

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



PROJETO DE CONCLUSÃO DE CURSO (MCC)

TÍTULO: “UMA REVISÃO SOBRE A RESINA URÉIA-FORMALDEÍDO (R-UF) EMPREGADA NA PRODUÇÃO DE PAINÉIS DE MADEIRA RECONSTITUÍDA”

Orientador: Prof^a. Dr. Sandra R. Rissato

Orientado: Alexandre Katsukake

BAURU – SP

2009

KATSUKAKE, A. Uma revisão SOBRE resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de Painéis de Madeira Reconstituída. 2009. 61F. Monografia de Conclusão de Curso – UNESP – FC, Bauru.

Alexandre Katsukake

UMA REVISÃO SOBRE A RESINA *URÉIA-FORMALDEÍDO (R-UF)* EMPREGADA NA PRODUÇÃO DE PAINÉIS DE MADEIRA RECONSTITUÍDA.

Monografia apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” para conclusão do curso de Licenciatura Plena em Química.

Orientadora: Prof^a. Dr. Sandra R. Rissato

BAURU – SP

2009

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

Dedico este trabalho a minha eterna amada mãe (in memoriam), que sempre foi a minha maior incentivadora e que estará para sempre em meu coração.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, pois sem ele nenhuma vitória é de fato verdadeira.

Em segundo a minha inesquecível mãe, que com seu enorme amor e carinho incondicional, me educou e me fez ser o homem que sou (in memoriam).

Aos meus familiares, que apesar da distância que nos separa, sei que sempre torceram para eu conseguir vencer mais esta etapa da vida, especialmente minha querida avó Flora, meus irmãos André e Ricardo, meus tios Val, Darlene, Miro e minhas cunhadas Lene e Nilma

A minha amada namorada Camila, que nunca deixou de estar ao meu lado nestes últimos anos, sempre com muito carinho, compreensão, amizade e principalmente amor. Esta incrível mulher que teve paciência para suportar todos os momentos que não pude dar a atenção que merecia. Agradeço também a sua família, José, Maria de Lurdes, Wellington e Erika, que me acolheram de braços abertos.

Ao prezado Sr. Celso e principalmente a Sra. Angela, os quais sem eles, talvez, eu não tivesse sequer ingressado neste curso.

A todos os meus amigos que me apoiaram, em especial, aos meus grandes amigos de turma Paulo, Weber, Danilo, Juliano, Luis e Giovana.

Aos colegas da Eucatex que de forma direta ou indireta contribuíram neste trabalho, em especial ao amigo Marcos Passaroni.

A GPC Química na pessoa de Júlio Arduini, pelos esclarecimentos de dúvidas e fornecimento de material bibliográfico.

E sem dúvida não posso esquecer-me de todos aqueles que participam e fazem desta universidade a incrível instituição que é. Em especial aqueles que contribuíram diretamente para minha formação, como os professores Mario, Sílvia, Aguinaldo, Antonio Carlos (AC), Valdecir, Manoel, Roberto (Beto) Lucídio e principalmente a professora Sandra que, como orientadora, não tem me ajudado apenas na elaboração deste trabalho, mas tem me orientado muito além dos limites dessa dissertação.

O meu muito obrigado.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

RESUMO

Segundo a ABIPA (2009), o Brasil atualmente está entre os grandes produtores mundiais de painéis de madeira reconstituída, tendo como um dos principais fatores para esta condição, seu clima e sua grande área territorial, o que permite o cultivo de florestas destinadas ao fornecimento de matéria prima para essas indústrias. Para se estabelecer nesse mercado como potência, o Brasil investiu cerca de 1,3 bilhões de dólares nos últimos 10 anos, sendo ainda projetado um investimento da ordem de 0,8 bilhões de dólares para os próximos três anos (BNDES, 2008).

Com os novos investimentos neste segmento, espera-se um crescimento de aproximadamente 66% no consumo de resina a base de *uréia-formaldeído* (GPC, 2009) o que deverá resultar também em grandes investimentos por parte das empresas produtoras deste polímero.

Atualmente são empregados principalmente três tipos de resinas na indústria de produção de painéis, sendo: Resina *Uréia-Formaldeído* (R-UF), Resina *Melamina-Formaldeído* (R-MF) e Resina *Fenol-Formaldeído* (R-FF).

Principalmente pelo fator custo, a resina *Uréia-Formaldeído* é a mais utilizada pela empresas produtoras de painéis de madeira reconstituída.

A R-UF é um polímero obtido por condensação da uréia e formol em reatores (normalmente do tipo batch), caracterizado por ser um polímero termofixo o que o torna bastante eficiente na colagem de compósitos de madeira. O polímero *Uréia-Formaldeído*, por apresentar uma estrutura bastante complexa, fica muito difícil uma previsão exata da cadeia resultante durante o processo de condensação da uréia com o formol, de tal forma, que um maior domínio de suas características e seus métodos de caracterização podem resultar em maior controle nos processos industriais e conseqüente diminuição de custo e melhora na qualidade dos painéis de madeira reconstituída produzidos no Brasil.

Palavras-chave: Uréia-Formaldeído; Polímero; Adesivo; Painéis de Madeira Reconstituída.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

ABSTRACT

According to ABIPA (2009), Brazil is currently among the major producers of reconstituted wood panels, with one of the main factors for this condition, its climate and its large land area, which allows the cultivation of forests, which provide raw materials for these industries. To establish that market as power, Brazil has invested about R\$ 1.3 billion in the last 10 years, yet designed an investment of 0.8 billion dollars over the next three years (BNDES, 2008).

With the new investments in this segment, we expect a growth of about 66% in the resin consumption of urea-formaldehyde (GPC, 2009) which should also result in major investments by the companies producing this polymer.

Currently employees are mainly three types of resins in the production industry panels, as follows: Urea-Formaldehyde Resin (R-UF), melamine-formaldehyde resin (R-MF) and Phenol-Formaldehyde Resin (R-FF). Especially the cost factor, the urea-formaldehyde resin is the most used by companies producing reconstituted wood panels.

The UF-R is a polymer obtained by condensation of urea and formaldehyde reactors (usually batch type), characterized by being a thermosetting polymer which makes it very efficient for bonding wood composites. The urea-formaldehyde polymer, to present a quite complex, it becomes very difficult to predict the exact chain resulting in the process of condensation of urea with formaldehyde, so that a greater knowledge of its characteristics and methods for their characterization can result in greater control in industrial processes and subsequent decrease cost and improve the quality of reconstituted wood panels produced in Brazil.

Keywords: Urea-Formaldehyde, Polymer, Adhesive, Reconstituted wood panels

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. OBJETIVO..... | 10 |
| 2. INTRODUÇÃO..... | 10 |
| 2.1. Painéis de madeira reconstituída e o meio ambiente..... | 10 |
| 2.2. Painéis de madeira reconstituída..... | 10 |
| 2.3. Os principais painéis..... | 11 |
| 2.3.1. <i>O Painel Aglomerado/MDP.....</i> | <i>11</i> |
| 2.3.2. <i>O Painel MDF.....</i> | <i>12</i> |
| 2.3.3. <i>A Chapa de fibra.....</i> | <i>12</i> |
| 2.3.4. <i>O Painel Compensado.....</i> | <i>13</i> |
| 2.3.5. <i>O Painel de tiras orientadas (OSB).....</i> | <i>13</i> |
| 2.4. Os Painéis: Panorama brasileiro..... | 13 |
| 2.4.1. <i>Principais fabricantes de painéis.....</i> | <i>14</i> |
| 2.5. Fabricantes de Resina Uréia-Formaldeído para painéis..... | 16 |
| 2.6. Polímeros..... | 17 |
| 2.6.1. <i>Classificação dos polímeros.....</i> | <i>18</i> |
| 2.6.2. <i>Reações de polimerização.....</i> | <i>21</i> |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 24 |
| 3.1. Adesivos..... | 24 |
| 3.1.1. <i>Adesivos para produção de painéis de madeira reconstituída.....</i> | <i>25</i> |
| 3.2. A Uréia..... | 26 |
| 3.3. O Formol..... | 27 |
| 3.4. Resina Uréia-Formaldeído..... | 28 |
| 3.4.1. <i>Mecanismos das reações.....</i> | <i>28</i> |
| 3.4.2. <i>Processo de fabricação industrial.....</i> | <i>30</i> |
| 3.4.3. <i>Riscos e Exposição Ocupacionais.....</i> | <i>34</i> |
| 3.4.4. <i>Características Físico-químicas.....</i> | <i>35</i> |
| 3.5. Métodos de caracterização..... | 35 |
| 3.5.1. <i>Métodos de caracterização utilizados na pesquisa.....</i> | <i>36</i> |
| 3.5.2. <i>Métodos de caracterização utilizados na indústria de resinas.....</i> | <i>38</i> |
| 3.5.3. <i>Métodos de caracterização utilizados na indústria de painéis.....</i> | <i>44</i> |
| 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 47 |
| 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 49 |

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

LISTA DE ABREVIATURAS

R-UF – Resina Uréia-Formaldeído

R-MF – Resina Melamina-Formaldeído

R-FF – Resina Fenol-Formaldeído

R-MUF – Resina Melamina Uréia-Formaldeído

ABIPA – Associação Brasileira das Indústrias de Paineis

BNDES – Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

GPC – Grupo Peixoto e Castro

FAO – Food And Agriculture Organization.

MDP – Median Density Particleboard

MDF – Median Density Fiberboard

OSB – Oriented Strand Board

ABINCI – Associação Brasileira da Indústria de Processamento Mecânico de Madeira

FISPQ – Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos

NFPA – National Fire Protection Association

FT-IR – Espectrometria na região do Infravermelho com transformação de Fourier

RMN – Espectrometria por Ressonância Magnética Nuclear

ABIQUIM – Associação Brasileira das Indústrias Químicas

FSC – Forest Stewardship Council

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Processo de fabricação de MDF..... | 12 |
| Figura 2 – Localização das Fábricas de Painéis de Madeira Reconstituída..... | 16 |
| Figura 3 – Estruturas dos polímeros lineares: (a) linear e (b) linear ramificado..... | 19 |
| Figura 4 – Estruturas dos polímeros reticulados..... | 19 |
| Figura 5 – Estruturas dos polímeros (a) Tático Isotático e (b) Tático Sindiotático..... | 20 |
| Figura 6 – Estruturas dos polímeros Atáticos..... | 20 |
| Figura 7 – Exemplo: Polimerização catiônica..... | 22 |
| Figura 8 – Exemplo: Polimerização aniônica..... | 22 |
| Figura 9 – Exemplo: Polimerização radicalar..... | 23 |
| Figura 10 – Síntese da baquelite..... | 24 |
| Figura 11 – Reação de síntese da uréia..... | 27 |
| Figura 12 – Reação de síntese do formol..... | 27 |
| Figura 13 – Hidroximetilação entre uréia e formol em meio ácido..... | 29 |
| Figura 14 – Hidroximetilação entre uréia e formol em meio básico..... | 29 |
| Figura 15 – Formação de novos carbocátions..... | 30 |
| Figura 16 – Formação de pontes metileno..... | 30 |
| Figura 17 – Diagrama geral do processo de fabricação industrial de R-UF..... | 31 |
| Figura 18 – Reator para síntese industrial de R-UF..... | 32 |
| Figura 19 – Reação de síntese de hidroximetiluréias..... | 33 |
| Figura 20 – Estrutura dos urons..... | 33 |
| Figura 21 – Pontes metileno..... | 33 |
| Figura 22 – Fórmula geral para o polímero Uréia-Formaldeído..... | 33 |
| Figura 23 – Exemplo: Espectro por CP-MAS RMN ¹³ C de resina (R-UF), painel e madeira..... | 36 |
| Figura 24 – Teor de sólido por perda de massa..... | 39 |
| Figura 25 – Refratômetro..... | 39 |
| Figura 26 – Copo Ford..... | 40 |
| Figura 27 – Viscosímetro de Brookfield..... | 40 |
| Figura 28 – Realização do teste de gel time..... | 41 |
| Figura 29 – Esquema de funcionamento de equipamento de FT-IR..... | 42 |
| Figura 30 – Exemplo: espectro por FT-IR de R-UF..... | 44 |

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

| | |
|---|----|
| Figura 31 – Exemplo: espectro por FT-IR de R-UF – comparativo entre amostra analisada e referência padrão..... | 45 |
| Figura 32 – Determinação da resistência a tração perpendicular..... | 46 |
| Figura 33 – Equipamento utilizado para determinação da resistência a tração perpendicular..... | 46 |
| Figura 34 – Sistema para destilação “perforator”..... | 47 |

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Brasil: Principais Fabricantes de Painéis de Madeira Reconstituída – 2007. Aglomerado/MDP, MDF, Chapa de fibra (mil m ³ /ano)..... | 15 |
| Tabela 2 – Brasil: Estimativa de consumo de R-UF..... | 17 |
| Tabela 3 – Limite de exposição ocupacional..... | 34 |
| Tabela 4 – Adaptação de especificações técnicas de resinas comerciais..... | 35 |
| Tabela 5 – Identificação dos possíveis grupamentos químicos presentes..... | 44 |

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

UMA REVISÃO SOBRE A RESINA *URÉIA-FORMALDEÍDO (R-UF)* EMPREGADA NA PRODUÇÃO DE PAINÉIS DE MADEIRA RECONSTITUÍDA.

