão de Produtos do LPF com peneiras quadradas de aberturas de 3,0; 1,5 e 1,0 mm e desta forma somente os finos e as partículas contidas entre as peneiras de 1,5 e 1,0 mm desta classificação foram utilizados para classificação final com agitador eletromagnético, seguindo metodologia supracitada.



Figura 7: Classificadora do Galpão de Produtos do LPF. Fonte: a autora.

3.5.2. Preparo dos Adesivos

Segundo Iwakiri (2005a *apud* PEREIRA, 2017), são normalmente utilizados em painéis aglomerados teores de resina variando de 6,0% a 12,0% com base no peso seco dos painéis. Sendo esta uma pesquisa com enfoque qualitativo com relação a escolha do adesivo, optou-se pela utilização de um teor de resina de 15,0%, um pouco maior que o da literatura, com base em trabalhos anteriores deste grupo de pesquisa e buscando garantir a adesividade. Dois adesivos diferentes serão utilizados: adesivo de ácido cítrico e adesivo misto de ácido cítrico e tanino.

O adesivo de ácido cítrico foi preparado na forma de solução aquosa 50,0% (m/v). Para isso, o ácido cítrico, em formas de cristais incolores, foi dissolvido em volume adequado de água submetendo a agitação manual com bastão de vidro. O adesivo de tanino-ácido cítrico foi preparado em banho-maria a aproximadamente 50 °C sendo feita

inicialmente a mistura do tanino à água e por fim adição do ácido cítrico até completa solubilização. A Figura 8 ilustra o aspecto dos adesivos prontos para aplicação.



Figura 8: Soluções adesivas prontas para uso. Ácido cítrico/tanino (2:1) (AC/T) à esquerda e ácido cítrico puro (AC) à direita. Fonte: a autora.

Para as formulações com adesivo comercial, utilizou-se resina de uréia-formaldeído (UF) e sulfato de amônio como catalisador. A massa de catalisador foi pesada e então triturada com bastão de vidro para redução do tamanho dos cristais. Em seguida, pesou-se a massa da resina UF em um béquer e a massa de catalisador foi misturada à resina instantes antes de iniciar a aspersão sobre as partículas.

3.5.3. Confeção dos painéis

A confecção dos painéis teve como base a metodologia descrita por Umemura *et al.* (2012) e Umemura, Sugihara e Kawai (2015) nas quais o ácido cítrico foi utilizado como adesivo. As etapas de fabricação dos painéis, envolvendo o seu preparo e prensagem, foram realizadas no Setor de Produtos do LPF-SFB, em Brasília-DF.

Foram produzidos painéis de partícula de média densidade (MDP) com densidade aparente alvo $0,65 \text{ g/cm}^3$ e espessura de 1 cm na dimensão 15 cm de largura por 15 cm de comprimento, quando utilizado adesivo comercial, e na dimensão 17 x 17 cm, para os painéis com adesivos provenientes de fontes renováveis. Os painéis definitivos foram confeccionados na dimensão 26 cm de largura por 28 cm de comprimento e espessura de 1 cm.

A primeira etapa na confecção dos painéis consistiu na mistura da solução adesiva com as partículas. Para isso, foi utilizado um misturador de massas adaptado para mistura de partículas (Figura 9), com uma pequena abertura circular onde foi possível acoplar

uma pistola de ar pulverizadora, contendo a solução adesiva (AC ou AC/T), e assim realizar a aspersão do adesivo nas partículas sob agitação a fim de garantir que a distribuição do adesivo se desse de maneira homogênea.



Figura 9: Etapa de mistura dos adesivos com as partículas a) Misturador de massas adaptado para mistura de partículas; b) Pistola de ar pulverizadora; c) Partículas de Pinus, partículas de Cacau e adesivos utilizada na confecção de um dos painéis; d) Partículas após mistura sendo retiradas para secagem.

Fonte: a autora.

A mistura de partículas e resina foi retirada do misturador e distribuída em bandejas de alumínio. Estas bandejas foram levadas a uma estufa com circulação de ar, da marca Marconi, modelo MA 035, por aproximadamente 6 horas a 75 °C, conforme adaptação de Zhao e Umemura (2014).

A etapa de secagem em estufa é necessária para que haja remoção da água, utilizada no preparo das resinas, até percentuais inferiores a 5,0%. Isto evita interferências na reação de polimerização e possibilita melhora nas propriedades dos painéis, assim como comprovada por Kusumah *et al.* (2016) ao utilizar partículas pré-secas. A secagem prévia das partículas também foi feita como o objetivo de evitar a formação de vapor d'água dentro dos painéis durante a prensagem a quente.

Os painéis formados com resina comercial de uréia-formaldeído não utilizam água em sua formulação e, portanto, não precisam passar por esta etapa de secagem. Da mistura dos adesivos com as partículas passou-se direto à formação do colchão conforme será explicado a seguir.

A formação dos colchões envolveu o uso de uma caixa de formação, com as dimensões desejadas ao painel, disposta sobre uma chapa de alumínio previamente revestida com uma camada de óleo para compressores (Super Fox Lub 150). A mistura partícula-adesivo seca foi distribuída manualmente, de maneira uniforme, no interior da caixa formadora e a formação do colchão se deu por meio da realização de pressão manual com a tampa do molde.

Os colchões formados tinham altura aproximada de 3,5 cm. Sob a chapa de alumínio foram colocadas duas barras de ferro, de altura 1,0 cm, a cerca de 1,5 cm das laterais do colchão para controlar a espessura final do painel formado e, sobre o colchão, foi colocada ainda uma nova chapa de alumínio untada. As principais etapas para a montagem do colchão podem ser vistas na Figura 10.

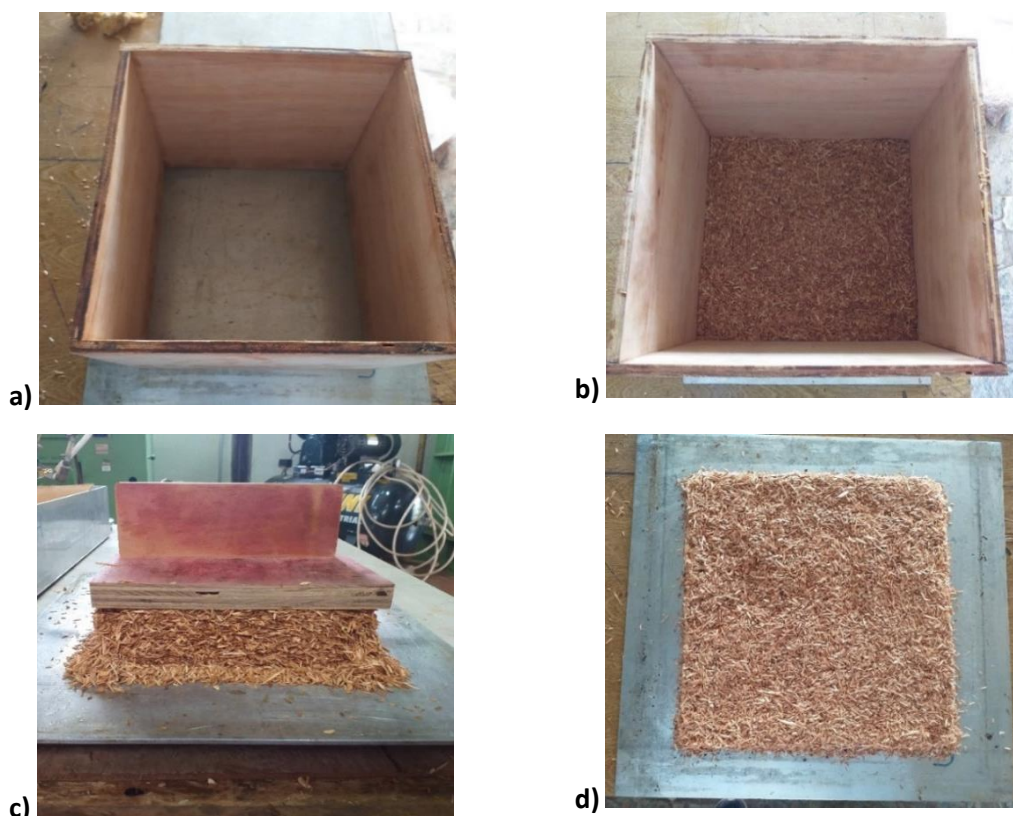


Figura 10: Montagem do colchão de partículas. a) Caixa formadora sobre chapa de alumínio “untada”; b) Partículas espalhadas dentro da caixa formadora; c) Tampa do molde utilizada para exercer pressão e deixar as partículas no formato do molde; d) Colchão formado. Fonte: a autora.

A prensagem dos painéis foi feita a quente, em prensas hidráulicas (Figura 11) pré-aquecidas, aplicando a força necessária para que os pratos superiores da prensa pressionassem os espaçadores de metal com pressão suficiente para mantê-los presos, mas sem danificar os pratos. Acompanhou-se a elevação da temperatura ao longo da prensagem utilizando um cabo termopar do tipo “T” inserido no interior dos painéis e conectado a um multímetro que registrava a temperatura a cada 30 segundos, para mensuração das taxas de aquecimento interno em cada tratamento. O tempo de prensagem foi de 10 minutos para os painéis produzidos com adesivo de fonte renovável e 8 minutos para os painéis com adesivo de ureia.

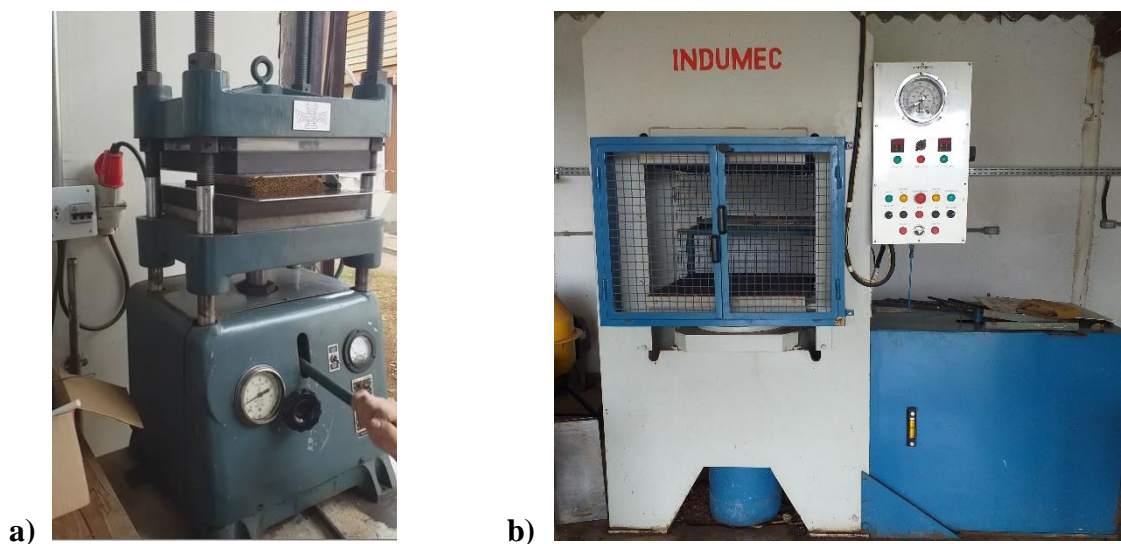


Figura 11: a) Prensa Wabashi utilizada para a confecção dos painéis de teste nas dimensões 15 x 15 cm e 17 x 17 cm; b) Prensa Indumec utilizada na confecção dos painéis definitivos de 26 x 28 cm. Fonte: a autora.

Após a prensagem, os painéis foram resfriados em condições ambientes, descolados das chapas, identificados e conduzidos à sala de climatização do LPF, sob $(20 \pm 3) ^\circ\text{C}$ de temperatura e $(65 \pm 5) \%$ de umidade relativa do ar, conforme padrão estabelecido pela NBR 14810-2 (ABNT, 2018), até massa constante para posteriores caracterização física e mecânica, um período de aproximadamente 20 dias.

3.5.3.1 Painéis Definitivos

Com base nos melhores resultados observados nos painéis de teste, escolheu-se como tratamento para a produção dos painéis definitivos a substituição parcial das partículas de pinus por casca de cacau, utilizando como adesivo a mistura de ácido cítrico e tanino na proporção 2:1.

Os painéis definitivos foram produzidos em triplicata nas dimensões de 28 x 26 cm por meio de prensagem a 180 °C por 10 minutos e teor de resina de 15%.

Três diferentes tratamentos foram feitos a fim de verificar qual a melhor proporção de cascas de cacau a ser adicionada. Desta forma, no primeiro tratamento foi feita uma referência em que as cascas de cacau não foram adicionadas. No segundo, 10% das partículas de pinus foram substituídas por partículas de casca de cacau e, no terceiro tratamento, 30% das partículas de pinus foram substituídas por partículas de casca de cacau.

Para facilitar a identificação do tipo de tratamento em cada painel, foram utilizados códigos expandidos, considerando o percentual de cascas de cacau em cada um deles. Desta forma, temos:

PC00: Painel produzido com partículas de pinus sem cascas de cacau - 0%.

PC10: Painel produzido com a substituição de 10% das partículas de pinus por partículas de casca de cacau.

PC30: Painel produzido com a substituição de 30% das partículas de pinus por partículas de casca de cacau.

3.6. AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E MECÂNICAS DOS PAINÉIS

Foram realizados os seguintes ensaios e caracterizações para aferir a resistência à água e qualidade da colagem dos painéis produzidos: densidade aparente (ρ), absorção de água (AA), inchamento em espessura (IE) e resistência à tração perpendicular (TP).

Para realização dos testes, os painéis foram divididos em corpos de prova, utilizando-se uma serra circular esquadrejadeira na carpintaria do LPF, seguindo as especificações da NBR 14810-2 (ABNT, 2018). Inicialmente, foi realizado o corte das bordas, excluindo aproximadamente 1 cm das extremidades de cada painel e então foi realizado o corte de corpos de prova de 5 cm x 5 cm (comprimento x largura). O esquema de corte pode ser visto na Figura 12.

De cada painel foram obtidos nove corpos de prova dos quais quatro foram usados nos testes de resistência à tração perpendicular (TP) e cinco nos ensaios de inchamento em espessura (IE) e absorção de água (AA). As bordas dos painéis também foram guardadas a fim de serem trituradas e utilizadas na realização de ensaio de Espectroscopia na região do infravermelho e Termogravimetria.

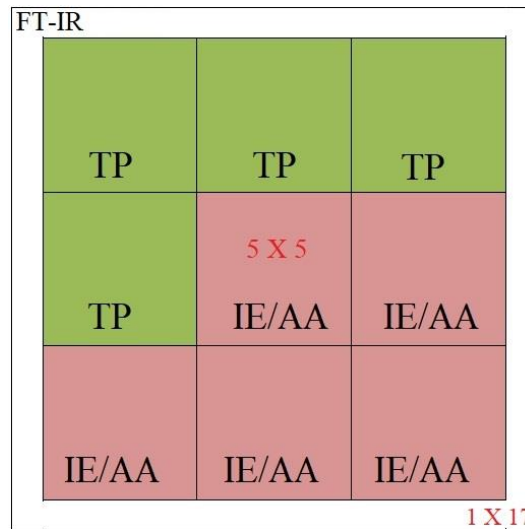


Figura 12: Esquema de corte dos corpos de prova para ensaios de TP (Resistência a tração perpendicular), IE (Inchamento em espessura), AA (absorção de água) e FT-IT (Espectroscopia na região do infravermelho). Fonte: a autora.

Para caracterização dos painéis definitivos foi acrescentado o ensaio de Resistência à Flexão estática. Para sua realização, confeccionou-se 4 corpos de prova de 23 x 5 cm de cada um dos painéis (Figura 13), seguindo especificações da ABNT NBR 14810-2 (2018).



Figura 13: Corpos de prova obtidos para o ensaio de Resistência à Flexão estática. Fonte: a autora

Depois de confeccionados, os corpos de prova foram levados novamente para a sala de climatização, onde permaneceram por mais alguns dias até a realização dos ensaios.

A densidade aparente de todos os corpos de prova de cada painel foi mensurada utilizando-se um paquímetro digital (Figura 14A) para determinação das medidas de comprimento e largura. A espessura foi obtida com um relógio comparador (Figura 14B). Em uma balança digital com resolução de 0,1 g foram obtidas as massas dos corpos de prova.

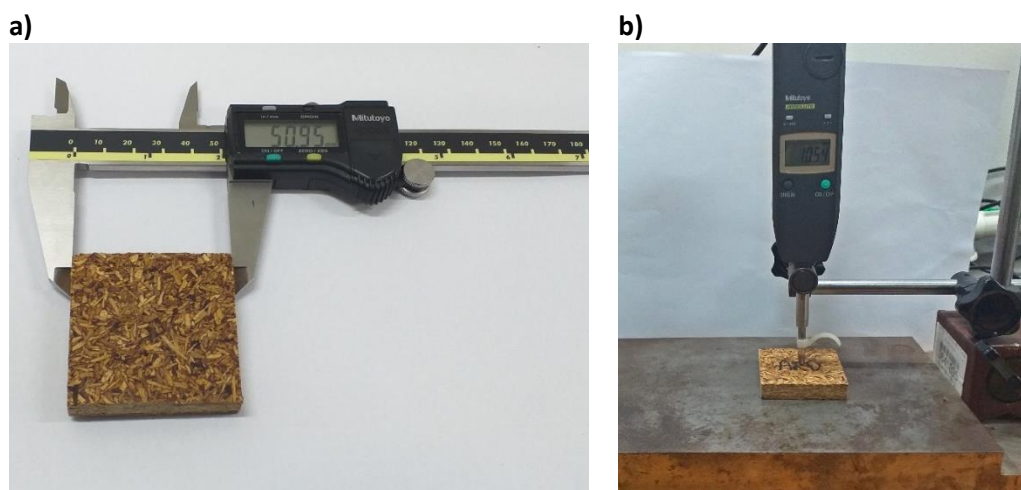


Figura 14: a) Largura de um corpo de prova sendo medida com Paquímetro digital da marca *Mitutoyo Absolute*, modelo CD-8 CX-B, precisão de 0,01 mm; b) Espessura de um corpo de prova sendo medida com um Relógio comparador da marca *Mitutoyo Absolute AOS Digimatic*. Fonte: a autora.

A densidade aparente de cada corpo de prova pode então ser medida por meio da Equação 4:

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

ρ : densidade aparente (g/cm^3);

M: Massa (g);

V: Volume (cm^3).

Os ensaios de absorção de água e inchamento em espessura foram conduzidos através da imersão dos corpos de prova em um recipiente com água a temperatura

ambiente, utilizando um suporte de porcelana para manter os corpos de prova totalmente imersos durante todo o ensaio (Figura 15).

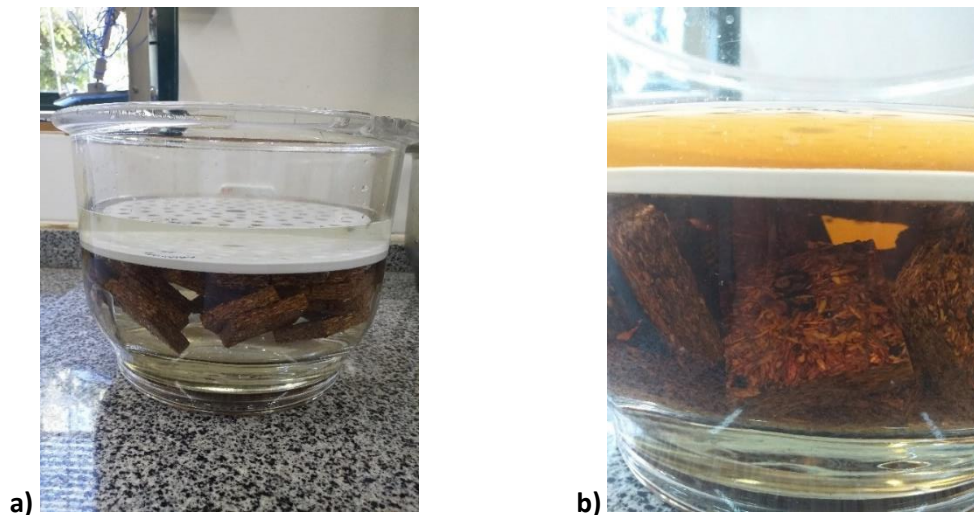


Figura 15: a) Corpos de prova totalmente imersos na água para ensaios de Inchamento em Espessura e Absorção de Água b) Mudança na cor da água e na espessura dos corpos de prova após 24 h de imersão.

Fonte: a autora.

Após a imersão por 24 horas a umidade excessiva dos corpos de prova foi retirada com papel toalha e mensurou-se as suas espessuras e massas para cálculo do IE a AA, conforme Equações 5 e 6.

$$IE = \frac{E_f - E_i}{E_i} * 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

IE = inchamento em espessura (%);

E_f = espessura final após imersão em água (mm);

E_i = espessura inicial (mm).

$$AA = \frac{m_f - m_i}{m_i} * 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Em que:

AA = absorção de água (%);

M_f = massa final após imersão em água (g);

M_i = massa inicial (g).

Para a realização do teste de resistência à tração perpendicular (ligação interna), foram inicialmente medidos comprimento e largura dos corpos de prova para posterior cálculo da sua área superficial. Em seguida, os corpos de prova foram colados em superfícies de blocos de madeira em posições alternadas, utilizando-se cola Premium Wood Glue, da marca Titebond II, formando assim o conjunto bloco de tração – corpo de prova – bloco de tração, por meio da aplicação de pressão moderada, conforme ilustra a Figura 16.

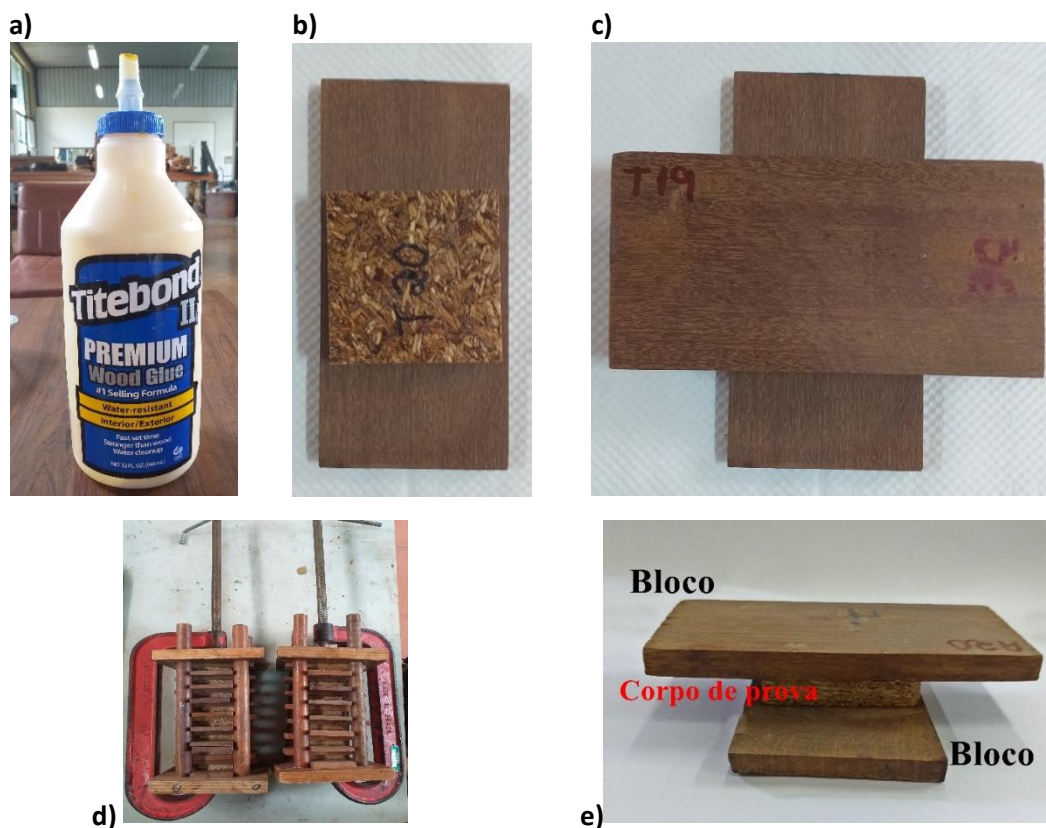


Figura 16: Preparo dos corpos de prova para o ensaio de TP a) Cola utilizada; b) Corpo de prova sendo colado no meio de um bloco de madeira; c) Segundo bloco de madeira sendo colado no corpo de prova perpendicularmente ao primeiro; d) Dispositivo utilizado para realizar pressão sobre o conjunto bloco-corpo de prova-bloco e garantir a colagem; e) Conjunto a ser utilizado nos testes de TP.

Fonte: a autora.

Quatro dias após a colagem, realizou-se o ensaio de tração em uma máquina universal (Figura 17) que exercia força de tração sob os blocos, empurrando-os em sentidos opostos. Por meio desse ensaio foram obtidos dados da carga na ruptura para cada material testado.

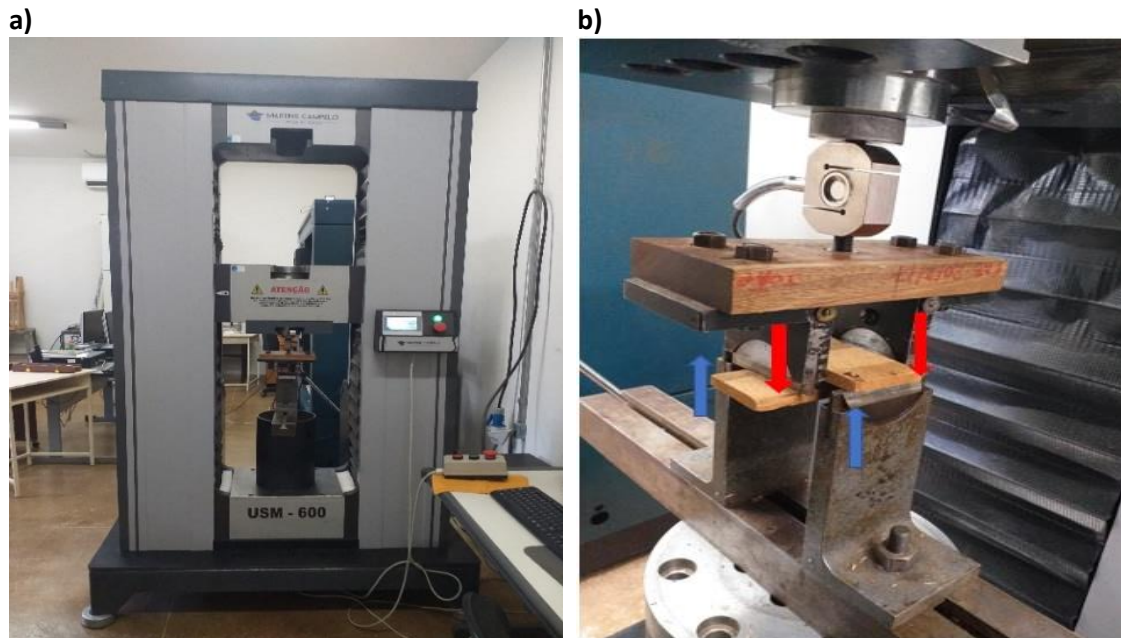


Figura 17: Ensaio de TP a) Máquina Universal Servo Mecânica modelo USM – 600 (600 kN – 60tf);
 b) Bloco posicionado na máquina com as setas indicando o sentido das forças que são aplicadas.

Fonte: a autora.

Para determinação da Resistência à Tração Perpendicular, foi utilizada a Equação 7, conforme estabelecido na NBR 14810-2 (ABNT, 2018).

$$TP = \frac{P}{S} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

TP = resistência à tração perpendicular (Força/Área), (MPa);

P = carga na ruptura, (kgf);

S = área da superfície do corpo de prova, (cm²).

Para os ensaios de Resistência à flexão estática e módulo de elasticidade, inicialmente foi realizada a determinação das dimensões dos corpos de prova. Com um relógio comparador, mediu-se a espessura dos corpos de prova no ponto de intersecção das diagonais de cada corpo de prova. Com um paquímetro, mediu-se a largura dos corpos de prova em um ponto paralelo às extremidades transversais, passando pela intersecção das diagonais, conforme ilustrado na Figura 18.

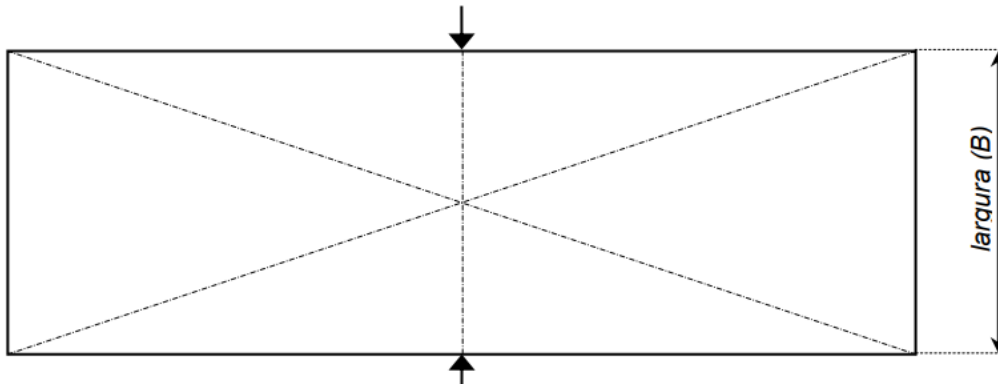


Figura 18: Pontos de medição no corpo de prova para o ensaio de flexão estática.

Fonte: ABNT NBR 14810-2 (2018).

Os corpos de prova foram posicionados em uma máquina universal de ensaios, marca Martins Campelo, com os seus extremos sobre os dois apoios da máquina, de modo que o dispositivo para aplicar a carga coincidissem com o centro do corpo de prova. O mesmo pode ser visto na Figura 19.



Figura 19: Corpo de prova posicionado sobre os apoios da máquina universal de ensaios. Fonte: a autora.