Ciências Exatas e da Terra / Química / Química Orgânica

1. OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo apresentar uma revisão bibliográfica sobre a resina *uréia-formaldeído* empregada pela indústria de painéis de madeira reconstituída como adesivo na aglutinação das partículas de madeira.

2. INTRODUÇÃO

2.1 Painéis de madeira reconstituída e o meio ambiente

Atualmente o mundo tem dado grande importância a questões que envolvem a preservação do meio ambiente, visando cada vez mais a busca por mecanismos para um desenvolvimento sustentável.

Os painéis de madeira reconstituída tem se mostrado uma ótima alternativa para melhorar o aproveitamento da madeira mundial, sendo visto por muitos como um bom substituinte a madeira maciça, que é um dos principais responsáveis pelo desmatamento predatório. Atualmente as empresas brasileiras de painéis de madeira reconstituída tem se destacado por suas políticas sócio-ambientais, que visam principalmente garantir a manutenção da integridade do ecossistema. Para atingir este objetivo, as empresas adotam como fonte de sua principal matéria-prima, a madeira proveniente de florestas que utilizam sistema de plantio e manejo florestal, garantindo assim a preservação de reservas naturais. Como resultado deste trabalho, diversas empresas brasileiras possuem certificações como ISO14001 e o “selo verde” concedida por entidades ligadas a FSC (Forest Stewardship Council). (Abipa, 2009)

2.2 Painéis de madeira reconstituída

São denominados painéis de madeira reconstituída, toda estrutura rígida fabricada a partir do processamento mecânico da madeira in natura que resultam da

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

transformação das toras de madeira em placas de estrutura organizada, onde a madeira é aglutinada com o auxílio de adesivos sintéticos e/ou naturais utilizando pressão e temperatura.

Segundo Iwakiri (2005), os painéis de madeira podem ser definidos como produtos de elementos de madeira obtidos a partir da redução da madeira sólida e reconstituídos através de ligação adesiva.

Os painéis de madeira reconstituídos podem ser classificados de três formas: como compostos particulados, compostos laminados ou compostos a base de fibras.

Classificados como compostos particulados existem: os painéis de madeira aglomerada/MDP (Median Density Particleboard), painéis de “tiras” de madeira não orientada (WB – Waferboard) e painéis de “tiras” de madeira orientada (OSB – Oriented Strand Board). (YOUNGQUIST, 1998).

Classificados como compostos laminados existem: os painéis de madeira compensada (Plywood), painéis de madeira sarrafeada e painéis LVL (Laminated Veneer Lumber). (YOUNGQUIST, 1998).

Classificados como compostos a base de fibras existem: painéis de fibra isolante (IC), chapa de fibra (HD – hardboard), painéis de fibra de média densidade (MDF – Medium Density Fiberboard) e painéis de fibra de alta densidade (HDF - High Density Fiberboard). (YOUNGQUIST, 1998).

2.3 Os principais painéis

2.3.1 O Painel Aglomerado/MDP

O painel de madeira aglomerada (MDP) é formado a partir da redução da madeira em partículas. Após a obtenção das partículas de madeira, estas são impregnadas com resina sintética e arranjadas de maneira consistente e uniforme, formando um colchão. Esse colchão, pela ação controlada de calor, pressão e umidade, adquire a forma definitiva e estável denominada aglomerado/MDP. Sua estrutura é dividida em três camadas, sendo as duas superfícies com partículas de menor geometria e a camada do “miolo” com partículas de maior geometria. O painel de aglomerado/MDP pode ser pintado ou revestido com vários materiais,

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

destacando-se papéis impregnados com resina melamínica, papéis envernizáveis e lâminas ou folhas de madeira natural (MACEDO, et al, 2002).

2.3.2 O Painel MDF

Os painéis de fibra de média densidade (MDF) são produzidos a partir de fibras de madeira, aglutinadas com resinas sintéticas através de temperatura e pressão, destinadas principalmente à indústria moveleira. Possuindo consistência similar à da madeira maciça, o MDF permite acabamentos do tipo envernizamento, pinturas em geral, revestimentos com papéis decorativos, lâminas de madeira ou PVC (MACEDO, et al, 2002). A Figura 1 apresenta um esquema da fabricação de MDF.

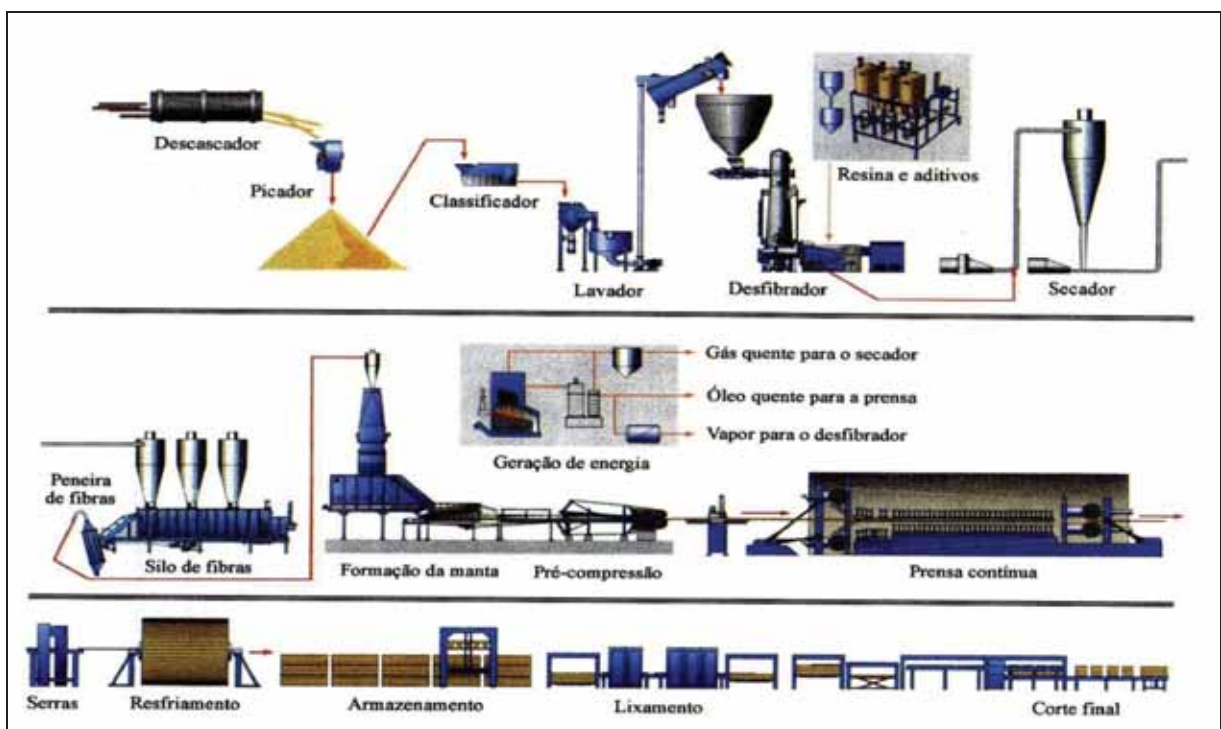


Figura 1 - Processo de fabricação de MDF (Slide - Curso de Engenharia de Produção; Unesp-Itapeva, 2007).

2.3.3 A Chapa de fibra

A chapa de fibra, também conhecida como chapa dura, é um painel fabricado em baixa espessura aglutinada sem o auxílio de adesivos inseridos ao sistema

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

utilizando os próprios aglutinantes da madeira, com a ação de pressão e temperatura.

A fabricação é conhecida como “via úmida” utilizando água durante o processo, o qual é poluente e para muitos pesquisadores pode ser considerado obsoleto. (Mattos *et al*, 2008)

2.3.4 O Painel Compensado

O painel compensado consiste de um produto obtido pela colagem de lâminas de madeira sobrepostas, geralmente em número ímpar, com as fibras cruzadas perpendicularmente, o que propicia grande resistência física e mecânica. O (compensado é produzido sob duas principais especificações: a) para uso interno (*moisture resistant*) com colagem à base de resina de uréia-formol, sendo empregado basicamente na indústria moveleira; e b) para uso externo (*boiling water proof*) com colagem à base de resina de fenol-formol, sendo normalmente utilizado na construção civil (MACEDO, et al, 2002).

2.3.5 O Painel de tiras orientadas (OSB)

O painel de tiras orientadas OSB - *oriented strand board*, é formado por tiras ou lascas de madeiras orientadas perpendicularmente em diversas camadas, unidas por resinas e sob a ação de alta pressão e temperatura. Seu processo de fabricação é muito similar ao do Aglomerado/MDP, diferindo principalmente pelo tamanho de suas partículas (muito maior que o utilizado na produção de Aglomerado/MDP) e por não apresentar formação em camadas bem definidas (Mattos et al, 2008)

2.4 Os Painéis: Panorama brasileiro

O setor de painéis de madeira tem apresentado forte dinamismo, no mundo e, em especial, no Brasil. A produção brasileira desses quatro painéis, em 2005, foi de 7,7 milhões de m³, um aumento de 9,5% ao ano desde 1995. Esse mercado vem sofrendo mudanças, em função dos seguintes fatores: busca de alternativas à madeira maciça; modernização tecnológica do parque fabril, que proporcionou a oferta de novos produtos (MDF, OSB), a melhoria da qualidade (a evolução do aglomerado para MDP) e a redução dos juros e melhoria da renda, que deram forte

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

impulso à construção civil e ao setor de móveis, ambos consumidores de painéis de madeira (Mattos et al, 2008).

O crescimento na produção de painéis de madeira reconstituída pela indústria brasileira deve resultar em um crescimento relativamente proporcional para as indústrias fornecedoras de matéria-prima. De tal forma que a produção de *Resina Uréia-Formaldeído*, como sendo o adesivo mais utilizado por este seguimento, obrigatoriamente deverá também apresentar taxa de crescimento semelhante.

O Brasil tem se mostrado uma potência na produção de painéis de madeira reconstituída (ABIPA, 2007) e por este motivo, está passando por um momento dinâmico devido à elevada taxa de crescimento no consumo de painéis, apontando para uma necessidade no aumento da capacidade de produção brasileira.

Segundo estudo do BDNES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social), em 2005 o consumo mundial de painéis MDF, Aglomerado/MDP, Compensado e chapa dura foi de 219 milhões de m³, sendo que o Brasil, neste período, consumiu 4.806 mil m³, o que representa 2,2% do consumo mundial.

Alguns dos principais fatores responsáveis pelo aumento na demanda por painéis de madeira reconstituída é a conjuntura econômica do país, que apresentou uma melhora entre os anos de 2006 e 2007, o que conseqüentemente resultou no aumento das vendas do setor moveleiro e no setor da construção civil.

2.4.1 Principais Fabricantes de painéis

Desde a década de 1990, o Brasil intensificou os investimentos na implantação de novas linhas e na modernização das existentes, de tal forma que, o parque industrial brasileiro está entre os mais avançados do mundo. Estes investimentos foram marcados principalmente pela implantação de linhas de prensagem contínua no lugar de prensas de prato, o que proporcionou um aumento de produtividade e de qualidade. No Brasil, a indústria utiliza somente madeira oriunda de florestas plantadas, respondendo, conforme dados da Abipa, por cerca de 480 mil hectares plantados de pínus e eucalipto. Estas empresas empregam cerca de 5.500 funcionários diretamente (Mattos et al, 2008).

Em 2007 a estrutura produtiva da indústria de painéis de madeira reconstituída era considerada concentrada. A capacidade produtiva estava dividida

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

entre nove empresas¹ (Tabela 1), localizadas principalmente na região sul e sudeste do país (Figura 2).

Tabela 1 - Brasil: Principais Fabricantes de Painéis de Madeira Reconstituída – 2007. Aglomerado/MDP, MDF, Chapa de Fibra (mil m³/ano). Fontes: Abipa e empresas 2007.

| EMPRESAS | LOCAL | CAPACIDADE | % |
|------------------|--------------|-------------------|------------|
| Duratex | SP | 1.510 | 26 |
| Satipel | MG, RS | 1.000 | 17 |
| Tafisa | PR | 640 | 11 |
| Berneck | PR | 640 | 11 |
| P. Paraná/Arauco | PR | 630 | 11 |
| Eucatex | SP | 610 | 11 |
| Fibraplac | RS | 450 | 8 |
| Masisa* | PR | 250 | 4 |
| Bonet | SC | 60 | 1 |
| Total | | 5.790 | 100 |

*A Masisa ainda tem capacidade de produção de 350 mil m³ de OSB.

¹ Em 2009 houve a compra da Satipel pela Duratex, se tornando a maior fabricante de painéis do Brasil e uma das maiores do mundo neste seguimento. Também houve a entrada de novas fabricantes como a Sudane (MDF).

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

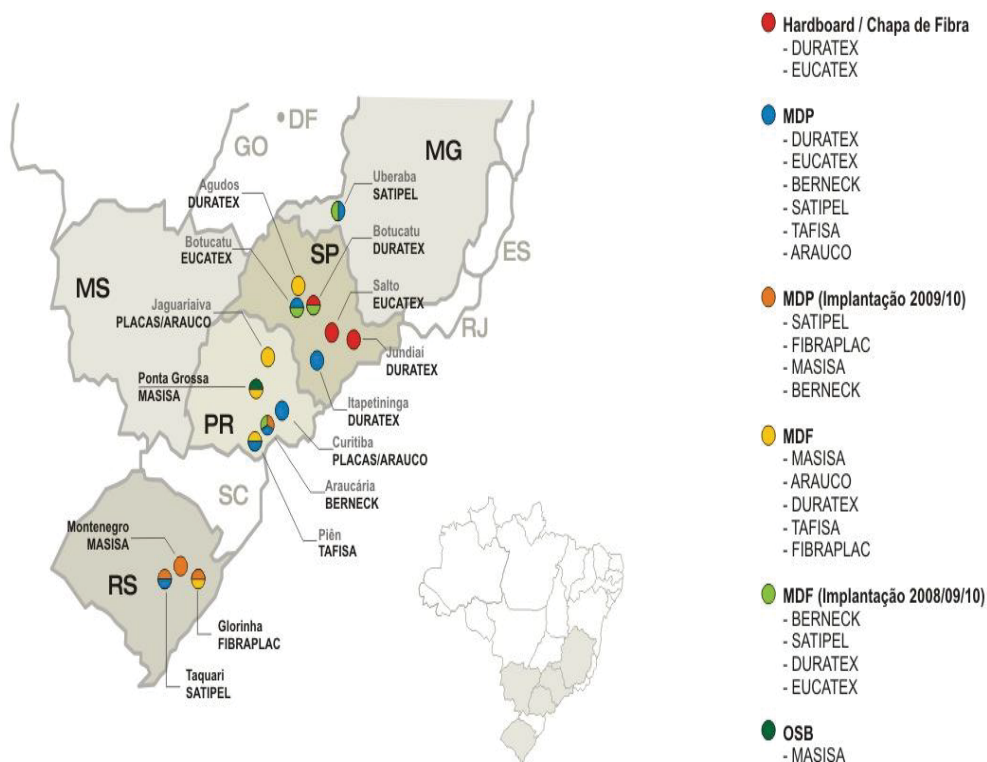


Figura 2 - Localização das Fábricas de Painéis de Madeira Reconstituída. Fonte: Mattos *et al*, 2008.

2.5 Fabricantes de Resina Uréia-Formaldeído para Painéis

Atualmente o Brasil possui um número relativamente alto de empresas que produzem a resina Uréia-Formaldeído, entretanto apenas três empresas se destacam no fornecimento dessas resinas às fabricantes de painéis de madeira reconstituída (GPC, Royalplas e Hexion). Os fabricantes de resina forneceram em 2007 aproximadamente 468 toneladas de R-UF para a indústria brasileira de painéis e possuem perspectiva de fornecerem 822 toneladas em 2010 (Tabela 2).

Segundo a ABIQUIM, atualmente os fabricantes nacionais de R-UF são: GPC Química, Royalplas, Dynea Brasil, Hexion Química, SI Group CRIOS, Dupont, Reichold, Brancotex, Adrizyl, Ashland, DFM, Coldemar, Inpal, Farber Chemie, Resinas Internacionais, Akzo Nobel Packaging Coatings, Betel, Renner Sayerlack, Pulcra, Sulana e Iguatu.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

Tabela 2 - Brasil: Estimativa de consumo de R-UF.

| | | MDP | MDF | OSB | Total |
|------|-------------------------------------|-----------|-----------|---------|-----------|
| 2007 | Capacidade (m ³ /ano) | 2.916.000 | 2.184.000 | 300.000 | 5.400.000 |
| | Consumo de R-UF (ton/ano) | 219.960 | 229.920 | 21.000 | 470.880 |
| 2008 | Capacidade (m ³ /ano) | 2.916.000 | 2.832.000 | 300.000 | 6.048.000 |
| | Consumo de R-UF (ton/ano) | 219.960 | 289.536 | 21.000 | 530.496 |
| 2009 | Capacidade (m ³ /ano) | 4.476.000 | 3.732.000 | 300.000 | 8.508.000 |
| | Consumo de R-UF (ton/ano) | 338.784 | 382.056 | 21.000 | 741.840 |
| 2010 | Capacidade (m ³ /ano) | 4.740.000 | 4.332.000 | 300.000 | 9.372.000 |
| | Consumo de R-UF (ton/ano) | 357.792 | 443.856 | 21.000 | 822.648 |

Fonte: Arduini, 2009.

2.6 Polímeros

No início do século XX os químicos acreditavam que as substâncias atualmente classificadas como polímeros, eram na verdade aglomerados de moléculas unidas por interações intramoleculares, não sendo aceito a teoria da existência de moléculas de massa molecular elevada.

A aceitação da idéia de polímero só teve início graças ao trabalho do químico alemão Hermann Standiger (1881-1963), vencedor do Premio Nobel da Química em 1953, que demonstrou que de fato moléculas de massa molecular elevada existiam, sendo formados por milhares de átomos ligados covalentemente. A partir da aceitação da existência destas moléculas, os estudos voltados para um melhor entendimento da síntese, métodos de obtenção, propriedades, aplicações entre outras características tomaram proporções globais, de tal forma, que não é possível determinar o número preciso de pesquisas já realizadas e das pesquisas em andamento, sem levar em consideração as possibilidades ainda não exploradas.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

Atualmente a comunidade científica descreve os polímeros² como moléculas de massa molecular bastante elevada, formado pela repetição de unidades químicas de menor massa molecular, denominadas monômeros³, ligadas covalentemente para resultar uma única molécula (Allinger, e outras ref., 1976)

2.6.1 **Classificação dos polímeros**

Os polímeros (plásticos, borrachas, alguns adesivos e etc.) podem ser classificados de acordo com suas características químicas, físicas e pelo seu processo de obtenção. As principais características utilizadas para classificar os polímeros são:

- Cadeia
- Estrutura
- Ocorrência
- Comportamento mecânico
- Morfologia
- Disposição espacial de seus monômeros
- Reação de formação.

Quanto à cadeia, os polímeros podem ser classificados como homogêneo ou heterogêneo. Os polímeros homogêneos possuem cadeias formadas apenas por carbono e hidrogênio, sendo que os heterogêneos possuem em suas cadeias a presença de outros tipos de átomos. (ALMEIDA, 2004 apud KROSCWITZ, 1982).

Quanto à estrutura, os polímeros podem ser classificados como linear ou reticulado⁴. Os polímeros lineares (Figura 3) são aqueles que apresentam cadeia com monômeros bifuncionais, como por exemplo, o polietileno. Também são considerados polímeros lineares os compostos que apresentam cadeia ramificada desde que suas ramificações não apresentem nenhuma ligação com outras cadeias. Os polímeros lineares em sua maioria resultam em materiais termoplásticos⁵.

Os polímeros reticulados (Figura 4) são aqueles que apresentam cadeia ramificada, sendo que, sua ramificação expande em varias direções e seus átomos

² Do grego “*Polys*” – muitos; “*Meros*” - partes

³ Do grego “*Mono*” - um

⁴ Alguns autores denominam a cadeia linear como unidimensional e a reticulada como tridimensional.

⁵ Materiais termoplásticos são polímeros que amolecem quando aquecidos e endurecem quando arrefecem o que permite serem moldados sucessivamente.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

formam ligações com outras cadeias. Este tipo de polímero geralmente resulta em materiais termofixos⁶. (SALVADOR, 2000)



Figura 3 - Estruturas dos polímeros lineares: (a) linear e (b) linear ramificada.

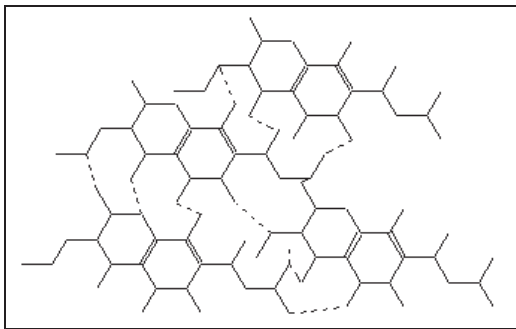


Figura 4 - Estrutura dos polímeros reticulados.

Quanto à ocorrência, os polímeros podem ser classificados como: naturais ou sintéticos. Os polímeros naturais são aqueles que podem ser encontrados na natureza, como por exemplo, a celulose, as proteínas e os ácidos nucleicos. Os polímeros sintéticos são aqueles que são produzidos em processos de polimerização de moléculas simples, como por exemplo, o Nylon, o PVC e o polietileno (ALMEIDA, 2004; KROSCWITZ, 1982).

Quanto ao comportamento mecânico, os polímeros podem ser classificados como: plásticos, fibras ou elastômeros. Os polímeros plásticos normalmente se apresentam no estado sólido com estrutura meio rígido, como por exemplo, o PVC. Os polímeros classificados como fibras normalmente apresentam uma razão dimensional entre comprimento e lateral bastante elevado e também apresenta boa resistência a tração mecânica, de tal forma que geralmente são aplicados na fabricação de fios, como por exemplo, o nylon. Os polímeros elastômeros são materiais que apresentam corpo meio rígido, porém com a peculiaridade de deformação temporária quando aplicado uma tensão, como por exemplo, a borracha. (ALMEIDA, 2004 apud KROSCWITZ, 1982)

⁶ Materiais termofixos são polímeros que sofrem uma mudança permanente durante a fusão, resultando em um sólido que não pode ser fundido.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

Quanto à morfologia, os polímeros podem ser classificados como amorfos ou semi-cristalinos. Os polímeros amorfos são caracterizados pela completa desordem da disposição de suas moléculas, impossibilitando uma cristalização. Os polímeros semi-cristalinos geralmente apresentam regiões com desordem da disposição de suas moléculas (região amorfo) e regiões com a disposição de suas moléculas bastante organizadas, podendo formar um empacotamento regular⁷. (ALMEIDA, 2004 apud KROSCHWITZ, 1982)

Quanto à disposição espacial de seus monômeros, os polímeros podem ser classificados como táticos e atáticos. Os polímeros táticos apresentam seus monômeros dispostos de forma organizada ao longo de sua cadeia. Esta classe de polímeros ainda pode ser classificada em isotático ou sindiotático (Figura 5). Os polímeros atáticos apresentam seus monômeros dispostos de maneira desordenada (Figura 6) (ROCHA, 1999).