O ensaio se inicia com o indicador de carga da máquina universal zerado, que então é acionada com velocidade constante. Foi utilizada uma célula de carga de 500 kgf e velocidade constante de 6 mm/min, que foi suficiente para que o rompimento dos corpos de prova acontecesse no intervalo de (60 ± 30) s, conforme estabelecido pela norma ABNT NBR 14810-2 (2018). Desse ensaio, foi anotada a carga no limite proporcional

(P1), registrada no indicador de cargas da máquina universal de ensaios, e o valor da força de ruptura registrado.

A resistência à flexão estática (MOR) dos corpos de prova pôde então ser calculada por meio da Equação 8:

$$\text{MOR} = \frac{1,5 * (P * D)}{B * (E)^2} \quad (\text{Equação 8})$$

Em que:

MOR: é o módulo de resistência à flexão estática, (N/mm²);

P: é a carga de ruptura lida no indicador de cargas, (N);

D: é a distância entre apoios do aparelho, (mm);

B: é a largura do corpo de prova, (mm);

E: é a espessura do corpo de prova, (mm).

O módulo de resistência à elasticidade (MOE) dos corpos de prova foi determinado por meio da Equação 9.

$$\text{MOE} = \frac{P1 * D^3}{d * 4 * B * (E)^3} \quad (\text{Equação 9})$$

Em que:

MOE: é o módulo de elasticidade, (N/mm²);

P1: é a carga no limite proporcional lida no indicador de cargas, (N);

D: é a distância entre os apoios do aparelho, (mm);

d: é a deflexão, (mm), correspondente à carga P1;

B: é a largura do corpo de prova, (mm);

E: é a espessura do corpo de prova, (mm).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS *IN NATURA*

Por meio da caracterização físico-química da casca de cacau, foi possível obter os teores dos seus constituintes celulares (celulose, hemiceluloses e lignina) e de alguns constituintes menores. A Tabela 1 ilustra os valores percentuais desses constituintes obtidos neste trabalho e em pesquisas anteriores descritas na literatura para as cascas de cacau.

TABELA 1: Caracterização Físico-Química dos componentes da casca de cacau.

	Este trabalho	Mororó (2007*)	Pinheiro e Silva (2017)
Holocelulose	41,4 %	50,20 %	52,76 %
Celulose	24,4 %	31,45 %	32,46 %
Hemiceluloses	17,0 %	18,75 %	20,3 %
Extraíveis	18,8 %	29,90 %	30,56 %
Lignina	29,17 %	15,68 %	18,24 %
Cinzas	11,36 %	11,60 %	7,10 %

* *apud* Pinheiro e Silva (2017).

A casca de cacau apresenta uma composição equilibrada. Com relação às possíveis aplicações que podem ser dadas a ela, o teor de carboidratos (holocelulose) é importante, por exemplo, para a produção de hidrogel enquanto que o teor de lignina poderia ser explorado na produção de adsorventes.

Na produção de painéis de partículas normalmente utiliza-se materiais lenhosos cuja composição envolve altas quantidades de celulose e lignina, mas baixo teor de hemiceluloses. Duarte (2017, p.94) aponta que a composição química da madeira é em média: 40% a 50% de celulose; 10% a 20% de hemiceluloses; 30% a 40% de lignina total; 5% a 15% de extrativos; 0,1% a 5,0% de cinzas.

Em quantidades altas, as hemiceluloses atuam aumentando a capacidade de absorção de água dos painéis, uma vez que são hidrofílicas. Por outro lado, elas também

são importantes para melhorar as propriedades de resistência dos painéis e, quando em teores muito baixos, provocam redução na adesão entre as partículas (YE *et al.* 2007).

A lignina é o componente responsável pela durabilidade natural da madeira, contribuindo em aspectos como rigidez, proteção dos ataques por microrganismos e sustentabilidade para as fibras e para os vasos (DUARTE, 2017).

Alterações indesejáveis podem ser observadas em painéis com altas porcentagens de cinzas, pois o teor de cinzas afeta o pH da madeira, tendendo a causar a pré-cura da resina. Dessa forma, o grau de adesão entre as partículas é prejudicado o que provoca a redução das propriedades mecânicas dos painéis (IWAKIRI, 2005 *apud* NOGUEIRA; LAHR; GIACON, 2018).

As curvas das análises Termogravimétrica (TG) e Termogravimétrica Diferencial (DTG) das partículas de pinus e das cascas de cacau *in natura* podem ser verificadas nas Figuras 20 e 21.

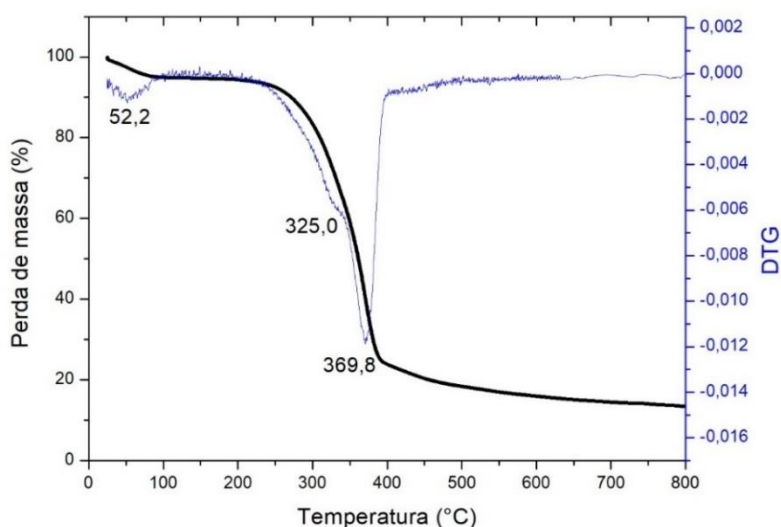


Figura 20: Curvas de TG e DTG das partículas de Pinus. Fonte: a autora.

São observadas três faixas de degradação principais, sendo que a primeira ocorre em temperaturas baixas (~ 25 a 97 °C), com um pico no DTG indicando perda de massa em $\sim 52,2$ °C relacionada à perda de umidade da biomassa.

O segundo, e mais significativo decaimento, é um ombro do lado esquerdo da curva em aproximadamente 325 °C, seguido por um grande pico em aproximadamente $369,8$ °C, indicando que ocorrem pelo menos duas etapas de decomposição. Esta é uma fase caracterizada como volatilização da amostra onde são observadas, respectivamente, a

decomposição das hemiceluloses e da celulose que, neste caso, correspondeu a uma perda de massa de ~59 % (COUTINHO, 2018).

A volatilização da lignina é o último estágio de decomposição da biomassa. Ela ocorre em uma faixa mais ampla de temperatura e sua curva de degradação térmica sobrepõe a curva de degradação da celulose e hemiceluloses (COUTINHO, 2018; CHEN *et al.*, 2015).

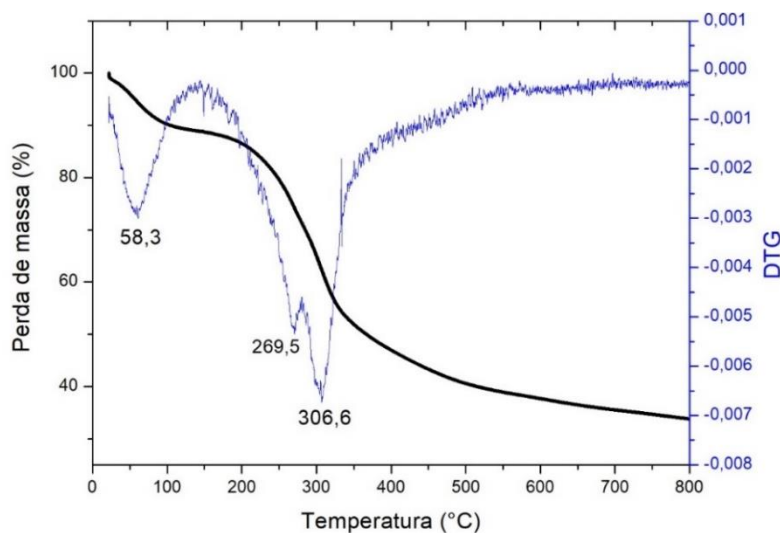


Figura 21: Curvas de TG e DTG das partículas de Casca de Cacau. Fonte: a autora.

As curvas de TG/DTG para as cascas de cacau também apresentaram três faixas principais de degradação, sendo a primeira (~23 °C a 90 °C) atribuída à perda de água e correspondendo a ~10 % de perda de massa. O segundo decaimento ocorre em torno de 269,5 °C e pode ser atribuído à degradação principalmente das hemiceluloses e parte da celulose. O terceiro é o decaimento mais significativo e corresponde à degradação da celulose e possivelmente ao início da degradação da lignina (COUTINHO, 2018).

Ao fim do processo de degradação térmica da biomassa, obteve-se uma massa residual de aproximadamente 33,7%. Esse percentual significativo de material resistente a temperatura também foi observado por Coutinho (2018) que relata uma massa residual de 35% em peso ao fim da degradação da casca de cacau.

Os dados de perda de massa corroboram ainda com os resultados encontrados para a composição lignocelulósica do material: a perda mais significativa é atribuída aos 41,4% de hemiceluloses e celulose, seguida de lignina, que corresponde a 29,17%, em massa, da composição da casca de cacau. Os 33,7 % de resíduos resistentes ao processo

de degradação térmica do material se relacionam com os 11,36% de cinzas do mesmo, um percentual elevado quando comparado ao de outras biomassas.

Até aproximadamente 230 °C, as partículas de pinus e casca de cacau *in natura* apresentaram taxa de degradação moderada, cerca de 10 %. Acima dessa temperatura, observa-se um crescimento abrupto da perda de massa, indicando que a exposição dessas partículas a temperaturas maiores que 230 °C pode levar a uma severa perda da integridade estrutural devido à degradação térmica de componentes fundamentais para a manutenção da resistência. A análise termogravimétrica demonstrou que a faixa ideal para a prensagem da biomassa, conservando a estrutura das partículas utilizadas, se encontra entre aproximadamente 110 e 230 °C. Isso nos permite concluir que as temperaturas de 160 e 180 °C usadas nas prensagens dos painéis se enquadram na zona de estabilidade térmica das partículas e deve ser capaz de ligá-las sem provocar danos à estrutura das mesmas.

A caracterização qualitativa dos picos obtidos por Espectroscopia no Infravermelho, por comparação com dados tabelados, possibilita descrever e confirmar a presença de grupos químicos responsáveis pela estrutura de uma amostra em estudo (VICTOR, 2014). Nas Figuras 22 e 23 se encontram o espectro de uma amostra das partículas de Pinus e casca de cacau *in natura* utilizadas para a confecção dos painéis.

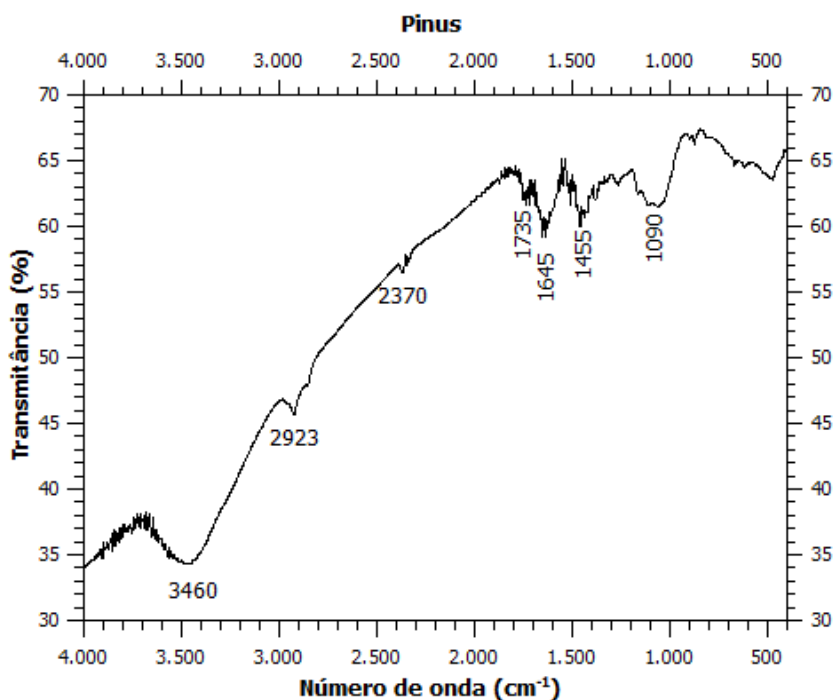


Figura 22: Espectro FTIR do Pinus *in natura*. Fonte: a autora.

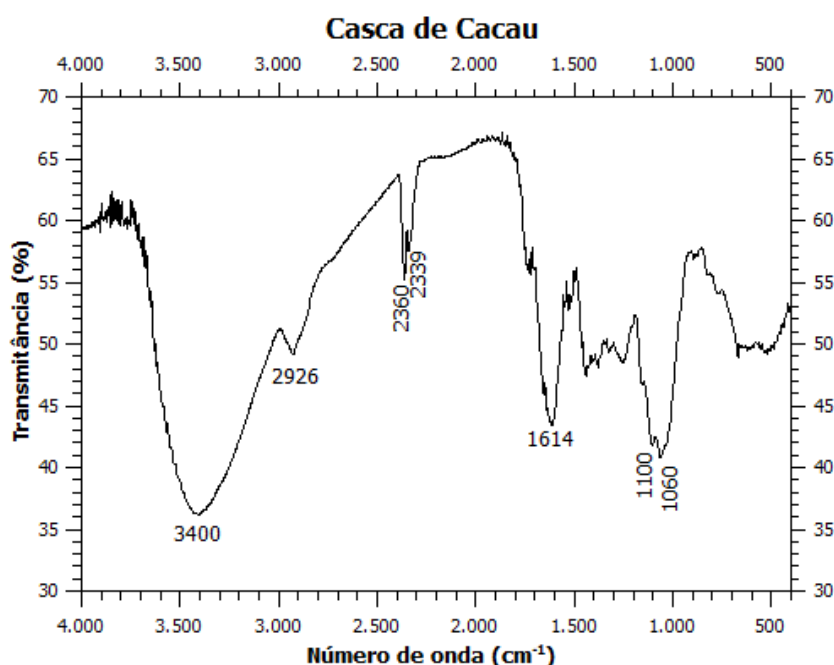


Figura 23: Espectro FTIR da Casca de Cacau *in natura*. Fonte: a autora.

A banda larga observada na região de 3400 cm^{-1} dos espectros indica a presença dos grupos hidroxilas da biomassa. Outra banda, por volta de 2920 cm^{-1} , é atribuída ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico de grupos CH_2 (CASTRO, 2003). As bandas na região entre $1730 - 1740\text{ cm}^{-1}$ correspondentes ao estiramento axial de grupos carboxílicos da estrutura da lignina foram observadas com baixa intensidade de pico. A banda um pouco mais intensa com pico em 1100 cm^{-1} se deve aos estiramentos do grupo C-O da celulose, hemiceluloses e lignina ou C-O-C da celulose e hemiceluloses (BRUM, 2007).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PAINÉIS

4.2.1 Painéis de teste para escolha do adesivo de fonte renovável

Na Figura 24 estão apresentados os painéis do primeiro tratamento. Foram produzidos seis painéis: três painéis utilizando somente o ácido cítrico como adesivo (Figura 24a) e três utilizando mistura adesiva de ácido cítrico e tanino (Figura 24b).