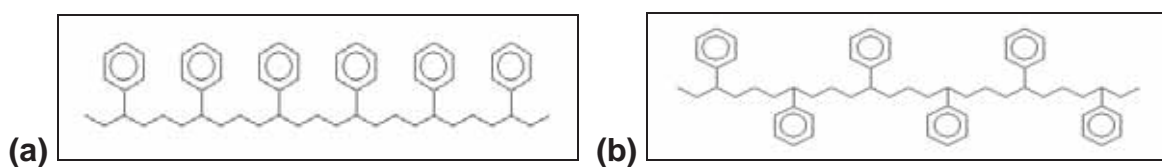


Figura 5: Estruturas dos polímeros: (a) Tático Isotático e (b) Tático Sindiotático.

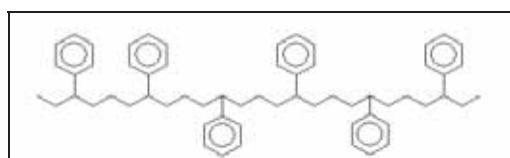


Figura 6: Estruturas do polímero Atático.

Quanto à reação de formação, os polímeros podem ser classificados como polímeros de adição ou polímeros de condensação. (ALLINGER, *et al*, 1976). Esta classificação é determinada pelo tipo de reação de polimerização que dá origem ao próprio polímero. Portanto trata-se de uma classificação aplicada apenas a polímeros sintéticos.

Os polímeros sintetizados pelo processo de adição são classificados como *polímeros de adição*. Este processo de polimerização pode ser descrito de forma

⁷ Os empacotamentos regulares em polímeros semi-cristalinos são denominados “*Cristalito*”.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

resumida como sucessivas adições de unidades moleculares de baixo peso molecular que resultam em uma molécula de alto peso molecular.

Os polímeros sintetizados pelo processo de condensação são classificados como *polímeros de condensação*. Este processo de polimerização pode ser descrito de forma resumida como a síntese de moléculas de alto peso molecular formadas pela união de moléculas de menor peso molecular e resultando na eliminação de pequenas moléculas, como por exemplo, a água (ALLINGER, *et al*, 1976).

2.6.2 Reações de polimerização

Polimerização é reação onde moléculas de baixo peso molecular (monômeros) se combinam repetitivamente para formar um composto de elevado peso molecular (polímero). (Russet, 2000)

Polímeros de Adição

Os polímeros de adição, comumente são preparados a partir de um mesmo monômero, sendo este em sua maioria das vezes uma molécula insaturada. A polimerização de adição pode ocorrer de três formas, sendo: pelo mecanismo catiônico, aniônico ou radicalar.

Cada mecanismo tem três etapas distintas: a *etapa de iniciação*, que inicia a polimerização, *etapa de propagação*, que permite o crescimento da cadeia, *etapa de terminação*, que finaliza o crescimento da cadeia. (BRUICE, 2006)

A polimerização catiônica (Figura 7) é um processo em que a cadeia em expansão é um cátion. A polimerização pode ser iniciada pela adição de um ácido a um alceno, que geralmente resulta em um produto intermediário. Na ausência de bons nucleófilos, o íon carbânio intermediário se liga a outro alceno resultando em um cátion de cadeia maior. A continuação deste processo geralmente resulta em um cátion polimérico, o qual tem sua terminação quando, por algum motivo, ocorre a perda de um próton da ponta da cadeia em expansão. (ALLINGER, 1976)

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

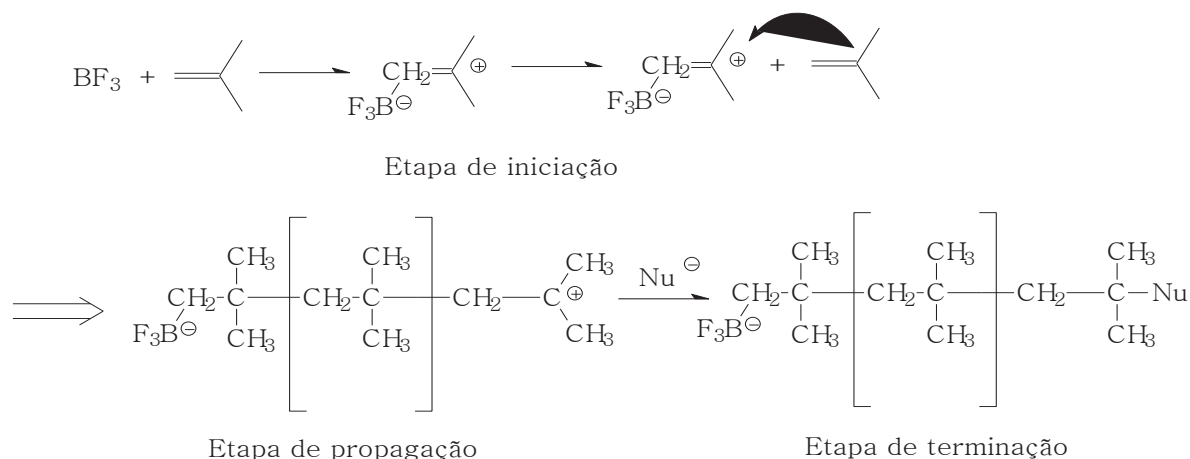


Figura 7: Exemplo: Polimerização catiônica (BRUICE, 2006).

Nas reações de polimerização aniônica (Figura 8), o início se dá pela presença de um nucleófilo forte, que se liga a um alceno formando um carbânion que se liga sucessivamente a outras moléculas presentes no meio reacional. A reação pode ser interrompida por qualquer reação que elimine a existência do carbânion. (ALLINGER, 1976)

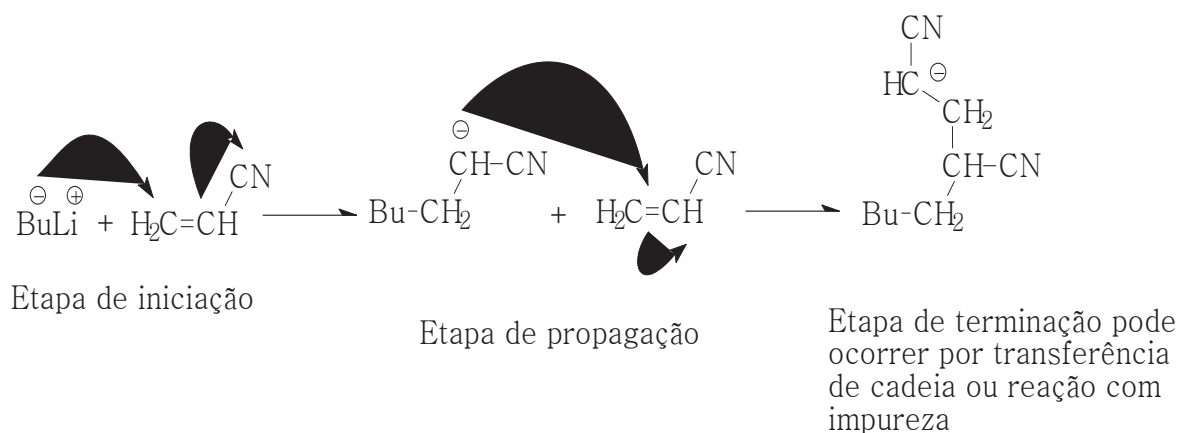


Figura 8 – Exemplo: Polimerização aniônica (BRUICE, 2006).

A reação de polimerização de radicais livres (Figura 9) geralmente tem início na decomposição de um peróxido resultando na formação do radical livre alcoxi, que se adiciona a um alceno formando um radical de carbono que após uma sequência de repetições produz um radical polimérico. Qualquer reação que elimine a presença do radical livre termina o processo de polimerização. (ALLINGER, 1976)

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

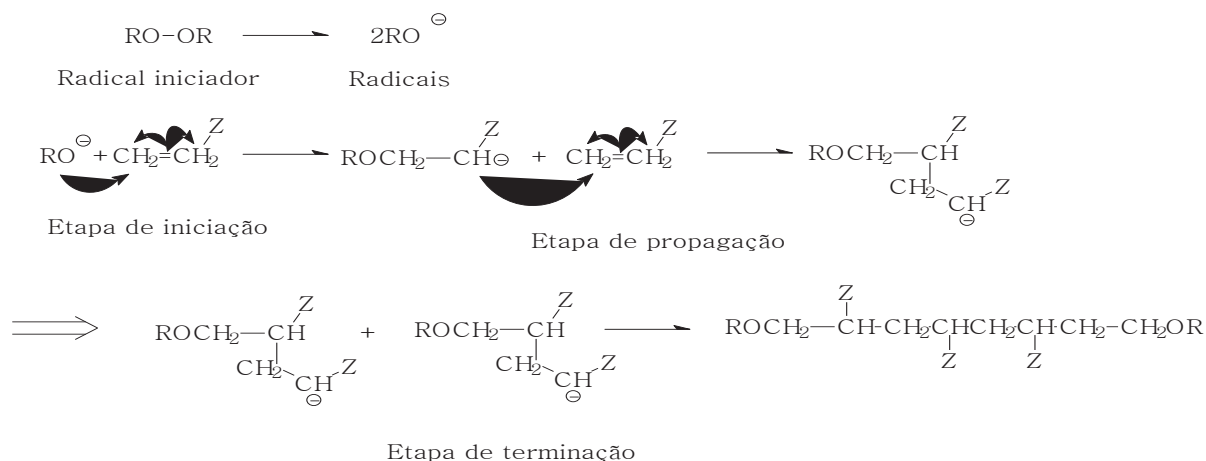


Figura 9 – Exemplo: Polimerização radicalar (BRUICE, 2006).

Polímeros de Condensação

Os polímeros de condensação (Figura 10) comumente são preparados pela união de monômeros que reagem entre si formando macromoléculas e liberando pequenas moléculas que não participam das reações posteriores. Estas pequenas moléculas que resultam deste processo geralmente são moléculas de água ou alcoóis.

O primeiro polímero de condensação produzido artificialmente, em reais condições de controle de sua reação de polimerização, foi a “*baquelite*”⁸, que foi sintetizada em 1907 pelo químico Leo Baekeland através da reação entre fenol e formaldeído.

A baquelite é um exemplo de polímero de condensação com ligações reticuladas. Esta interação intermolecular permite a formação de uma estrutura tridimensional, resultando geralmente em materiais termofixos

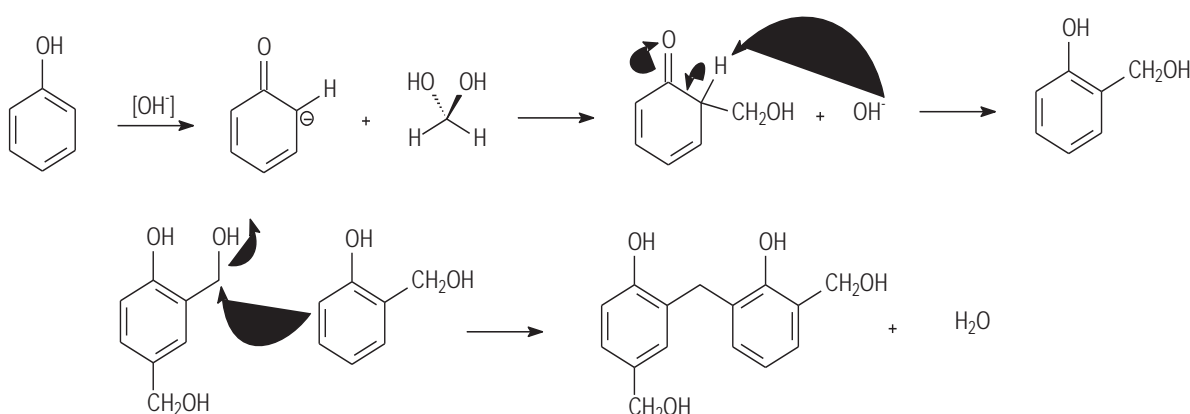


Figura 10 - Síntese da baquelite (Martinez , 2002).

⁸ A resina fenol-formaldeído já era conhecida desde 1872.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Adesivos

Segundo Ribeiro (2008 apud BRASKEM, 2002), os adesivos são substâncias capazes de manter materiais aderidos através de uma união superficial, isto é, por uma adesão superficial. Esta adesão é resultado da existência de forças atrativas intermoleculares de ação de curta distância entre dois corpos sólidos de superfície de contato comum.

Segundo Shreve *et al* (1997), os adesivos sintéticos, do ponto de vista químico, podem ser classificados em: os que são meramente adesivos e os que formam ligações com os materiais colados. Ainda também podem ser classificados em Inorgânicos ou orgânicos.

As principais teorias de adesão podem ser classificadas de uma forma geral em:

Teoria mecânica: o mecanismo de adesão que ocorre por enganchamento (“interlocking”) mecânico. A fluidez e penetração do adesivo em substratos porosos levariam à formação de ganchos fortemente presos ao substrato após sua solidificação.

Teoria da difusão de polímeros: a adesão ocorre através da difusão de segmentos de cadeias de polímeros. As forças de adesão podem ser visualizadas quando produzidas na adesão mecânica a nível molecular. No entanto, as aplicações desta teoria também são limitadas devido a restrição da mobilidade das longas cadeias de polímeros, a qual limita severamente a interpenetração molecular proposta nesta teoria.

Teoria de adesão química: a adesão ocorre por ligações primárias (iônicas, covalentes, coordenadas e metálicas) e/ou através das interações secundárias intermoleculares (forças de Kaeson, Debye e London). Acredita-se, atualmente, que a adesão na interface, do ponto de vista molecular, deve-se à ação das interações secundárias, com exceção de casos específicos. A adesão ocasionada por forças secundárias intermoleculares é também conhecida por “Adesão Específica” (CAMPOS *et al*, 2004; WATAI, 1987).

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

3.1.1 Adesivos para produção de painéis de madeira reconstituída

Segundo Ribeiro (2008 apud VICK, 1987), muitos adesivos podem ser utilizados para colagem de componentes de madeira, mas o desempenho satisfatório do adesivo depende de fatores como: compatibilidade física e química entre substrato e adesivo, requisitos de processo, propriedades mecânicas, durabilidade, facilidade de uso e custo.

Apesar da existência de vasta quantidade de adesivos, tais como a melamínica, fenólica entre outras, atualmente a uréica (R-UF) tem sido a mais utilizada pelas indústrias de painéis de madeira reconstituída, por apresentar várias vantagens como: baixo custo, “cura” rápida, baixa influência na coloração, alto teor de sólidos e “tempo de gel”. Com relação às desvantagens, as principais são: a emissão de formol e a baixa resistência à água, porém atualmente são bem aceitas pelo mercado. Para melhorar algumas características, consideradas como desvantagens, é comum a indústria incorporar aditivos como é o caso da resina Melamina-Uréia-Formaldeído (R-MUF).

Para a seleção do adesivo, alguns fatores devem ser considerados (Ribeiro, 2008):

- Características físicas do adesivo: o adequado umedecimento, processo de solidificação e a capacidade de modificação da forma do adesivo;
- Características físicas do adesivo durante o processo de colagem: fluidez, facilidade de transferência levando em consideração sua penetração na estrutura capilar do substrato e as características de solidificação com relação aos movimentos moleculares existentes na mudança de estado líquido/sólido, incluindo a migração/evaporação do solvente, polimerização e orientação molecular.
- Características e propriedades da madeira: densidade, porosidade, permeabilidade, umidade, pH e capacidade tamponante.

Segundo Lessmann (2008), a resina uréia-formaldeído é a mais utilizada na fabricação de Aglomerado/MDP e MDF, tendo como justificativa as seguintes características: baixo custo, uso de água como veículo de síntese, maior velocidade de cura e baixo desenvolvimento de cor em comparação com outras resinas e resistência a chama devido a presença de nitrogênio.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

Na prática o resultado do desenvolvimento de uma resina ocorre de acordo com as necessidades específicas de cada processo. Essas resinas, também conhecidas como “especialidades químicas”, são produzidas a partir de testes e simulações realizadas em laboratório e no próprio processo de aplicação, validadas geralmente pelo desempenho apresentado.

3.2 A Uréia

A ureia foi descoberta por Hilaire Rouelle em 1773 e foi sintetizada pela primeira vez em 1828 por Friedrich Wohler, através do aquecimento do cianato de amônio, o que representou um marco para a ciência, pois foi a primeira vez uma molécula produzida por organismos vivos foi preparada em laboratório⁹. A uréia, oficialmente denominada como diaminometanal, é um composto orgânico cristalino, incolor, de massa molar 60,07g/mol, densidade de 1,33x10³kg/m³ e PF de 132,7°C.

Os empregos mais importantes da uréia são em fertilizantes sólidos com alto-nitrogênio, no suplemento de rações e em plásticos em combinação com formaldeído e o furfural. A uréia também é utilizada extensamente em adesivos.

Segundo Shreve *et al* (1997), os processos industriais para obtenção da uréia classificam-se em três tipos: de uma só passagem, de reciclagem parcial e de reciclagem total. Os processos industriais em uso corrente estão baseados em duas reações seqüenciais (Figura 11):

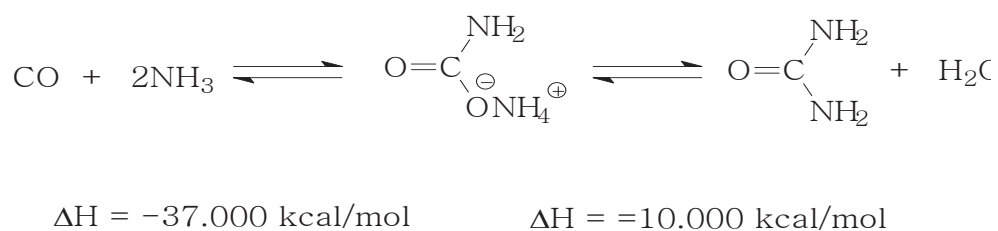


Figura 11 - Reação de síntese da uréia (Shreve *et al*, 1997).

A primeira reação completa-se facilmente, pois trata-se de uma reação espontânea, porém a segunda geralmente resulta em rendimento variando de 40 a 70%, justamente pela entalpia não favorecer a reação.

⁹ A síntese da uréia de início a uma nova área de estudo, atualmente conhecida como Química Orgânica.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

3.3 O Formol

O formol, também conhecido como formaldeído foi descoberto em 1859 por Butlerov por acidente quando tentava sintetizar metilenoglicol.

O formol, oficialmente denominado como metanal, é um gás incolor (normalmente utilizado em solução aquosa de 37%) de odor irritante, massa molar de 30,03 g/mol, densidade de 1 kg/m³, PF de -117°C e PE de -19,3°C.

O formol é bastante empregada na produção de bactericidas, plastificantes, borrachas, cosméticos e resinas sintéticas.

O formol é produzido pela oxidação parcial do metanol (Figura 12). Neste processo o metanol é vaporizado por aquecimento e misturado com ar em fluxo contínuo. A mistura gasosa passa através de um leito catalítico (prata metálica ou ferro-molibdênio), onde ocorre a reação.

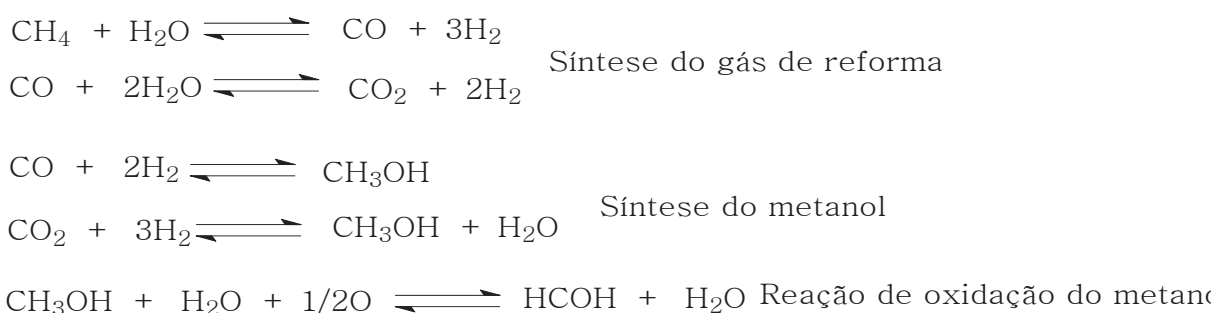


Figura 12 - Reação de síntese do formol.

3.4 Resina Uréia-Formaldeído

A história da R-UF teve início no século XIX a partir da síntese controlada de suas principais matérias primas (a uréia em 1828 por Wohler e o formol em 1859 por Butlerov). Já em 1880, Tollens iniciou os primeiros estudos de condensação entre uréia e formol, sendo lançada a primeira patente para uso comercial em 1887 por Goldschmidt, onde a principal aplicação era fabricação de peças por moldagem.

Após a segunda guerra mundial, com a escassez de madeira, foi criada na Alemanha a primeira fábrica de painéis de aglomerado produzidos com R-UF.

Já na década de 20, teve início a industrialização e comercialização no EUA, Alemanha e Áustria, tendo como principais retentores de tecnologia a CIBA e a IG Farbenindustrie.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

A partir da década de 70, estando ainda em processo, os estudos ambientais e toxicológicos voltados para agentes cancerígenos pressionaram os fabricantes de resinas e painéis a diminuir as emissões de formol. E em paralelo, surgiram também novas tecnologias aplicadas ao estudo de estruturas químicas, resultando em novas pesquisas direcionadas à química envolvida nas resinas Uréia-Formaldeído.

Atualmente o Brasil não investe, de forma considerável em pesquisas voltadas para este campo, importando tecnologia e resultados científicos. Dessa forma, as principais empresas do setor de produção de R-UF utilizam tecnologia estrangeira.

3.4.1 Mecanismos das reações

Segundo Lessmann (2008), o produto resultante da reação de polimerização entre uréia e formol não é facilmente previsto. Isto ocorre devido à dependência do processo reacional com relação à diversos fatores como: pH, concentração, temperatura, relação molar, sequência de reações, tempo entre outros.

A dificuldade na previsão do produto desta reação é decorrente do grande número de permutações possíveis entre estes parâmetros, o que torna o sistema complexo, apesar dos principais reagentes pertencerem a grupos funcionais simples.

A base da química das resinas uréia-formol consiste na adição por etapas entre uréia e formol até a obtenção de uma resina de baixa massa molar. O comportamento da interação uréia-formol é determinado pelos grupos funcionais. A uréia reage como uma amina e o formol reage como um glicol ocorrendo liberação de água durante a formação (LESSMANN, 2008).

A reação entre uréia e formol resultando no grupo hidroximetileno ocorre tanto em meio ácido como em meio básico. Portanto existem dois mecanismos de reação que podem explicar o produto primário da reação de polimerização de condensação entre uréia e formol.

Para Lessmann (2008), em meio ácido provavelmente a reação ocorra via intermediário carbocátion (Figura 13), enquanto que em meio básico provavelmente ocorra um ataque da base ao grupo amino, que por sua vez ataca o metilenoglicol, formando o grupo hidroximetila (Figura 14).

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

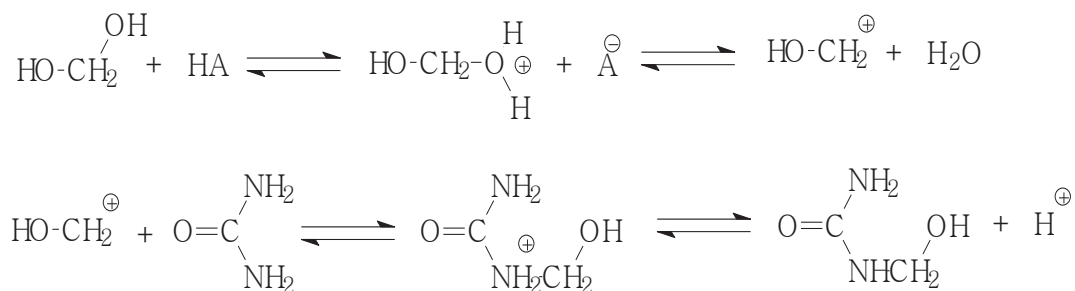


Figura 13 - Hidroximetilação entre uréia e formol em meio ácido.