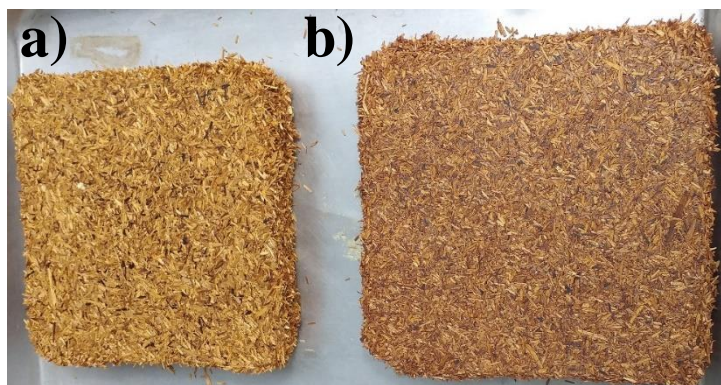


Figura 24: Painéis produzidos com Pinus e adesivo de fonte renovável: a) 100% Ácido Cítrico; b) Ácido cítrico + Tanino (2:1). Fonte: a Autora.

Os dois adesivos de fontes renováveis testados apresentaram capacidade de aglutinar as partículas de pinus proporcionando a formação de painéis, variando-se apenas a qualidade do painel formado.

Os resultados médios obtidos para os testes físicos - inchamento em espessura, absorção de água - e mecânicos - resistência à tração perpendicular - podem ser vistos na Tabela 2 junto com o valor da densidade aparente dos painéis.

TABELA 2: Resultados médios (média \pm desvio padrão) obtidos para as propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos para a escolha do melhor adesivo de fonte renovável a ser empregado.

	Adesivo	ρ (g/cm ³)	IE 24h (%)	AA 24h (%)	TP (MPa)
Pinus	AC	0,66 \pm 0,05	33 \pm 3	94 \pm 3	0,45 \pm 0,03
Pinus	AC/T	0,68 \pm 0,01	33 \pm 6	86 \pm 6	0,55 \pm 0,03

Em que: AC = ácido cítrico; AC/T = formulação adesiva de ácido cítrico e tanino; ρ = densidade aparente (a 12% de umidade); IE = Inchamento em espessura; AA = Absorção de água; TP = Resistência à tração perpendicular.

De acordo com a norma NBR 14810-1 (ABNT, 2013), são considerados painéis de média densidade (MDP) aqueles cuja densidade está entre 0,6 e 0,8 g/cm³. Dessa forma, os painéis formados podem ser classificados como MDP uma vez que a densidade média calculada se encontra nesta faixa.

Conforme NBR 14810-2 (ABNT, 2018), é requerido um valor mínimo de Resistência a tração perpendicular de 0,4 MPa e valor máximo de inchamento em

espessura de 22%, para que o painel formado se enquadre em alguma das suas classificações para MDP. Portanto, valores de TP acima de 0,4 MPa e valores de IE abaixo de 22 %, podem ser considerados como bons resultados aos testes de propriedades físico-mecânicas.

Os painéis formados para os dois tratamentos obtiveram valores médios de TP superiores a 0,4 MPa. Aqueles onde se utilizou a mistura adesiva de ácido cítrico e tanino apresentaram os melhores resultados. Os valores de IE se mostraram acima dos exigidos pela norma. No entanto, nenhum dos painéis chegou a ter a sua estrutura comprometida pela imersão em água, permanecendo com bom aspecto estrutural após o ensaio, conforme pode ser visto na Figura 25.

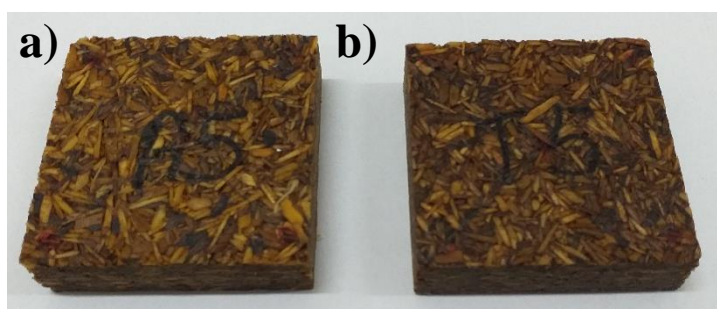


Figura 25: Corpos de prova após imersão em água por 24 horas: A) Pinus + Ácido cítrico; b) Pinus + Ácido cítrico/Tanino. Fonte: a Autora.

Os resultados dos espectros FTIR dos painéis triturados, constituídos de Pinus e adesivos de ácido cítrico e mistura ácido cítrico/tanino, são apresentados na Figura 26.

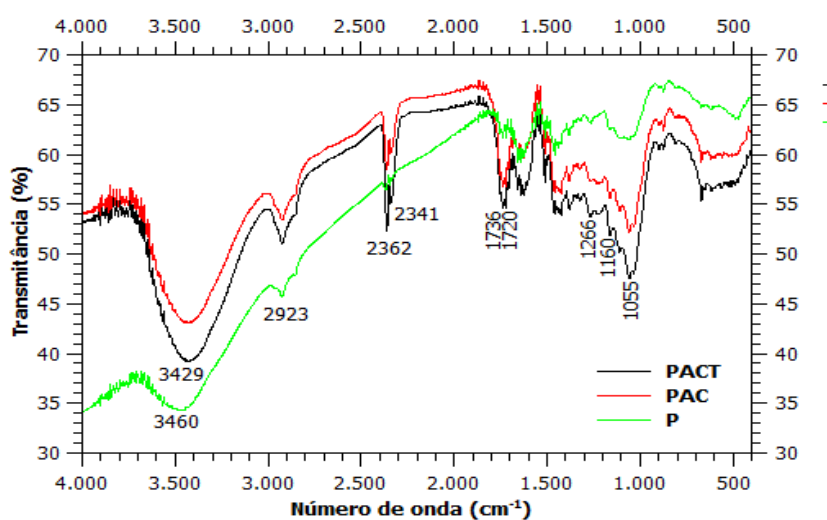


Figura 26: Espectro dos painéis feitos para escolha do melhor adesivo de fonte renovável (Pinus/Ácido cítrico - PAC e Pinus/Ácido Cítrico + Tanino - PACT) em comparação com a partícula de Pinus - P *in natura*. Fonte: a autora.

Observa-se que após a prensagem, os picos em 1736 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} aparecem de forma mais intensa nos espectros dos painéis feitos com os dois diferentes adesivos. Segundo McMurry (2014), tais picos se referem, respectivamente, a ésteres saturados e a ésteres próximos a um anel aromático ou a uma ligação dupla. Também é possível observar uma banda entre $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ e 1350 cm^{-1} , com pico em 1266 cm^{-1} , referentes ao estiramento da ligação C-O do grupo $-\text{O}-(\text{C}=\text{O})-$ e bandas entre $\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ e 1150 cm^{-1} correspondentes a estiramentos das ligações C-O (PAVIA; KRIZ; LAMPMAN, 2008).

O aparecimento destes picos indica a ocorrência de reações de esterificação cujo mecanismo pode ser visto na Figura 27. A reação é uma substituição nucleofílica de acila, catalisada por ácido, de um ácido carboxílico.

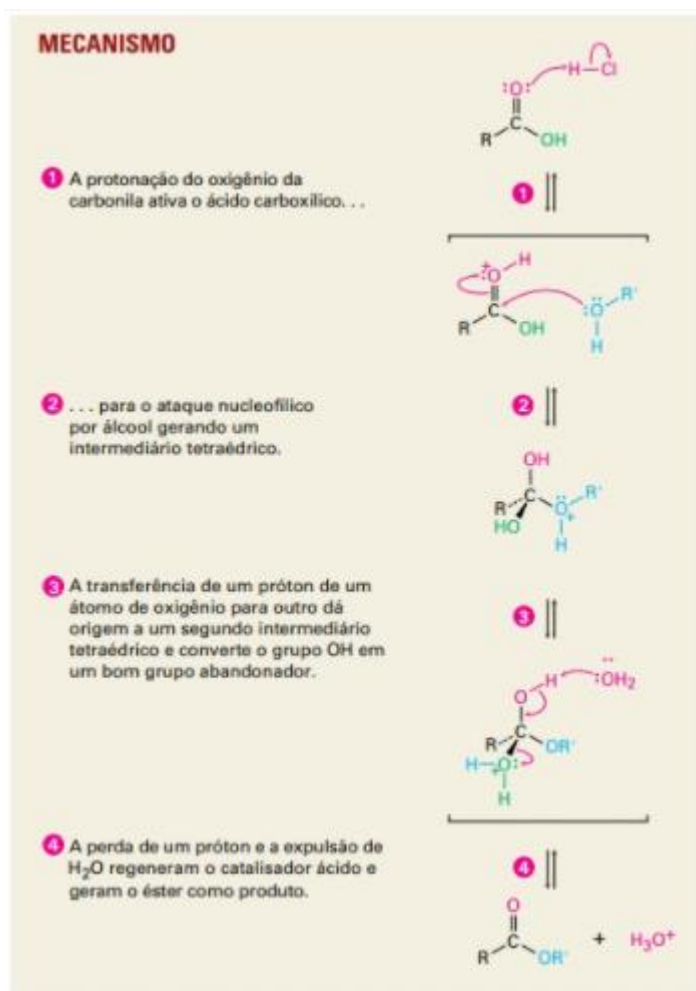


Figura 27: Mecanismo de esterificação de Fischer. Fonte: McMurry (2014).

Uma banda larga na região entre 3200 e 3600 cm^{-1} continua sendo observada mesmo após as reações de esterificação dos grupos OH da biomassa, confirmada pelo aumento do pico referente ao grupo éster, quando comparado com a amostra do *Pinus in*

natura. Isso se deve ao fato de haver uma grande quantidade de OH presente no interior da fibra vegetal que não reage para a formação de éster e tem suas deformações axiais observadas na mesma região (BRUM, 2007).

A ampliação destes espectros em uma das regiões características dos grupos ésteres (Figura 28) permite observar que houve a formação de ligação entre as partículas e o adesivo. Observa-se também uma tendência de que exista uma relação direta entre a intensidade dos picos e a qualidade da ligação proporcionada pelo adesivo aos painéis. O painel produzido com mistura adesiva de ácido cítrico e tanino (PACT) foi o que apresentou melhores propriedades físico-mecânicas, e, também, o que apresentou maior intensidade de pico nesta região. Já as partículas de *Pinus in natura* são as menos resistentes e igualmente as de menor intensidade de picos na região.

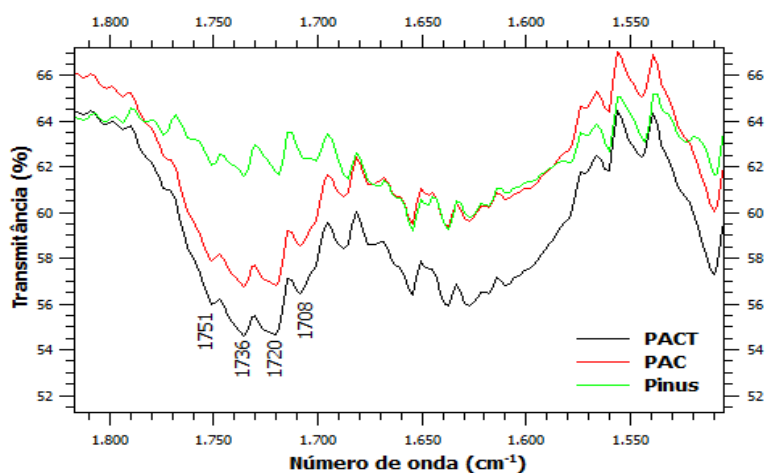


Figura 28: Espectro dos painéis de Pinus/Ácido cítrico (PAC) e Pinus/Ácido Cítrico + Tanino (PACT) ampliado na faixa de interesse para melhor visualização dos picos. Fonte: a autora.

Gonçalves (2018) caracterizou por espectroscopia FTIR o ácido cítrico, o tanino e um pré-polímero formado ao misturar tais matérias-primas para a produção de adesivo e os espectros obtidos estão apresentados na Figura 29.

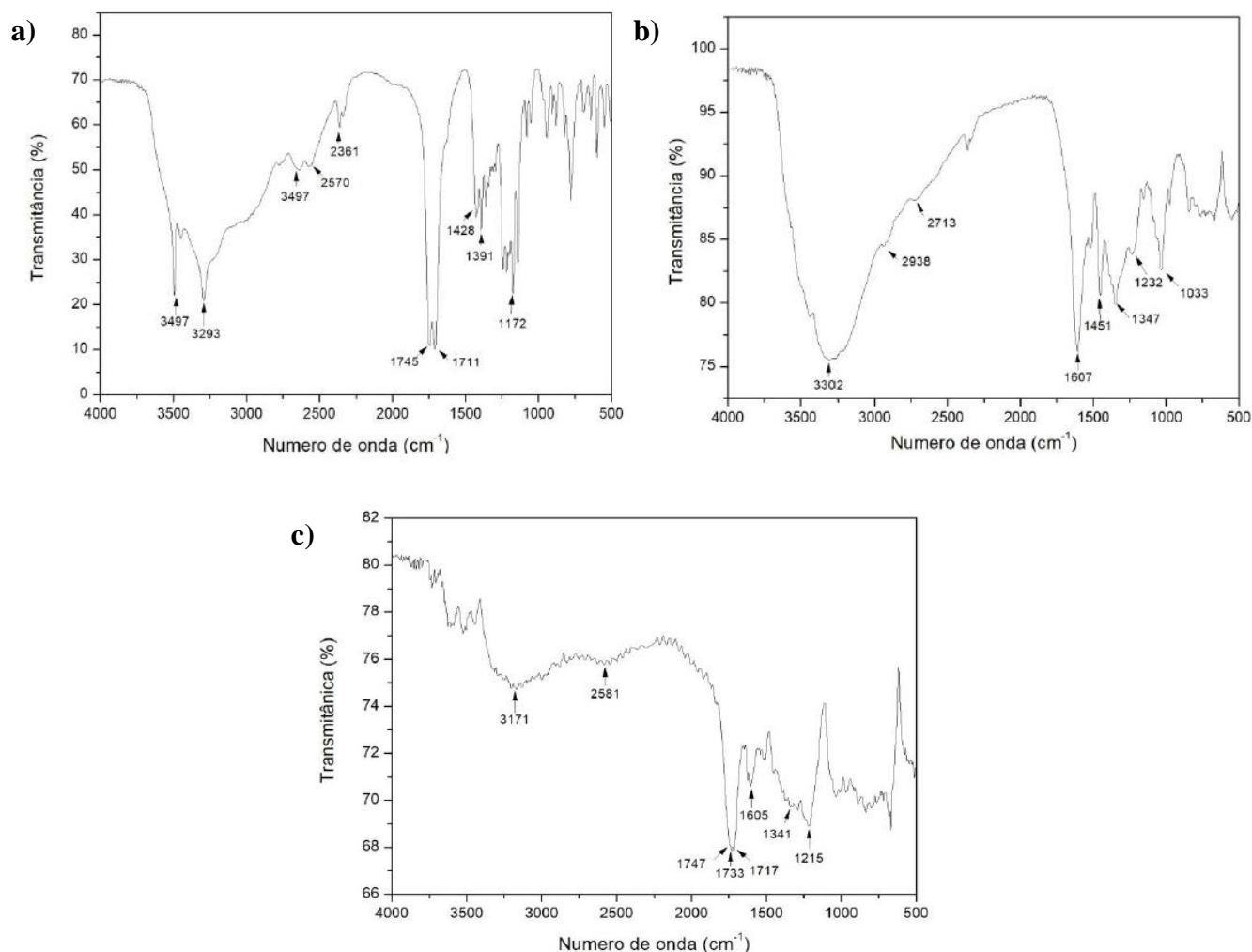


Figura 29: Espectros FTIR: a) ácido cítrico; b) tanino; c) pré-polímero da mistura de ácido cítrico e tanino. Fonte: Gonçalves (2018).