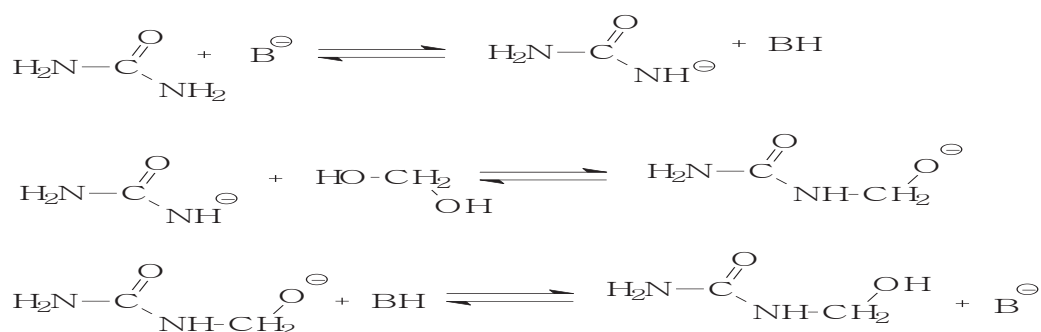


Figura 14 - Hidroximetilação entre uréia e formol em meio básico.

Quanto à formação dos oligômeros, Lessmann (2008) descreve como o produto da condensação dos compostos hidroximetilados. A formação deste produto ocorre devida os compostos hidroximetilados possuírem tendência em formar carbocátion (Figura 15). Estes novos carbocátions reagem com o nitrogênio das moléculas de uréia, formando pontes metileno (Figura 16).

A formação das pontes metileno está relacionada com proporção entre Uréia e Formol (U:F).

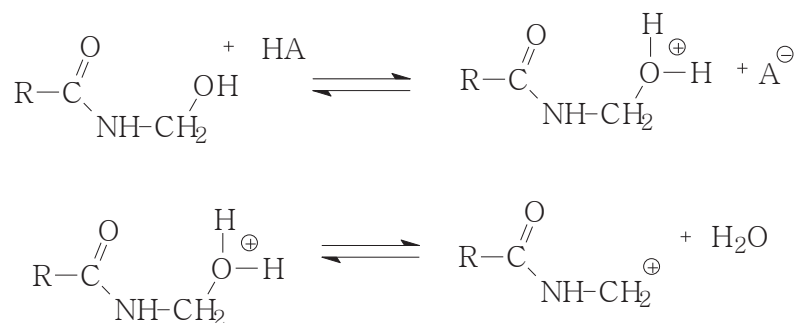


Figura 15 - Formação de novos carbocátions.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

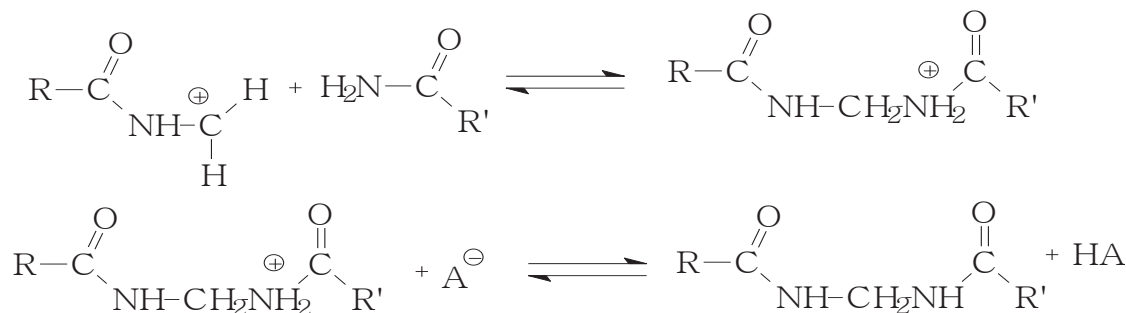


Figura 16 - Formação de pontes metileno.

3.4.2 Processo de fabricação industrial

O processo industrial para síntese de R-UF destinada à indústria de painéis de madeira reconstituída geralmente ocorre em três etapas seqüenciais em um mesmo reator, geralmente do tipo batch (Figuras 17 e 18).

As etapas seqüenciais estão descritas a seguir:

1ª etapa: nesta etapa ocorre a reação entre uréia e formol, resultando no produto hidroximetiluréia, podendo ser mono, di ou tri-substituído (Figura 19). Segundo Lessmann (2008), uma tetra-substituição, que resultaria na tetra-hidroximetiluréia nunca foi identificada. Este fato pode estar relacionado provavelmente por impedimentos estéricos. No entanto, já foi identificada a presença de urons (Figura 20), talvez, resultado da tentativa de uma tetra-substituição. Um fator importante nesta etapa é a relação molar, onde geralmente, a relação U:F utilizada pela indústria esteja entre 1,60 a 2,60 para as etapas de hidroximetilação e condensação. O pH favorece a formação de pontes metileno-éter [-CH₂-O-CH₂-] entre hidroximetiluréias, que podem posteriormente sofrer rearranjo formando pontes metileno [-CH₂-] e liberando moléculas de formol.

2ª etapa: nesta fase ocorre a condensação das moléculas de hidroximetiluréias com as moléculas de uréia e formol ainda livres através, principalmente, de pontes metileno (Figura 21) obtendo como produto moléculas lineares ou parcialmente ramificadas com massas moleculares médias ou grandes.

3ª etapa: nesta última etapa é acrescentado uréia, com ajuste do pH, visando a reação com o formol livre ainda existente objetivando diminuir a emissão de formol pelos painéis de madeira reconstituída e melhorando a estabilidade de

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

armazenamento. A relação molar U:F após este processo geralmente varia entre 1,00 e 1,80.

O resultado destas três etapas é a formação do polímero Uréia-Formaldeído (Figura 22).

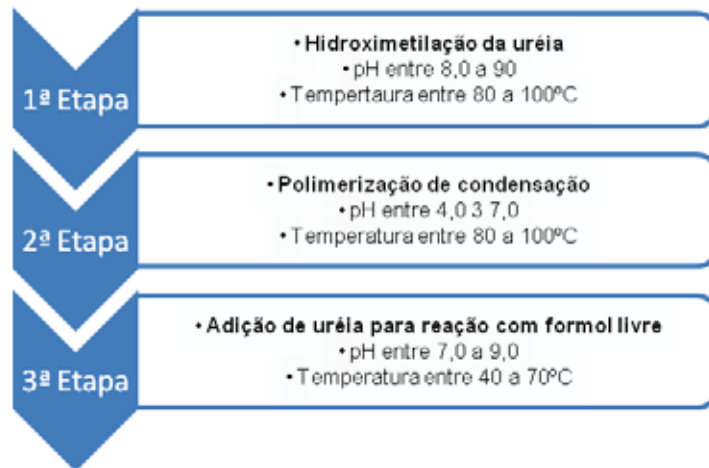


Figura 17 – Diagrama geral do processo de fabricação industrial de R-UF. (Lessmann, 2008)

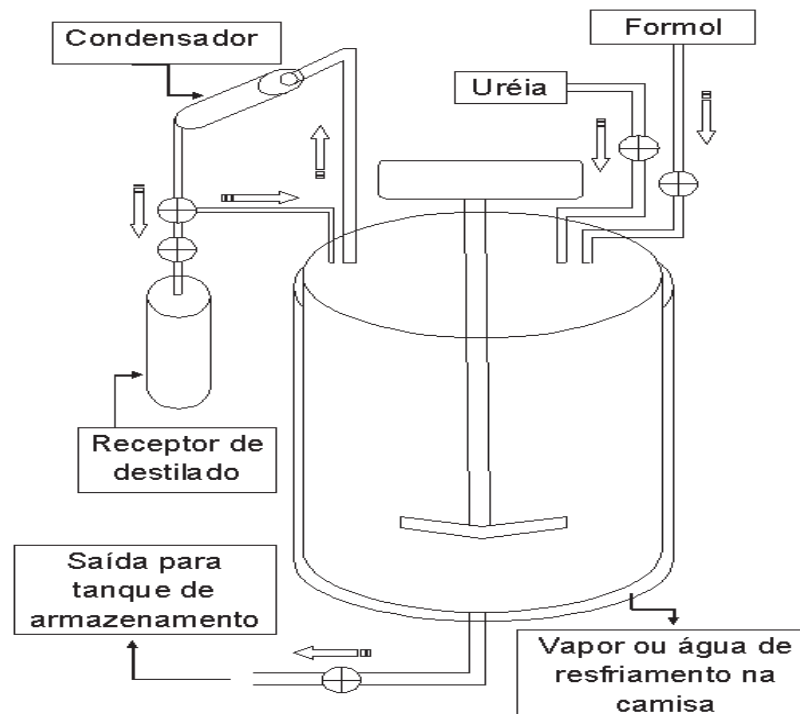


Figura 18 – Reator para síntese industrial de R-UF.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

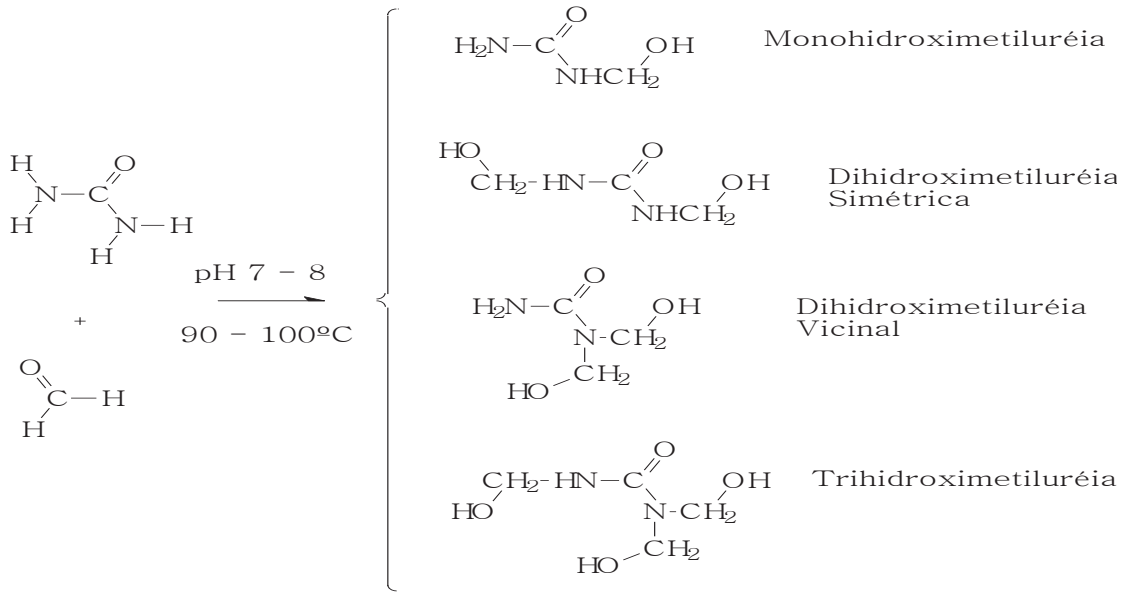


Figura 19 - Reação de síntese de hidroximetiluréias (LESSMANN, 2008)

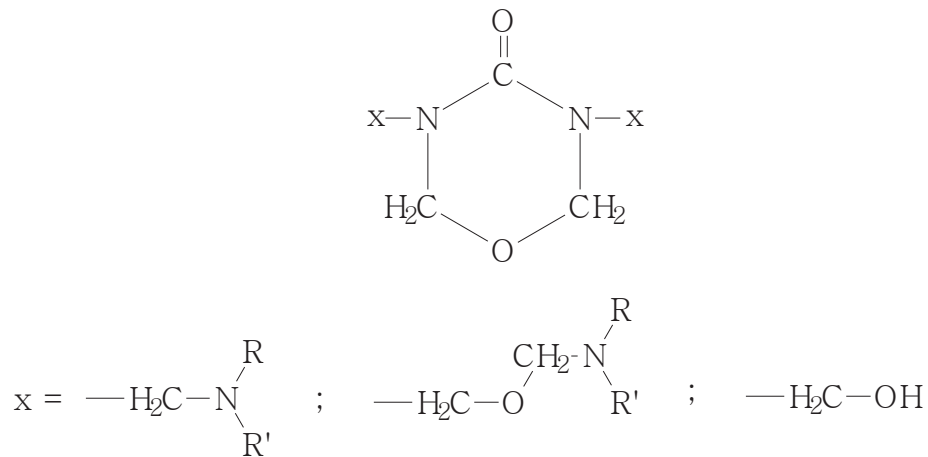


Figura 20 – Estrutura dos urons (ATIKINS et al, 2005).

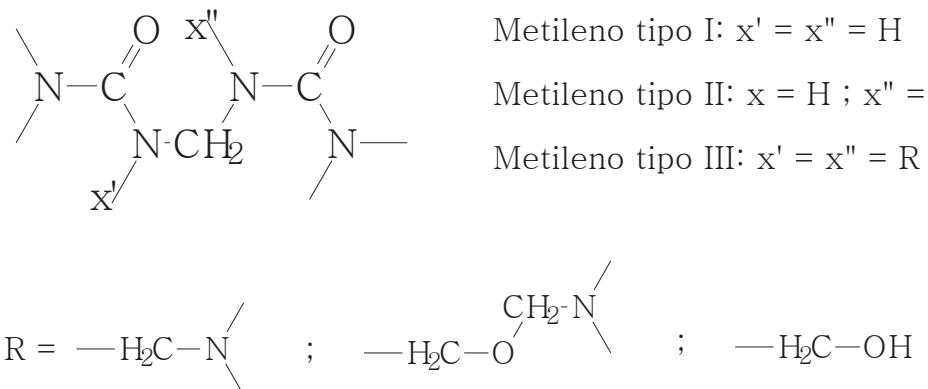


Figura 21 – Pontes Metileno (ATIKINS et al, 2005).

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

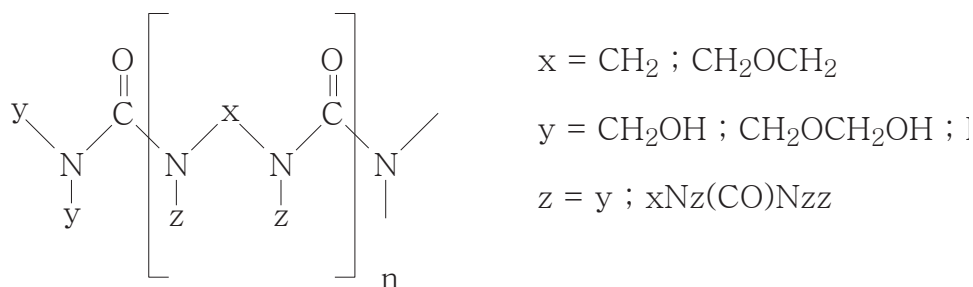


Figura 22 – Fórmula geral para o polímero Uréia-Formaldeído (LESSMANN, 2008).

3.4.3 Riscos a Exposição Ocupacional

Segundo algumas Fichas de Informação de Segurança de Produtos Químicos consultadas, a R-UF normalmente é fornecida em meio aquoso, com coloração esbranquiçada e leitosa.

Como produto químico, a R-UF não é classificada como perigosa, porém o formol (nº CAS 50-00-0) é apresentado como componente que contribui para a toxicidade do composto.

Os perigos a saúde humana informados são provocados por inalação (Tabela 3), ingestão e contato com a pele ou olhos. Os sintomas para as estas exposições podem ser: sensação de queimação, tosse, vermelhidão, dores de cabeça, náuseas, falta de ar, choque e colapso.

Tabela 3 – Limite de exposição ocupacional.

| Nome comum | Limite de exposição | Limite de Tolerância | Referência |
|-------------------|--|-----------------------------|---|
| Formaldeído | 1,6 ppm ou 2,3 mg/m ³ por 48 horas semanais | Limite de tolerância | Portaria MTb 3214/78, NR 15, anexo 11 |
| | 0,3 ppm | TLV-C (valor teto) | EUA, ACGIH 2003 |

Fonte: FISPQ Cascamite MDP 8060 (2009).

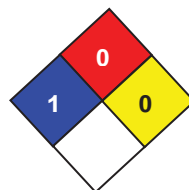
Os efeitos de contaminação ambiental são mínimos para o meio terrestre, porém o composto é considerado tóxico para organismos aquáticos.

Os perigos físico-químicos estão relacionados com sua reatividade com ácidos e oxidantes fortes.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

A NFPA classifica este composto como:

- Saúde: 1 (leve)
- Inflamabilidade: 0 (mínimo)
- Reatividade: 0 (mínimo)
- Específico: Nenhum



3.4.4 Características Físico-químicas

As características físico-químicas variam em função das características da resina sintetizada. Estas características são definidas em função do processo de fabricação e do projeto do painel que se deseja produzir.

As principais características encontram-se listadas na Tabela 4:

3.5 Métodos de caracterização

Os métodos empregados para caracterização da R-UF são realizados com técnicas específicas dependendo dos objetivos.

Em pesquisas, os métodos são caracterizados pelo uso das mais modernas tecnologias de identificação de compostos orgânicos em adição aos métodos também empregados pelas indústrias fabricante e consumidoras de resinas.

Os métodos usados pelas indústrias fabricantes de resina são caracterizados por testes físico-químicos simples e o uso de FT-IR.

As indústrias de painéis realizam os mesmos testes que as fabricantes da resina com o cruzamento de resultados obtidos por ensaios físico-mecânicos realizados no painel de madeira reconstituída já acabado.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

Tabela 4 – Adaptação de especificações técnicas de resinas comerciais.

| Características | Especificações | | | | |
|------------------------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | Royalfor 100 | Royalfor 101 | Royalfor 102 | Royalfor 105 | Royalfor 120 |
| Viscosidade Brookfield (Cps) | 400~600 | 400~600 | 350~600 | 250~400 | 300~500 |
| Densidade à 25°C | 1.275~1.290 | 1.275~1.290 | 1.275~1.290 | 1.280~1.300 | 1.280~1.300 |
| pH | 7,5~9,0 | 7,5~9,0 | 7,5~8,2 | 7,8~8,6 | 8,0~9,0 |
| Gel Time (98°C) | 55~70 seg. | 50~70 seg. | 20~50 Min | 40~60 seg. | 50~60 seg. |
| Formol Livre | 0,1~0,5% | 0,5~1% | 1,0~3,5% | 0,1~0,5% | 0,1~0,5% |
| Sólidos á 105°C (3 horas) | 65 ± 1,0% | 65 ± 1,0% | 65 ± 1,0% | 65 ± 1,0% | 65 ± 1,0% |

Fonte: ROYALPLAS, 2009

3.5.1 Métodos de caracterização utilizados em pesquisas.

Como no setor de pesquisa não existe limites definidos para a busca de novas descobertas, podemos então concluir que não é possível delimitar métodos analíticos para este campo.

Comumente são aplicados principalmente técnicas de análise de compostos orgânicos, tais como: FT-IR, UV-VIS, Cromatografia Gasosa, RMN, R-X, Termogravimetria entre outros.

Para este estudo, a ênfase será no método de ^{13}C -RMN que para alguns autores é o melhor método analítico para se empregar no estudo da R-UF (Figura 23).

A espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear tornou-se, nas últimas décadas, uma das técnicas mais bem sucedidas na investigação de estruturas moleculares. As resinas UF são misturas de substâncias de baixo e de alta massa molar em equilíbrio complexo. A RMN, em particular de ^{13}C , permite a identificação e a quantificação de estruturas e funções orgânicas sem interferência significativa nestes equilíbrios (LESSMANN, 2008).

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

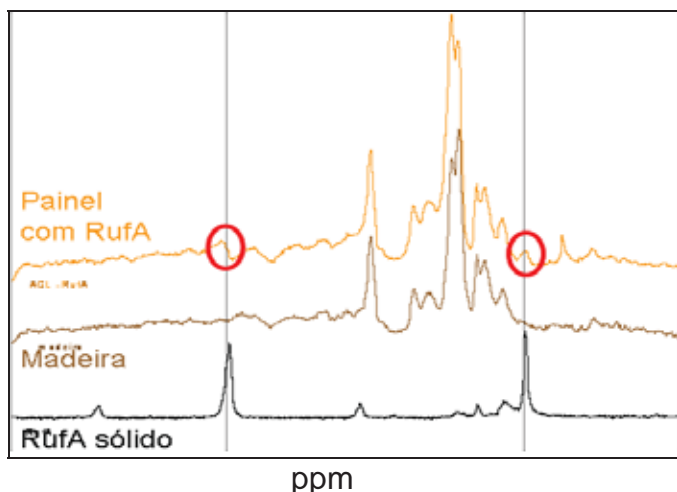


Figura 23 – Exemplo: Espectro por CP-MAS RMN ¹³C de resina (R-UF), painel e madeira. Fonte: LESSMANN (2008).

Em 1977, o método de ¹³C-RMN foi aplicado por Jan de Wit *et al* (1977) no estudo de resinas preparadas a partir de formol e uréia, possibilitando a determinação de deslocamentos químicos e demonstrando que este método é uma boa ferramenta no estudo de resinas produzidas a partir do formol, em especial a determinação de sua estrutura. (LESSMANN, 2008).

Outros estudos de resinas utilizando a técnica de ¹³C-RMN também foram feitos por Slonin *et al* (1977 e 1978), Tomita e Hatomo (1978), Meyer e Nunlist (1980), Taylor *et al* (1981), Maciel *et al* (1982), Maciel e Chuang (1991), Pizzi *et al* (1993), Tomita *et al* (1994), Kim (1998 e 2002), Christjanson *et al* (2002), Park (2002) e Christjanson *et al* (2006) (LESSMANN, 2008).

Considerações sobre RMN:

Alguns núcleos de átomos apresentam comportamento semelhante a pequenos ímãs, onde sua energia depende de sua orientação em um campo magnético. Os estudos da química quântica demonstram que as cargas do núcleo dos átomos podem girar em torno do eixo nuclear resultando em um dipolo magnético. O resultado destes momentos magnéticos pode ser descrito em spin, podendo estes apresentar valores de zero, ½, 1 ou maior que 1.

Se o acoplamento de spin for zero, o átomo não produz ressonância, não sendo possível sua identificação pelo método de RMN. O ¹²C possui esta

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

característica o que o torna invisível pelo método de $^{13}\text{C-RMN}$, diferente do ^{13}C que¹⁰ possui acoplamento de spin igual a $\frac{1}{2}$.

No caso do ^{13}C que apresenta acoplamento de spin igual a $\frac{1}{2}$ a distribuição da carga será uniforme podendo ser alinhado a favor (estado fundamental) ou alinhado contra (estado excitado) o campo magnético. Esta orientação pode ser invertida com um quantum de energia na faixa de radiofrequência adequada. Esta inversão de orientação produz um sinal, que pode ser interpretado pelo Espectrômetro de $^{13}\text{C-RMN}$.

Os átomos que possuem acoplamento de spin igual a 1 ou maior que 1 resultam em distribuição de carga não uniforme, o que torna muito complexo o estudo do comportamento de seu campo magnético externo, dificultando a interpretação por um método de *RMN*.

A diferença entre núcleos semelhantes é determinada pela influência de núcleos próximos e das densidades eletrônicas ao seu redor. Pois núcleos semelhantes absorvem radiação no mesmo comprimento de onda, porém a diferença de estrutura ao redor destes núcleos faz com que absorvam a radiação em comprimentos de onda ligeiramente diferentes.

Esta diferença sutil é capaz de fornecer informações para definir não somente que átomos estão presentes na cadeia, mas também de que forma a estrutura da molécula esta arranjada. (SILVERSTEIN, 2000)

Os estudos que utilizam este método de análise normalmente possuem o objetivo de determinar a estrutura molecular do composto e quantificar o mesmo.

A quantificação dos compostos geralmente fornece informações bastante consistentes. Existem situações onde a quantificação pode não ser precisa, tais como:

- A presença de núcleos de ^{13}C com tempos de relaxação longos;
- Muita variação na intensidade dos sinais nucleares do ^{13}C ;
- Número de pontos utilizados para obter o espectro insuficiente para registrar a forma correta do sinal e sua intensidade.

¹⁰ A abundância natural de ^{13}C é só 1,1% da de ^{12}C , isto praticamente elimina os acoplamentos $^{13}\text{C-}^{13}\text{C}$.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

A identificação dos compostos geralmente requer um conhecimento teórico avançado sobre equivalência de deslocamento químico e o efeito de substituintes, o que pode ocasionar erros de interpretação.