É possível observar que as bandas características de éster não estão presentes nos espectros do ácido cítrico (Figura 29a) e do tanino (Figura 29b). O surgimento dessas bandas nos espectros dos painéis formados neste trabalho se relaciona com a formação de novas ligações e não com a simples adição dos adesivos às partículas. A reação de esterificação pode acontecer tanto entre o ácido cítrico e o tanino, observada nos picos da Figura 29c, quanto entre o adesivo e as partículas, que vai de fato promover a ligação das partículas formando os painéis.

Com base nestes resultados, o adesivo composto pela mistura de ácido cítrico e tanino na proporção 2:1 foi o escolhido para ser utilizado na formação dos painéis definitivos.

4.2.2 Painéis de teste para estudo do uso de casca de cacau em painéis MDP

Na Figura 30 estão ilustrados os painéis formados no segundo tratamento realizado com o objetivo de avaliar a viabilidade do uso de casca de cacau como partículas para MDP. Em a) está ilustrado o painel composto unicamente de partículas de casca de cacau e em b) o painel composto por casca de cacau e pinus na proporção 1:1.

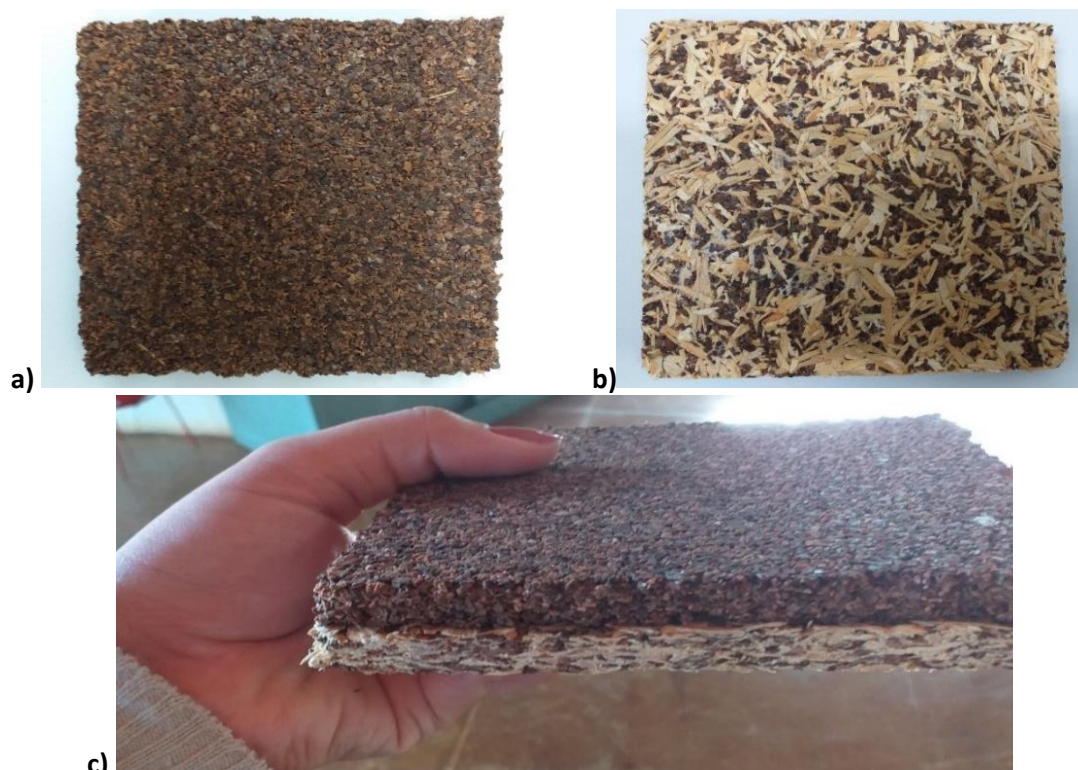


Figura 30: Painéis produzidos com casca de cacau e ureia como adesivo: a) 100 % cacau (UC); b) 50 % das partículas de casca de cacau substituídas por Pinus (UCP); c) vista lateral dos painéis formados.

Fonte: a autora.

Por meio do tratamento escolhido foi observado que partículas de casca de cacau apresentam capacidade de ser usadas como substituta total e parcial de partículas de madeira para a formação de painéis aglomerados. O adesivo comercial escolhido conseguiu aglutinar essas partículas formando painéis estruturais.

Os resultados médios obtidos para os testes físicos-mecânicos e a densidade aparente (ρ) dos painéis são apresentados na Tabela 3.

TABELA 3: Resultados médios obtidos para as propriedades físico-mecânicas dos painéis de casca de cacau e ureia.

	Adesivo	ρ (g/cm ³)	IE 24h (%)	AA 24h (%)	TP (MPa)
Casca de Cacau	UF	0,60 ± 0,02	39 ± 3	142 ± 5	0,18 ± 0,03
Casca de Cacau + Pinus	UF	0,67 ± 0,05	47 ± 7	97 ± 9	0,37 ± 0,12

Onde: ρ = densidade aparente (a 12% de umidade); IE = Inchamento em espessura; AA = Absorção de água; TP = Resistência à tração perpendicular; UF = uréia-formaldeído.

Os painéis formados apresentam densidade aparente na faixa que permite classificá-los como MDP. O painel produzido com a adição de partículas de pinus apresentou menor percentual de absorção de água e sua resistência à tração perpendicular foi duas vezes maior que ao utilizar somente casca de cacau. Dentro da faixa de erro, o valor de TP do painel misto de cacau e pinus inclui o mínimo (0,4 MPa) exigido pela norma NBR 14810-2 (ABNT, 2018) para classificação como painel do tipo P2.

Um desvio padrão bastante significativo foi observado para os resultados do tratamento UCP (painel misto de pinus e casca de cacau colado com adesivo de ureia). Um fator importante que pode ter contribuído para isto é o fato que durante o ensaio de TP alguns corpos de prova tiveram o seu rompimento na linha de cola entre o corpo de prova e o bloco de madeira (Figura 31).



Figura 31: Corpos de prova após ensaio de TP. À esquerda rompimento no meio do corpo de prova. À direita rompimento na linha de cola. Fonte: a autora.

Nestes casos, o valor medido não representa necessariamente a resistência do painel, mas também a resistência da cola utilizada na junção do corpo de prova aos blocos. Por se tratar de um ensaio piloto, somente um painel foi produzido utilizando o tratamento em questão. Considerando a baixa quantidade de corpos de prova e que ao realizar Teste Q nenhum dos valores necessitou ser rejeitado, todos os valores foram mantidos para os cálculos.

Os corpos de prova dos painéis produzidos apenas com casca de cacau soltavam algumas partículas ao serem manipulados enquanto os corpos de prova dos painéis mistos se mostraram muito mais estruturados e as partículas melhor coladas.

Desta forma, foi possível concluir que as cascas de cacau são mais promissoras para uma substituição parcial de partículas de madeira do que para serem utilizadas como única fonte de matéria-prima. Nos painéis definitivos, buscou-se determinar qual a melhor proporção para que esta substituição de partículas de pinus por partículas de casca de cacau aconteça.

Na Figura 32, são apresentados os resultados dos espectros FTIR dos painéis produzidos nesta etapa. As amostras são constituídas de casca de cacau, pinus e adesivo de uréia-formaldeído.

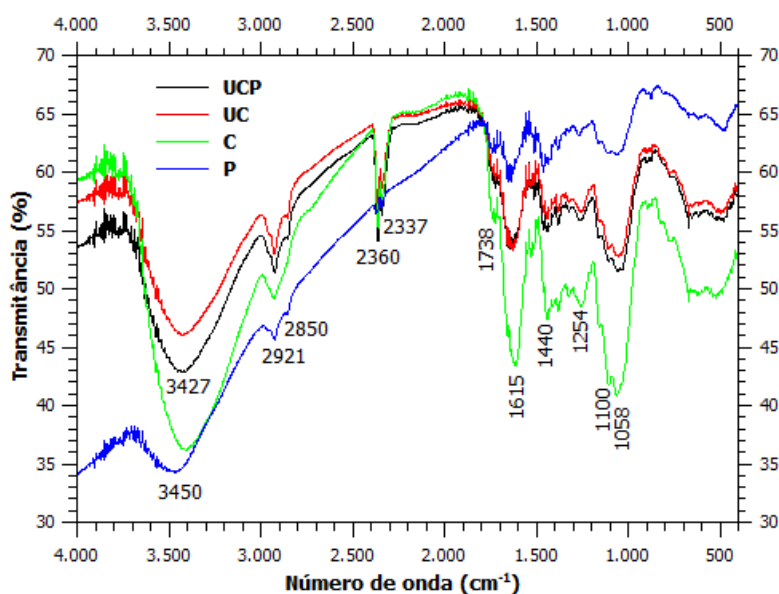


Figura 32: Espectro na região do infravermelho da Casca de Cacau (C) e do Pinus (P) *in natura* em comparação com o espectro dos painéis feitos com estas partículas e ureia como adesivo (UC: casca de cacau + ureia e UCP: casca de cacau + pinus + ureia). Fonte: a autora.

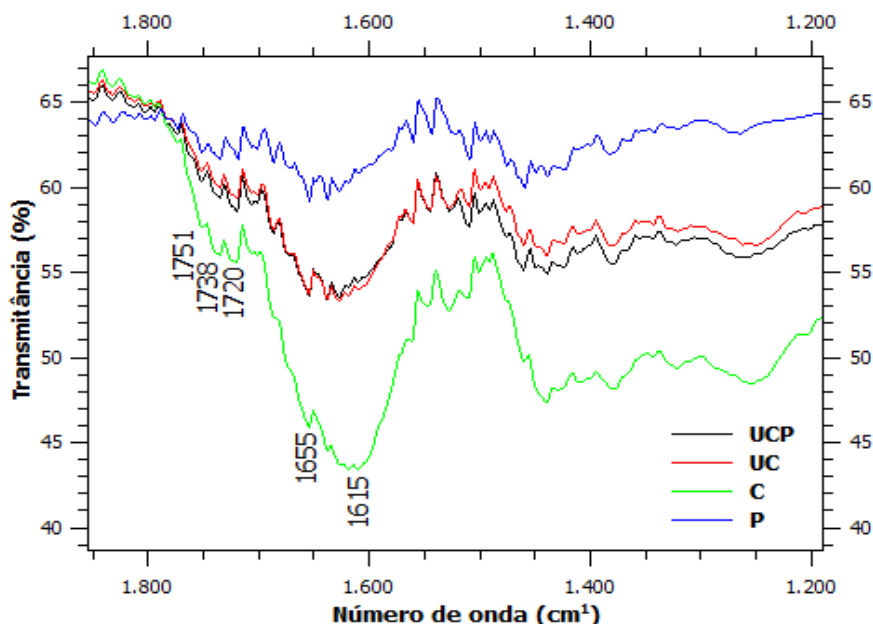


Figura 33: Espectro dos painéis de Ureia/Cacau (UC) e Ureia/Cacau + Pinus (UCP) ampliado na faixa de maior interesse para melhor visualização dos picos. Fonte: a autora.

Segundo Victor (2014), os picos na faixa de 3400 cm^{-1} – 3200 cm^{-1} são atribuídos ao estiramento O-H, na faixa de 2940 cm^{-1} – 2820 cm^{-1} se tem o estiramento CH de grupo metila e/ou metileno, de 1740 cm^{-1} a 1720 cm^{-1} estiramento C=O em cetona não conjugadas e de grupo éster. Deformações C-H no plano, em unidades guaiacila e C-O em álcoois secundários e éteres alifáticos são observados na faixa de 1100 cm^{-1} – 1030 cm^{-1} .

Como visto, a substituição de 50% das partículas de casca de cacau por Pinus melhorou as propriedades físico-mecânicas nos painéis o que, na espectroscopia no infravermelho, resultou em um pequeno aumento na intensidade dos picos em 1751 cm^{-1} , 1738 cm^{-1} e 1720 cm^{-1} quando comparado ao espectro do painel feito exclusivamente de cacau.

A Figura 34 traz as curvas de TG dos diferentes painéis formados nas duas primeiras etapas deste trabalho comparando-as com as curvas de TG das partículas de pinus e casca de cacau *in natura*.

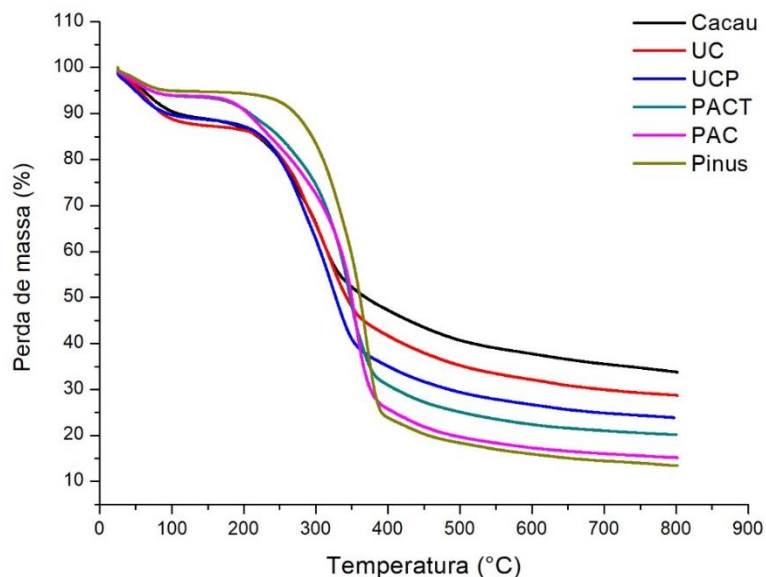


Figura 34: Comparativo entre as curvas de TG das partículas de Pinus e casca de cacau *in natura* e dos painéis produzidos com estas partículas utilizando ureia como adesivo (UC e UCP) e resina renovável (PAC e PACT). Fonte: a autora.

As curvas termogravimétricas sugerem que durante o processo de degradação da casca de cacau há a formação de compostos resistentes à temperatura que fazem com que uma porcentagem significativa da amostra resista à degradação térmica (COUTINHO, 2018). A análise da composição físico-química da casca mostrou um alto teor de cinzas que também deve influenciar neste resultado.

As curvas de TG dos painéis seguem a mesma tendência, uma vez que, quanto maior a quantidade de partículas de casca de cacau usadas na formulação do painel, maior a formação de resíduos como no caso do painel UC composto unicamente destas partículas. A adição de 50 % de partículas de pinus diminui a formação destes compostos resistentes à temperatura e quando passamos aos painéis formados unicamente por Pinus eles se aproximam do perfil de decomposição do Pinus *in natura*.

4.2.3 Painéis Definitivos

Nesta etapa do trabalho, os dois melhores resultados obtidos anteriormente foram unidos buscando a melhor condição a ser aplicada na produção dos painéis finais. Estes painéis envolvem, portanto, a substituição parcial das partículas de pinus por casca de cacau, utilizando o adesivo de ácido cítrico e tanino (2:1).

Iniciando sua caracterização pelo aspecto químico dos painéis formados, observa-se que a curva termogravimétrica dos mesmos repete o padrão observado nos painéis de teste. Conforme pode ser visto na Figura 35, quanto maior o teor de cascas de cacau utilizado na produção do painel maior foi o percentual de compostos residuais resistentes à temperatura.

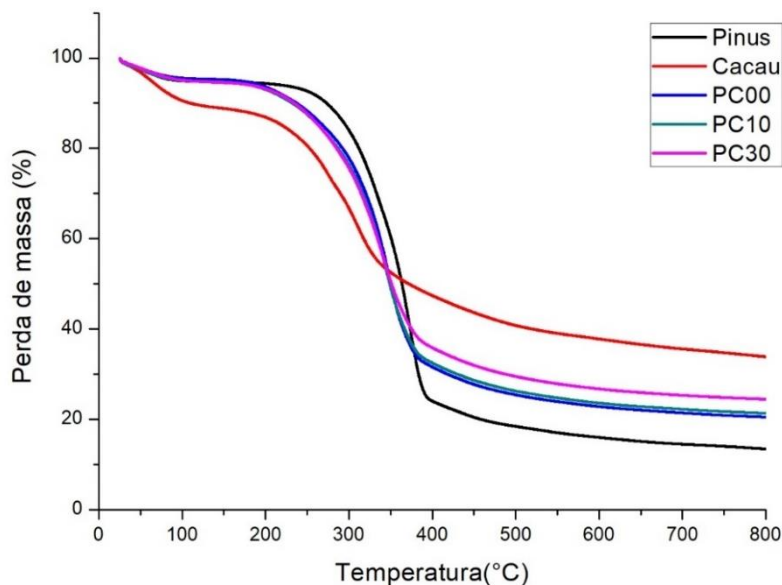


Figura 35: Comparativo entre as curvas de TG das partículas de Pinus e Casca de cacau *in natura* e dos painéis definitivos formados (PC00: 0% de casca de cacau, PC10: 10% de casca de cacau, PC30: 30% de casca de cacau). Fonte: a autora.

Com relação às mudanças no espectro FTIR, nos painéis definitivos (Figura 36) observa-se uma diminuição na intensidade da banda em aproximadamente 3400 cm^{-1} nos painéis formados quando comparados às partículas de pinus *in natura*. Na esterificação as hidroxilas da biomassa reagem com os grupos carboxila do ácido e, desta forma, uma diminuição na banda relativa as hidroxilas é esperada.

Já nas bandas características de ésteres entre 1750 e 1720 cm^{-1} , melhor observadas na Figura 37, observa-se uma tendência de que quanto maior a quantidade de ésteres formados, maior a intensidade destes picos no espectro e mais efetiva a colagem: interação entre partículas e adesivo.

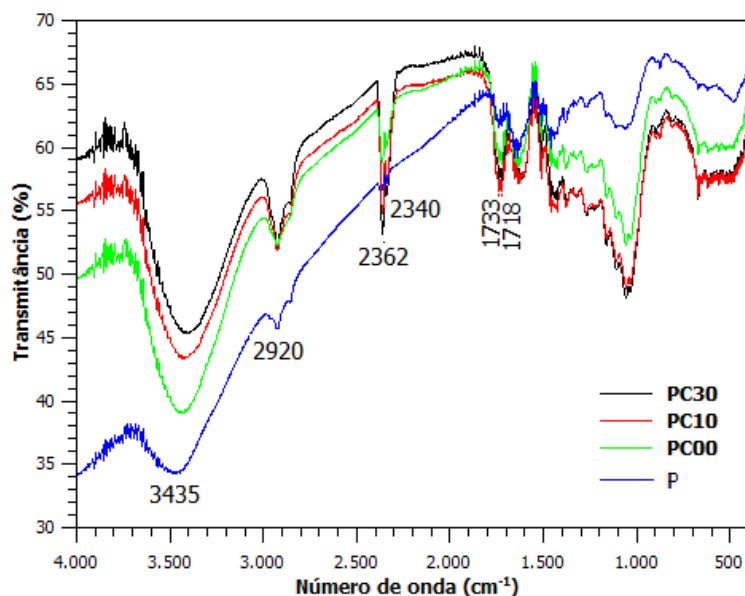


Figura 36: Espectro na região do infravermelho dos painéis definitivos (P: *Pinus in natura*; PC00: 0% de casca de cacau, PC10: 10% de casca de cacau, PC30: 30% de casca de cacau). Fonte: a autora.

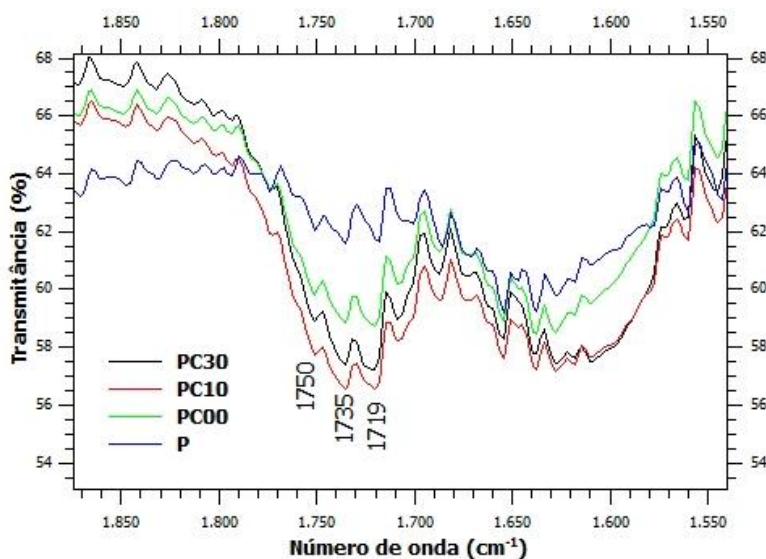


Figura 37: Espectro dos painéis definitivos ampliado na faixa de maior interesse para melhor visualização. Fonte: a autora.

Com base nos resultados obtidos é possível afirmar que as condições de temperatura e pressão escolhidas neste trabalho foram eficientes na promoção da reação de polimerização entre as moléculas do ácido cítrico e da parede celular da biomassa. Considerando a estrutura do ácido cítrico composta por três sítios de ácido carboxílicos e a da parede celular que é rica em sítios de álcoois, acredita-se que a adesão se deu por ligação química do tipo éster: caracterizando uma poliesterificação.

Pereira (2017) propôs um possível mecanismo de interação entre os adesivos e a madeira. Para o adesivo onde se utiliza ácido cítrico e tanino, as reações de esterificação podem ocorrer tanto entre o tanino e o ácido cítrico (Figura 38), caracterizando uma pré-polymerização, quanto entre o ácido cítrico e a madeira (Figura 39).

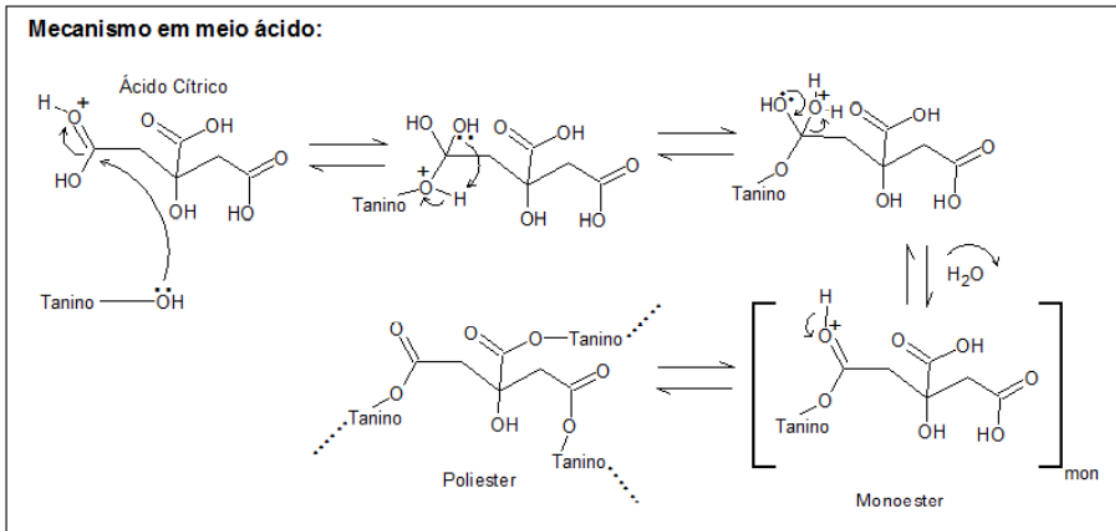


Figura 38: Reação de poliesterificação entre tanino e ácido cítrico. Fonte: Pereira (2017)

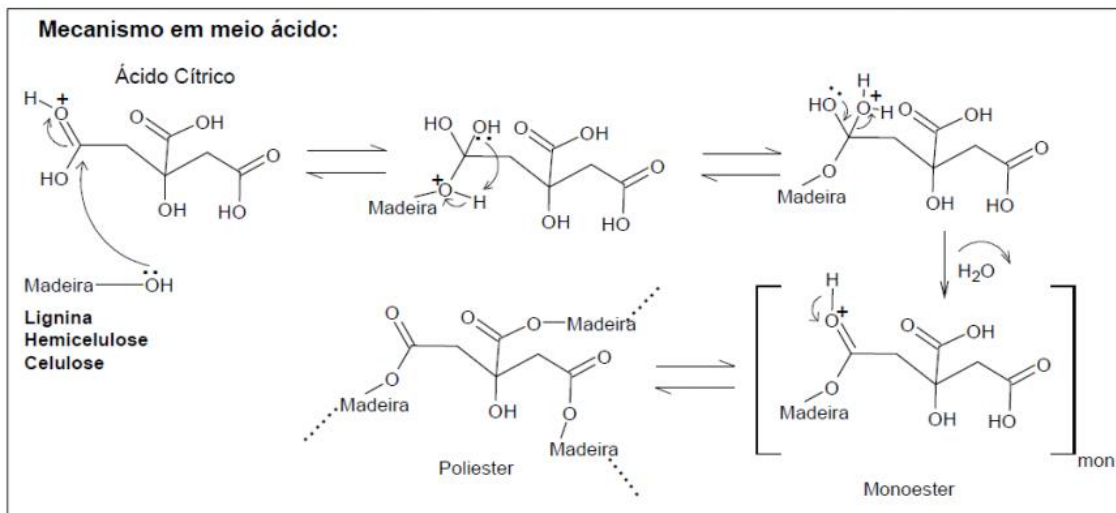


Figura 39: Reação de poliesterificação entre biopolímeros da madeira e ácido cítrico.

Fonte: Pereira (2017).

Na Tabela 4 tem-se os valores médios obtidos em cada teste físico e mecânico para os três diferentes tratamentos estudados: uma referência, 10% e 30% de substituição das partículas de pinus por casca de cacau.

TABELA 4: Resultados médios obtidos para as propriedades físico-mecânicas dos painéis definitivos.

	ρ (g/cm ³)	IE 24h (%)	TP (MPa)	MOR (MPa)	MOE (MPa)
PC00	0,65 ± 0,03	37 ± 11%	0,23 ± 0,06	7,7 ± 0,9	1541 ± 143
PC10	0,66 ± 0,03	36 ± 11%	0,26 ± 0,05	7,9 ± 1,3	1549 ± 190
PC30	0,65 ± 0,04	32 ± 3%	0,22 ± 0,04	5,9 ± 1,1	1219 ± 244

Onde: ρ = densidade aparente (a 12% de umidade); IE = Inchamento em espessura; TP = Resistência à tração perpendicular; MOR = módulo de ruptura; MOE = módulo de elasticidade; PC00 = Paineis com substituição de 0% das partículas de Pinus por Casca de Cacau; PC10 = substituição de 10% das partículas de Pinus por Casca de Cacau; PC30 = substituição de 30%.

Os painéis formados apresentaram densidade aparente entre 0,65 e 0,66 g/cm³, enquadrando-se assim na classificação como painéis MDP pela norma NBR 14810-1 (ABNT, 2013).

Em relação ao IE após imersão em água por 24 horas, percebe-se que o valor médio apresentado pelos painéis foi maior que o máximo permitido pela norma (22%). Pereira (2017) ressalta, no entanto, que a norma brasileira foi estabelecida para painéis comerciais, os quais utilizam parafina como estabilizante dimensional. Como este produto não foi aplicado nos painéis confeccionados neste estudo, o teor de inchamento observado pode ser considerado promissor.

Entre as alternativas que podem ser exploradas futuramente na busca pela diminuição dos percentuais de IE observados podemos citar: aumento da temperatura de prensagem e aumento do teor de resina.

Com o aumento da temperatura de prensagem é esperada a melhora na estabilidade dimensional das placas e, aumentando o teor de resina, a barreira física de se ter mais adesivos e a maior ocupação dos sítios higroscópicos da biomassa acarretam numa diminuição dos percentuais de inchamento em espessura (ALBUQUERQUE, 2002; MENDES; ALBUQUERQUE; IWAKIRI, 2003; WIDYORINI *et al.*, 2016).

Os resultados de resistência à tração perpendicular, módulo de ruptura e módulo de elasticidade, dizem respeito aos aspectos mecânicos dos painéis. Estes resultados mostraram que a substituição de 10% das partículas de pinus por cascas de cacau

proporcionou melhora nas propriedades do painel (TP = $0,26 \pm 0,05$ MPa; MOR = $7,9 \pm 1,3$ MPa; MOE = 1549 ± 190 MPa) quando comparados ao painel produzido somente com partículas de pinus (TP = $0,23 \pm 0,06$ MPa; MOR = $7,7 \pm 0,9$ MPa; MOE = 1541 ± 143 MPa).

O mesmo não foi observado quando esta substituição passou para 30%. O resultado obtido para o painel PC30 foi o menor dentre os três estudados (TP = $0,22 \pm 0,04$ MPa; MOR = $5,9 \pm 1,1$ MPa; MOE = 1219 ± 244 MPa). Isso nos mostra que a proporção pinus/casca de cacau é uma variável muito importante a ser estudada. Pequenas substituições são benéficas à qualidade do painel formado, no entanto, há um valor máximo em que esta característica muda e o observado passa a ser uma piora nos aspectos mecânicos. Trabalhos futuros poderão estudar, por exemplo, os percentuais de 15% e 20% a fim de determinar a melhor proporção pinus/cacau.

Tem-se a seguir a Tabela 5 onde é feita uma comparação entre dois dos resultados obtidos neste estudo (painéis PC10 e PC30) e alguns painéis descritos na literatura.

TABELA 5: Comparação das propriedades físico-mecânicas de painéis de madeira

	Biomassa	Tipo de resina	ρ (g/cm³)	Resina (%)	T (°C)	TP (MPa)	IE (%)	MOR (MPa)	MOE (MPa)
Neste Trabalho	Pinus + 10% CC	AC/T (2:1)	0,66	15	180	0,26	36,0	7,9	1549
Neste Trabalho	Pinus + 30% CC	AC/T (2:1)	0,65	15	180	0,22	32,0	5,9	1219
Gonçalves (2018)	<i>Eucalipto sp.</i>	AC/T (2:1)	0,62	36	200	0,91	4,7	-	-
Umemura et al. (2012)	<i>Acacia mangium</i>	Ácido cítrico	0,80	20	200	0,30	36,0	10,7	3300
Mendes et al. (2010)	Eucalipto + 25% CE	fenol-formol	0,70	12	180	0,28	24,5	5,6	789
Mendes et al. (2010)	Eucalipto + 50% CE	fenol-formol	0,70	12	180	0,24	26,4	3,8	558

CC: Casca de cacau; CE: Casca de café; AC: Ácido cítrico; T: Tanino; ρ : densidade aparente (a 12% de umidade); TP: Tração Perpendicular; IE: Inchamento em Espessura; MOR: Módulo de ruptura; MOE: Módulo de elasticidade; MPa: Mega Pascal.

Usando o mesmo tipo de resina, Gonçalves (2018) relata a produção de painéis MDP com valores médios de IE e TP superiores ao aqui observado. Para isso a autora

utilizou o dobro do teor de resina e prensagem a 200 °C. Estas são variáveis que podem ser exploradas em estudos futuros, buscando melhorar as propriedades dos painéis formados. É importante estar atento, no entanto, à viabilidade destas alterações, levando em conta os aumentos no gasto energético e preço de produção.

Umamura *et al.* (2012) confeccionaram painéis de *Acacia mangium* reciclada com teor de 20% de ácido cítrico sob temperatura de prensagem de 200 °C por 10 minutos e densidade de 0,8 g/cm³. Os valores de IE e TP obtidos neste trabalho são semelhantes ao relatado pelos autores enquanto para MOR e MOE se mostraram inferiores.

Mendes *et al.* (2010) avaliaram a influência da incorporação de casca de café nas propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados produzidos com *Eucalyptus urophylla* S.T variando o percentual de incorporação das cascas de café e o teor de resina. Considerando os painéis produzidos com 12% de resina fenol-formaldeído + 1% de parafina onde foi feita a incorporação de 25% de casca de café vemos que as propriedades de IE e TP relatadas pelo autor são semelhantes às do painel PC10 produzidos neste trabalho. Já com relação a MOR e MOE o painel PC10 apresenta melhores resultados que os dos autores mesmo utilizando um adesivo de fonte renovável.

Ao aumentar o percentual de incorporação de cascas de cacau para 50% utilizando o mesmo teor de resina, Mendes e colaboradores (2010) observaram uma piora nas propriedades do painel formado com aumento no percentual de IE e diminuição nos valores de TP, MOR e MOE. O resultado é semelhante ao que foi visto para o painel PC30 deste estudo.

4.2.4. Adequação à NBR 14810-2 (ABNT, Junho de 2018)

A NBR 14810-2 classifica os painéis de partículas de média densidade em seis tipos, definidos como:

P2 – Painéis não estruturais para uso interno em condições secas

P3 – Painéis não estruturais para uso em condições úmidas

P4 – Painéis estruturais para uso em condições secas

P5 – Painéis estruturais para uso em condições úmidas

P6 – Painéis estruturais para uso em condições severas de carga, em ambientes secos

P7 – Painéis estruturais para uso em condições severas de carga, em ambientes úmidos

Na Tabela 6 estão expressos os valores mínimos de TP, MOR e MOE e valores máximos de IE exigidos para que um painel se enquadre em cada tipo descrito anteriormente.

TABELA 6: Valores mínimos para TP, MOR e MOE e máximo para IE.

Espessura 10 mm	TP (MPa)	MOR (MPa)	MOE (MPa)	IE (%)
Tipo P2	0,40	11	1800	22
Tipo P3	0,45	15	2050	17
Tipo P4	0,40	16	2300	19
Tipo P5	0,45	18	2550	13
Tipo P6	0,60	20	3150	16
Tipo P7	0,75	22	3350	10

TP: resistência à tração perpendicular; MOR: módulo de ruptura; MOE: módulo de elasticidade; IE: Inchamento em Espessura.

Em nenhuma das porcentagens de incorporação de casca de cacau, os valores das propriedades físico-mecânicas dos painéis definitivos atenderam aos requisitos da norma para classificação como Tipo P2. A comparação dos valores obtidos para o melhor painel (PC10) com os exigidos pela norma se encontra na Figura 40.

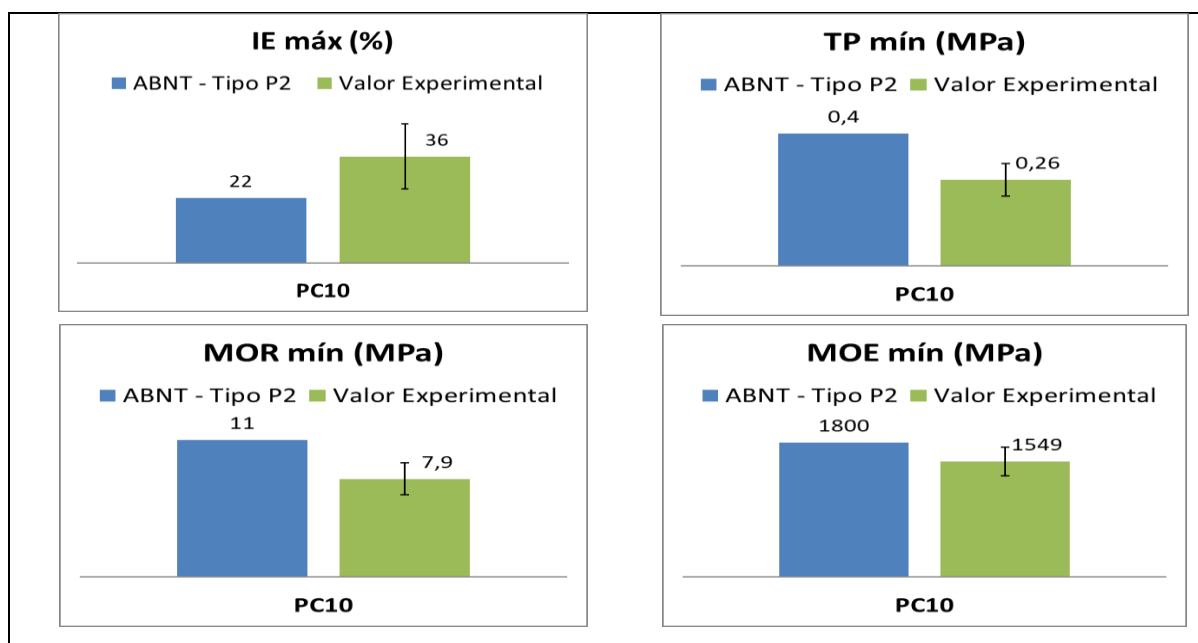


Figura 40: Gráficos comparativos entre os valores exigidos pela norma ABNT 14810-2 e o valor experimental obtido para o painel PC10: 10% de substituição de pinus por casca de cacau. Fonte: a autora.

Novos estudos buscando as condições ótimas do tratamento aqui proposto devem ser realizados para que os painéis formados possam ser utilizados como painéis MDP. É importante ressaltar, no entanto, que esta não é a única forma de aplicação a que os painéis aglomerados podem ser submetidos. Painéis com boa adesão e estabilidade dimensional foram formados utilizando um adesivo de fonte totalmente renovável e a incorporação de um resíduo agroindustrial que podem ser utilizados em aplicações com menor exigência quanto às propriedades físico-mecânicas.

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho, duas formulações adesivas obtidas a partir de fontes renováveis foram propostas para a substituição dos adesivos sintéticos comumente utilizados na produção de painéis de madeira. Os dois adesivos de fontes renováveis testados (solução de ácido cítrico e mistura adesiva de ácido cítrico com tanino) apresentaram capacidade de aglutinar partículas de pinus, proporcionando a formação de painéis de média densidade.

Os painéis formados utilizando a mistura adesiva composta por ácido cítrico e tanino apresentaram um menor percentual de absorção de água e maior resistência à tração perpendicular, sendo assim considerado o adesivo de fonte renovável mais promissor. Os espectros de infravermelho dos painéis produzidos indicaram que a adesão dos adesivos à madeira se deu por reações de poliesterificação entre as três carboxilas do ácido cítrico e os grupos hidroxila da madeira.

Foi observado também que partículas de casca de cacau podem ser usadas como substitutas total e parcial de partículas de madeira para a formação de painéis aglomerados utilizando um adesivo comercial. A substituição parcial se mostrou mais promissora e o painel produzido apresentou um valor médio de resistência à tração perpendicular bem próximo ao exigido pela norma NBR 14810-2 para classificação como tipo P2.

Painéis definitivos foram produzidos utilizando adesivo de ácido cítrico e tanino na proporção 2:1 e substituindo as partículas de pinus por 10% e 30% de cascas de cacau. Os resultados aos ensaios mecânicos a que os painéis foram submetidos mostraram que a incorporação de casca de cacau em pequenas quantidades não prejudica a qualidade dos painéis produzidos, sendo responsável ainda por pequenas melhorias em seus aspectos mecânicos.

Foi possível comprovar que a proposta de adesivos de fonte 100% renováveis envolvendo o uso de ácido cítrico e tanino é capaz de proporcionar boa adesão na formação de painéis MDP. Além disso, viu-se que esta é uma rota possível para agregar valor aos resíduos de casca de cacau por meio do seu uso como matéria-prima.

6. BIBLIOGRAFIA

ACR, Associação Catarinense de Empresas Florestais. Anuário Estatístico de Base Florestal para o Estado de Santa Catarina 2019 (Ano Base 2018). Lages, SC, 2019.

ALBUQUERQUE, Carlos Eduardo Camargo. **Interações de variáveis no ciclo de prensagem de aglomerados**. 2002. 175 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2002.

ANGUMEENAL, A. R.; VENKAPPAYYA, D. An overview of citric acid production. *Lwt - Food Science And Technology*, [s.l.], v. 50, n. 2, p.367-370, mar. 2013.

ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; AMICO, S. C. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. *Marine Pollution Bulletin*, [s.l.], v. 50, n. 11, p.1340-1346, nov. 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14810-1**. Painéis de partículas de média densidade - Parte 1: Terminologia. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas; 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14810-2**: Painéis de partículas de média densidade- Parte 2: Requisitos e métodos de ensaio. São Paulo, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL - ABTCP. Normas técnicas ABTCP M 11/77. São Paulo, 1974. *apud* BRUM, Sarah Silva. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. 2007. 152 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. Normas técnicas ABTCP M 3/89. São Paulo, 1974. *apud* BRUM, Sarah Silva. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. 2007. 152 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

BEROVIC, Marin; LEGISA, Matic. Citric acid production. *Biotechnology annual review*, v. 13, p. 303-343, 2007.

BOA, Ana Carolina *et al.* Resíduos madeireiros de eucalipto colados com resina uréia-formaldeído à temperatura ambiente. **Scientia Forestalis**, Pracicaba, v. 42, n. 102, p.279-288, jun. 2014.

BROWING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience, 1963. 574p. *apud* BRUM, Sarah Silva. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. 2007. 152 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

BRUM, Sarah Silva. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. 2007. 152 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

CAHYONO, T. D.; SYAHIDAH. Citric acid, an environmentally friendly adhesive and wood impregnation material-review of research. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012009, 2019.

CAMPOS, C.I. de; LAHR, F. A. R. Estudo comparativo dos resultados de ensaio de tração perpendicular para MDF produzido em laboratório com fibras de pinus e de eucalipto utilizando uréia-formaldeído. **Matéria**, v. 9, n. 1, p. 32-42, 2004.

CANNAS, Antonello. Tannins: fascinating but sometimes dangerous molecules. Cornell University, NY, USA. 1999. *apud* JORGE, Fernando Caldeira *et al.* Aplicações para as cascas de árvores e para os extractos taninosos: uma revisão. **Silva Lusitana**, v. 9, n. 2, p. 225-236, 2001.

CARDOSO, Simone de Aviz *et al.* Utilização de resíduos de cacau para a produção de energia no Estado do Pará. **Proceedings of the 4th Encontro de Energia no Meio Rural**, 2002.

CARNEIRO, A. C. O. *et al.* Efeito da hidrólise ácida de taninos de *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden nas propriedades dos adesivos tâninicos. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 33, n. 4, p. 733-739, 2009.

CARVALHO, Mohana Zorkot. **Abordagem multivariada do comportamento das propriedades físico-químicas e caracterização de adesivos naturais à base de taninos**. 2016. 136 f. Tese (Doutorado em Agroquímica). UFLA, Lavras, 2016.

CASTRO, G.R. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com ligante p-Aminobenzoico em pré-concentração de íons metálicos.** 2003. 74 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

CEPLAC. CACAU: História e Evolução. 2019. Disponível em: <http://www.ceplac.gov.br/radar/radar_cacau.htm>. Acesso em: 16 abr. 2019.

CEPLAC. Características gerais do cacau. 2019b. Disponível em: <<http://www.ceplac.gov.br/radar/cacau.htm>>. Acesso em: 17 abr. 2019.

CHEN, Zhihua *et al.* Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource technology**, v. 192, p. 441-450, 2015.

CHEPOTE, R.E *et al.*; Recomendações de corretivos e fertilizantes na cultura do cacau no sul da Bahia - 2ª aproximação. Ilhéus: **CEPLAC/CEPEC**, 36 p., 2005.

COUTINHO, Brunela Azeredo. **Aspectos fundamentais da Pirólise da casca de cacau: análise da cinética do processo e dos efeitos de condições operacionais sobre os produtos.** 2018. 81 f. Dissertação (Mestrado em Energia). Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2018.

DAS, Amar Jyoti; KUMAR, Rajesh. Utilization of agro-industrial waste for biosurfactant production under submerged fermentation and its application in oil recovery from sand matrix. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 260, p.233-240, jul. 2018.

DIAS, Fabrício Moura; LAHR, Francisco Antonio Rocco. Alternative castor oilbased polyurethane adhesive used in the production of plywood. **Materials Research**, Vol.7, n.3, p.413-420, 2004.

DONATI, Rosane Dill. **Produção de Painéis Reconstituídos no Brasil - Passado, Presente e Futuro.** 2010. Disponível em: <<http://iba.org/pt/noticias/9-conteudo-pt/219-abipa-producao-de-paineis-reconstituídos-no-brasil-passado-presente-e-futuro>>. Acesso em: 22 maio 2020.

DUARTE, Bárbara Branquinho. **Influência de componentes químicos em propriedades mecânicas da madeira.** 2017. 129 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

EL MANSOURI, Nour-eddine; PIZZI, Antonio; SALVADÓ, Joan. Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde. **Holz Als Roh- Und Werkstoff**, [s.l.], v. 65, n. 1, p.65-70, 2 ago. 2007.

FARIAS MACHADO, Nítalo André *et al.* Painéis aglomerados fabricados com resíduos do coco babaçu. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 12, n. 2, 2017.

FERRÃO-GONZALES, Astria Dias *et al.* Desenvolvimento sustentável para o resgate da cultura do cacau baseado no aproveitamento de resíduos. **Interfaces Científicas-Saúde e Ambiente**, v. 1, n. 2, p. 41-52, 2013.

FILLAT, Úrsula *et al.* Assessing cellulose nanofiber production from olive tree pruning residue. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 179, p.252-261, jan. 2018.

FREIRE, Ana Lúcia Feiroza. **Avaliação do ciclo de vida de painéis obtidos a partir da Casca de Coco verde.** 2015. 117 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais). Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza - Ceará, 2015.

FRIHART, Charles R. Introduction to special issue: wood adhesives: past, present, and future. **Forest Products Journal**, v. 65, n. 1-2, p. 4-8, 2015.

GOLSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. Lignins: occurrence, formation, structure and reations. New York: J. Wiley 1971. P.241-266. *apud* BRUM, Sarah Silva. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais.** 2007. 152 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

GOMIDE, J.L.; DEMUNER, E.B.J. Derweminação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. *O Papel*, v.47, n.8, p.36-38, 1986. *apud* BRUM, Sarah Silva. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais.** 2007. 152 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

GONÇALVES, Marielly Lemes. **Caracterização da capacidade adesiva das misturas ácido cítrico/tanino e ácido cítrico/lignina para painéis de madeira aglomerada (MDP)**. 2018. 81 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Química Tecnológica). Universidade de Brasília, Brasília. 2018.

INCA, Instituto Nacional do Câncer. **Formol**. Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/perguntas-frequentes/formol>>. Acesso em: 15 out 2020.

IBA, Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório IBA 2019**. 2019.

IWAKIRI, Setsuo. História: Características tecnológicas e aplicações. **Revista da madeira** - edição nº71 - maio de 2003. Disponível em: <http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=328>. Acesso em: 12 fev 2022.

IWAKIRI, Setsuo *et al.* Produção de painéis de madeira aglomerada de *Grevillea robusta* A. Cunn. ex R. Br. **Rev. Árvore**, Viçosa, v. 28, n. 6, p. 883-887, dez. 2004. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622004000600013&lng=pt&nrm=iso>. Acessos em 14 out. 2020.

IWAKIRI, Setsuo. Painéis de madeira reconstituída. Editora FUPEF, p. 137-182, Curitiba, 2005a. *apud* PEREIRA, Danielle do Carmo. **Avaliação da capacidade adesiva do ácido ricinoléico, ácido cítrico e tanino/ácido cítrico para painéis de madeira aglomerada (MDP)**. 2017. 74 f. Trabalho de conclusão de curso (Química Tecnológica). Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

JORGE, Fernando Caldeira *et al.* Aplicações para as cascas de árvores e para os extractos taninosos: uma revisão. **Silva Lusitana**, v. 9, n. 2, p. 225-236, 2001.

KENNEDY, F.; PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, E. P. A. Wood and Cellulosics: Industrial Utilization, Biotechnology, Structure and Properties. Eliis Horwood, 1987. 1130 p. *apud* BRUM, Sarah Silva. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para produção de novos materiais**. 2007. 152 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

KOCH, G.S., KLAREICH, F., EXSTRUM, B. (1987). Adhesives for the composite wood panel industry. Editora Noyes Data Corporation. New Jersey. U.S.A. *apud* CAMPOS, C.I. de; LAHR, F. A. R. Estudo comparativo dos resultados de ensaio de tração perpendicular para MDF produzido em laboratório com fibras de pinus e de eucalipto utilizando uréia-formaldeído. **Matéria**, v. 9, n. 1, p. 32-42, 2004.

KUSUMAH, Sukma Surya. *et al.* Utilization of sweet sorghum bagasse and citric acid for manufacturing of particleboard I: Effects of pre-drying treatment and citric acid content on the board properties. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 84, p.34-42, jun. 2016.

KUSUMAH, Sukma Surya *et al.* Utilization of sweet sorghum bagasse and citric acid in the manufacturing of particleboard. III: Influence of adding sucrose on the properties of particleboard. **BioResources**, v. 12, n. 4, p. 7498-7514, 2017.

LEI, Hong; PIZZI, Antonio; DU, Guanben. Environmentally friendly mixed tannin/lignin wood resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, n. 1, p. 203-209, 2008.

LIAO, Rui; UMEMURA, Kenji. Low Density Sugarcane Bagasse Particleboard Bonded with Citric Acid and Sucrose: Effect of board density and additive content. **Bioresources**. v. 11, n. 1, p.2174-2185, 2016.

LIMA, Celiana Kátia Pereira *et al.* Colagem da madeira de clones de Eucalyptus com três adesivos comerciais. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 36, n. 77, p. 73-77, 2008.

LIPPEL. **Moinho de Martelos MML-01** [internet]. 2020. [Acesso em: 05 maio 20]. Disponível em: <http://www.lippelmetal.com.br/moinho-de-martelo-mml-01-2/>

MANSOURI, H. R. *et al.* Synthetic-resin-free wood panel adhesives from mixed low molecular mass lignin and tannin. **European Journal Of Wood And Wood Products**, [s.l.], v. 69, n. 2, p.221-229, 26 mar. 2010.

MANTAU, Udo. Wood flows in Europe (EU27). Project report. **Celle**, v. 24, 2012.

MATTOS, René Luiz Grion; GONÇALVES, Roberta Mendes; CHAGAS, Flávia Barros das. Painéis de madeira no Brasil: panorama e perspectivas. **BNDS Setorial**, Rio de Janeiro, v. 27, p. 121 - 156, 2008.

MCMURRY, John. **Química Orgânica**. 2ª ed. Brasileira de 2011. Tradução da 7ª ed. norte-americana. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

MENDES, L.M.; ALBUQUERQUE, C.E.C.; IWAKIRI, S. A Indústria brasileira de painéis de madeira. **Revista da Madeira**. V.1, n. 71, p.12-12, 2003.

MENDES, Rafael Farinassi *et al.* Efeito da incorporação de casca de café nas propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados de *Eucalyptus urophylla* ST Blake. **Ciência e agrotecnologia**, v. 34, n. 3, p. 610-617, 2010.

MESQUITA, Antonio de Lima *et al.* Eco-particleboard manufactured from chemically treated fibrous vascular tissue of acai (*Euterpe oleracea* Mart.) Fruit: A new alternative for the particleboard industry with its potential application in civil construction and furniture. **Industrial Crops and Products**, v. 112, p. 644-651, 2018.

MORORÓ, R. C. Aproveitamento dos Derivados do cacau, Subprodutos e Resíduos do Cacau. In: Raul René Valle. (Org.). **Ciencia, Tecnologia e Manejo do Cacaueiro**. 1ed. Itabuna, v. 1, p. 204-260, 2007. *apud* PINHEIRO, I. R.; SILVA, R. O. Reaproveitamento dos Resíduos Sólidos da Indústria Cacaueira. **Blucher Chem. Eng. Proc**, v. 4, n. 1, p. 95-99, 2017.

NAKAMURA, Ana Paula Diniz. **Propriedades de painel biocompósito produzido com fibras de coco-da-baía e ácido cítrico como adesivo**. 2018. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2018.

NCBI, National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID 311, **Citric acid**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Citric-acid>>. Acesso em: 18 fev. 2022.

NOGUEIRA, Izaura Maria dos Santos; LAHR, Francisco Antônio Rocco; GIACON, Virginia Mansanares. Desenvolvimento e caracterização de painéis de partículas aglomeradas utilizando o resíduo do ouriço da Castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) e resina poliuretana derivada do óleo da mamona. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, 2018.

NORBÄCK, Dan. An update on sick building syndrome. **Current Opinion In Allergy And Clinical Immunology**, [s.l.], v. 9, n. 1, p.55-59, fev. 2009.

OLIVEIRA, Fernando Vitor *et al.* Efeito da acetilação das partículas de madeira de *Eucalyptus grandis* e da inclusão de partículas de polietileno e de embalagens cartonadas nas propriedades de chapas de aglomerado. **Revista Árvore**, v. 34, n. 5, p. 937-946, 2010.

PANDEY, Ashok *et al.* Biotechnological potential of agro-industrial residues. I: sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 74, n. 1, p.69-80, ago. 2000

PAVIA, D. L.; KRIZ, G. S.; LAMPMAN, G.M. **Introduction to Spectroscopy**. Fourth edition. Brooks Cole, 2008.

PEREIRA, Danielle do Carmo. **Avaliação da capacidade adesiva do ácido ricinoléico, ácido cítrico e tanino/ácido cítrico para painéis de madeira aglomerada (MDP)**. 2017. 74 f. Trabalho de conclusão de curso (Química Tecnológica). Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

PINHEIRO, I. R.; SILVA, R. O. Reaproveitamento dos Resíduos Sólidos da Indústria Cacaueira. **Blucher Chem. Eng. Proc**, v. 4, n. 1, p. 95-99, 2017.

PIRES, M. R. *et al.* Teores de fenóis totais e rendimento gravimétrico nas cascas de *Plathymenia Reticulata Benth* (fabaceae). In: III CBCTEM- Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira, 2017, Florianópolis, SC. **Anais do III CBCTEM- Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira**, 2017.

PIZZI, A. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. **Journal Of Adhesion Science And Technology**, [s.l.], v. 20, n. 8, p.829-846, jan. 2006.

PIZZI, Antonio; MITTAL, Kash L. (Ed.). **Wood adhesives**. CRC Press, 2011.

PLANTIER, Renato Duarte. **História do Cacau no Brasil**. 2013. Disponível em: <<http://meioambiente.culturamix.com/noticias/historia-do-cacau-no-brasil>>. Acesso em: 25 abr. 2019.

RAMIRES, Elaine Cristina. **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glicol reforçadas com fibras naturais**. 2010. 277 f. Tese (Doutorado em Físico-Química). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

RENZO, Renata. **Painel estrutural de lâminas paralelas (PLP) de *Eucalyptus grandis* utilizando adesivo resorcinólico, tanino e poliuretano derivado de óleo de mamona**. 2008. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

ROMANÍ, Aloia *et al.* Valorization of lignocellulosic-based wastes. In: **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering**. Elsevier, p. 383-410, 2020.

SILVA, Rebeca Bastos *et al.* Cinzas de biomassa geradas na agroindústria do cacau: caracterização e uso em substituição ao cimento. **Ambiente construído**, v. 15, n. 4, p. 321-334, 2015.

SILVA, Rhuany de Oliveira. **Utilização dos resíduos sólidos da indústria cacaeira para a produção de etanol**. 2018. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, 2018.

SOCCOL, Carlos R. *et al.* New Perspectives for citric acid production and application. **Food Technology And Biotechnology**, Zagreb, v. 2, n. 44, p.141-149, 1 mar. 2006.

SOUZA, Joel Telles de *et al.* Avaliação das propriedades físico-mecânicas de painéis de casca de arroz e adesivo tanino-formaldeído. **Ciência Florestal**, v. 27, p. 1003-1015, 2017.

SOUZA, Amós M. *et al.* Wood-based composite made of wood waste and epoxy based ink-waste as adhesive: A cleaner production alternative. **Journal of Cleaner Production**, v. 193, p. 549-562, 2018.

SOUZA, O.; SANTOS, E.D. Aproveitamento de resíduos e subprodutos agropecuários pelos ruminantes, 2006. Disponível em: < <https://www.ruralsoft.com.br/aproveitamento-de-residuos-e-subprodutos-agropecuarios/>>. Acesso em: 19 maio 2020.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 82, n. 1-2, p.79-85, jul. 2005.

TEIXEIRA, Divino Eterno *et al.* Adhesivity of Bio-Based Anhydrous Citric Acid, Tannin-Citric Acid and Ricinoleic Acid in the Properties of Formaldehyde-Free Medium Density Particleboard (MDP). **Wood Industry/Drvna Industrija**, v. 71, n. 3, 2020.

UMEMURA, Kenji *et al.* Application of citric acid as natural adhesive for wood. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 4, p. 1991-1996, 2012.

UMEMURA, Kenji; SUGIHARA, Osamu; KAWAI, Shuichi. Investigation of a new natural adhesive composed of citric acid and sucrose for particleboard II: Effects of board density and pressing temperature. **Journal of wood science**, v. 61, n. 1, p. 40-44, 2015. *apud* NAKAMURA, Ana Paula Diniz. **Propriedades de painel biocompósito produzido com fibras de coco-da-baía e ácido cítrico como adesivo**. 2018. 117 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2018.

VICTOR, Priscilla Araújo. **Compósitos poliméricos obtidos pela combinação de estireno e lignina**. 2014. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

VIDAL, André Carvalho Foster; HORA, André Barros da. A atuação do BNDES nos setores de florestas plantadas, painéis de madeira, celulose e papéis: o período 2001-2010. **BNDES Setorial**, n. 34, set. 2011, p. 133-172, 2011.

VIDAL, André Carvalho Foster; HORA, André Barros da. Panorama de mercado: painéis de madeira. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n.40, p. 323-384, set. 2014.

VRIESMANN, Lúcia Cristina. **Pectinas da casca do fruto do cacau (*Theobroma cacao* L.): otimização da extração e caracterização**. 172 f. 2012. Tese (Doutorado em Ciências-Bioquímica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

WIDYORINI, Ragil *et al.* Bonding Ability of a New Adhesive Composed of Citric Acid/Sucrose for Particleboard. **BioResources**, v. 11, n. 2, p. 4526-4535, 2016.

YE, X. Philip *et al.* Properties of medium density fiberboards made from renewable biomass. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 5, p. 1077-1084, 2007.

XIA, Ying; LAROCK, Richard C. Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. **Green Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 1893-1909, 2010.

ZHANG, Daihui; ZHANG, Anjiang; XUE, Lixin. A review of preparation of binderless fiberboards and its self-bonding mechanism. **Wood Science and Technology**, v. 49, n. 4, p. 661-679, 2015.

ZHANG, Hong-Jian *et al.* A novel recycling process using the treated citric acid wastewater as ingredients water for citric acid production. **Biochemical engineering journal**, v. 90, p. 206-213, 2014.

ZHAO, Zhongyuan; UMEMURA, Kenji. Investigation of a new natural particleboard adhesive composed of tannin and sucrose. **Journal of wood science**, v. 60, n. 4, p. 269-277, 2014.

ZHAO, Zhongyuan; UMEMURA, Kenji. Investigation of a New Natural Particleboard Adhesive Composed of Tannin and Sucrose. 2. Effect of Pressing Temperature and Time on Board Properties, and Characterization of Adhesive. **BioResources**, v. 10, n. 2, p. 2444-2460, 2015.

ZHAO, Zhongyuan; UMEMURA, Kenji; KANAYAMA, Kozo. Effects of the Addition of Citric Acid on Tannin-Sucrose Adhesive and Physical Properties of the Particleboard. **BioResources**, v. 11, n. 1, p. 1319-1333, 2015.

**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
OU TESE DE DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 29 de março de 2022.

Assinatura do/a discente: 

Programa: Pós-Graduação em Química

Nome completo: Marielly Lemes Gonçalves

Título do Trabalho: Produção e caracterização de painéis aglomerados de pinus e casca de cacau utilizando adesivos de fontes renováveis

Nível: Mestrado () Doutorado

Orientador/a: Prof^ª. Dr^ª. Sarah Silva Brum