3.5.2 Métodos de caracterização utilizados na indústria de resinas.

Os métodos de caracterização empregados na indústria que produz a R-UF são: Determinação do teor de sólido; pH; Viscosidade; Gel Time; Densidade; Teor de formol livre; Shelf-Life; Pot-Life; Solubilidade; FT-IR¹¹.

Para este estudo uma ênfase maior foi dada ao método de caracterização por FT-IR, visto ser um método bastante eficiente em análises qualitativas e quantitativas de compostos orgânicos, principalmente polímeros com é o caso da R-UF. Entretanto, abaixo encontram-se descritos também outros métodos usados pela indústria de resinas na caracterização .

Determinação do teor de sólido:

Este teste consiste na determinação (por gravimetria) do teor de compostos não voláteis em uma amostra. O método consiste em submeter a resina analisada a uma temperatura de 105°C (+/- 2°C) por três horas (Figura 24) e através da diferença entre massa inicial e final calcula-se o teor de sólido residual. Outro método utilizado para determinar o teor de sólido da R-UF é o estudo da refração (Figura 25) da amostra. Este método consiste no estudo da relação existente entre refração e sólido residual (relação construída experimentalmente), o qual permite a construção de uma tabela de cruzamento de resultados. O resultado é expresso em percentual em função da relação dada pela tabela construída.

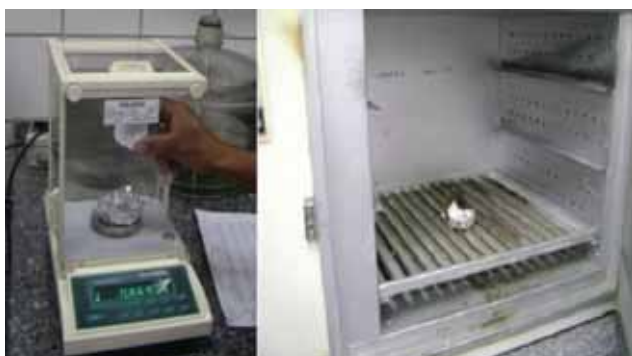


Figura 24 – Teor de sólido por perda de massa.

¹¹ Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.



Figura 25 – Refratômetro.

Determinação do pH:

Este teste consiste na verificação do pH da resina a 25°C com auxílio de pHmêtro. O resultado é expresso em potencial de hidrogênio.

Determinação da Viscosidade:

Este teste consiste na determinação do tempo de escoamento em “Copo Ford” (Figura 26) e o resultado é expresso em segundos.

Outro método utilizado é o de Brookfield, onde o teste consiste na verificação da viscosidade com o auxílio do *Viscosímetro de Brookfield* (Figura 27). O resultado é expresso em cPs.



Figura 26 – Copo Ford. Fonte: Wikipédia.



Figura 27 – Viscosímetro de Brookfield.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

Determinação do Gel Time:

Este teste consiste na determinação do tempo necessário para que a R-UF sofra processo de “cura” (endurecimento), quando submetido a 100°C (Figura 28) e com a presença de catalisador ácido, sendo normalmente utilizado NH₄Cl. O resultado é expresso em segundos.



Figura 28 – Realização do teste de Gel Time.

Determinação da Densidade:

Algumas propriedades intensivas representam uma razão entre duas propriedades extensivas. Assim, a propriedade que chamamos densidade é uma razão: a densidade, *d*, de uma amostra é sua massa, *m*, dividida pelo seu volume, *V*:

$$d = m/V$$

Este teste consiste na determinação do peso específico da resina com auxílio de *Picnômetro* ou *Densímetro*. O resultado é expresso em razão de massa/volume, sendo normalmente praticada a unidade de g/cm³.

Determinação do Teor de Formol Livre:

Este teste consiste na determinação do teor de formaldeído que não reagiu durante a polimerização. O método geralmente utilizado é a titulação (volumetria) com NaOH até ajuste de pH para 9,0. O resultado é expresso em percentual.

Determinação de Shelf-Life:

Este teste consiste na verificação do tempo máximo em que a resina possa apresentar valores de viscosidade que impossibilitem sua utilização (vida útil). Este método é realizado a temperaturas acima da ambiente com base na análise de relação entre as a temperatura analítica e a ambiente. O resultado é expresso em horas.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

Determinação de Pot-Life:

Este teste consiste na verificação do tempo máximo em que a resina, já preparada como adesivo apresente valores de viscosidade que impossibilitem sua utilização. O resultado é expresso em minutos.

Determinação da Solubilidade:

Este teste consiste na verificação da quantidade máxima de água que pode ser adicionada à resina até o aparecimento de “*floculados*” dispersos na solução. O resultado é expresso em percentual de água máximo.

Análise por FT-IR

A radiação infravermelha (IV) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para o químico esta situada entre 4000 e 666 cm^{-1} . Mesmo moléculas simples podem produzir espectros extremamente complexos. A correlação entre picos constitui boa prova de identidade, visto ser pouco provável, exceto nos enantiômeros, que dois compostos diferentes tenham o mesmo espectro no IV (CIENFUEGOS et al, 2000).

Os espectrômetros com transformada de Fourier que analisam a região do infravermelho (Figura 29) permitem conhecer completamente as frequências vibracionais fundamentais de uma molécula, sendo amplamente aceito como uma das principais técnicas para caracterização de polímeros.

O método de análise por FT-IR consiste na determinação dos grupos funcionais presentes no material analisado. A identificação dos grupos funcionais ocorre através da absorção de radiação eletromagnética pelo agrupamento químico em determinado comprimento de onda. Esta absorção de energia normalmente resulta em uma alteração nos modos vibracionais da molécula.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

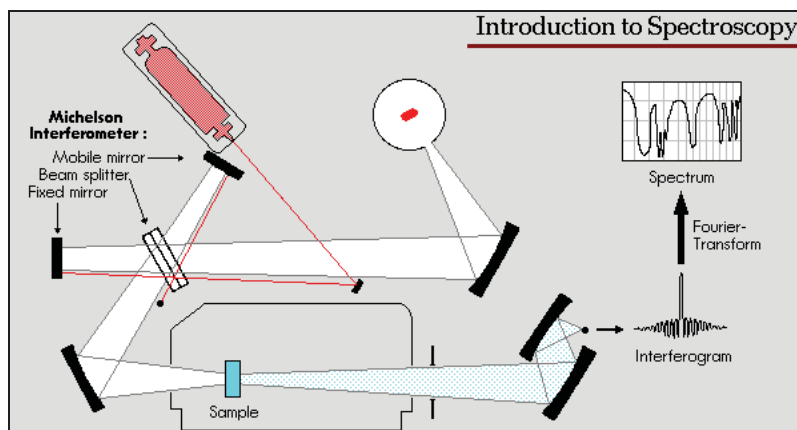


Figura 29 – Esquema de funcionamento de equipamento de FT-IR. Fonte: Perkin Elmer, 1993.

As alterações vibracionais relacionadas a compostos orgânicos podem ser divididos em 4 casos: vibração de deformação axial simétrica, vibração de deformação axial assimétrica, vibração de deformação angular planar e vibração de deformação angular não planar. As deformações que teoricamente ocorre podem ser explicadas pelo modelo de “esfera-mola”.

A análise qualitativa por FT-IR é feita por interpretação das informações apresentadas no espectro, o que pode gerar divergências de opiniões e conclusões. Para a identificação dos agrupamentos deve-se levar em consideração três variáveis: posição, intensidade e forma. (CIENFUEGOS *et al*, 2000)

A posição é definida pelo comprimento de onda ou número de onda em que ocorre a absorção.

A intensidade é definida pela quantidade de energia absorvida pelo material analisado, podendo ser expresso em porcentagem de transmitância (%T) ou absorbância ($A = \text{Log } I_0/I$).

A forma pode ser classificada como Larga, estreita, aguda e etc. Esta é uma das características para análise menos confiáveis, visto ser dependente da interpretação direta do observador e por variar em função da escala do registro.

A partir da análise destas variáveis, pode-se relacionar as bandas de absorção presentes (de forma empírica) com agrupamento químicos. Geralmente o critério de avaliação tem como base tabelas de bandas de absorção, avaliação comparativa e consulta de banco de dados.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

A análise quantitativa pode ser efetuada a partir da aplicação da Lei de Beer. Deve-se ressaltar que erros na quantificação geralmente ocorrem devido imprecisão do valor do “caminho ótico da amostra”.

Lei de Beer

$$A = a.b.c$$

Onde:

A = Absorbância

a = absortividade (tabelado para cada agrupamento químico)

b = Caminho ótico

c = Concentração do componente

Este método é utilizado para monitorar as características da resina sintetizada com objetivos de qualificar e quantificar os grupamentos químicos presentes na R-UF. A Figura 30 apresenta um exemplo de um espectro de R-UF obtido por FT-IR.

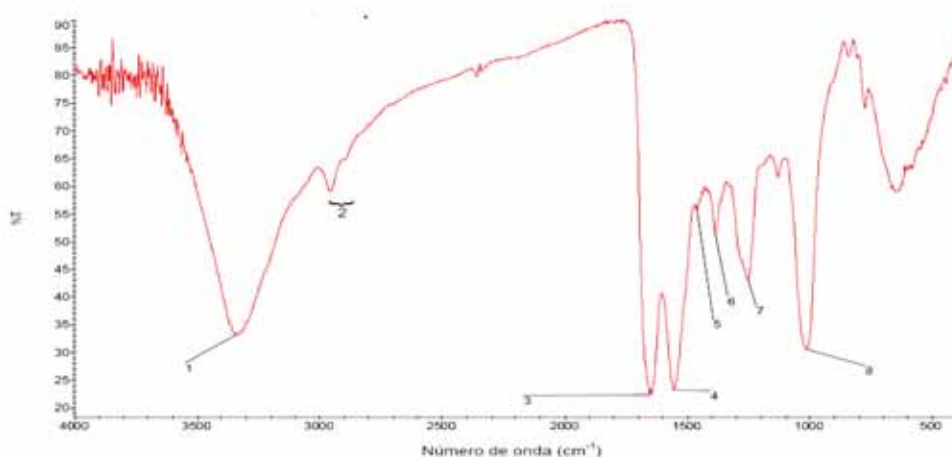


Figura 30 – Exemplo: Espectro por FT-IR de R-UF.

Tabela 5 – Identificação dos possíveis grupamentos químicos presentes.

| Nº do pico | Nº de Onda (cm ⁻¹) | Grupamento característico |
|------------|--------------------------------|---|
| 1 | 3339 | Deformação axial O-H |
| 2 | 2961 – 2858 | Deformação axial C-H |
| 3 | 1651 | Deformação axial C=O (grupos aminas) |
| 4 | 1557 | Deformação angular N-H e/ou deformação axial C-N |
| 5 | 1454 | Deformação axial no plano de CH ₂ |
| 6 | 1385 | Deformação axial fora do plano CH ₂ |
| 7 | 1257 | Vibração conjugada de N-C=O |
| 8 | 1012 | Deformação axial de C-O-C |

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

3.5.3 Métodos de caracterização utilizados na indústria de painéis.

Os métodos de caracterização empregados na indústria de painéis são: Determinação do teor de sólido; pH; Viscosidade; Gel Time; Densidade; Teor de formol livre; Solubilidade; FT-IR; Resistência a Tração Perpendicular; Teor de formaldeído (Perforator).

Os testes de pH, viscosidade, gel time, densidade, teor de formol livre e solubilidade são realizados com a mesma metodologia empregada pela empresa fornecedora da resina e tem como objetivo monitorar parâmetros básicos de controle e repetibilidade.

FT-IR:

O uso de FT-IR é um método utilizado por poucas empresas fabricantes de painéis. As empresas que utilizam tal método de análise geralmente caracterizam a R-UF por comparação.

A análise com FT-IR pelo método comparativo consiste em comparar o espectro e suas bandas de absorção em relação a um banco de dados denominado “padrão” (Figura 31). Geralmente o espectro utilizado como “padrão” é o adquirido em análise de resina testada e validada nos processos de: análise no laboratório de recebimento, processo de produção de painéis e na análise do painel produzido.

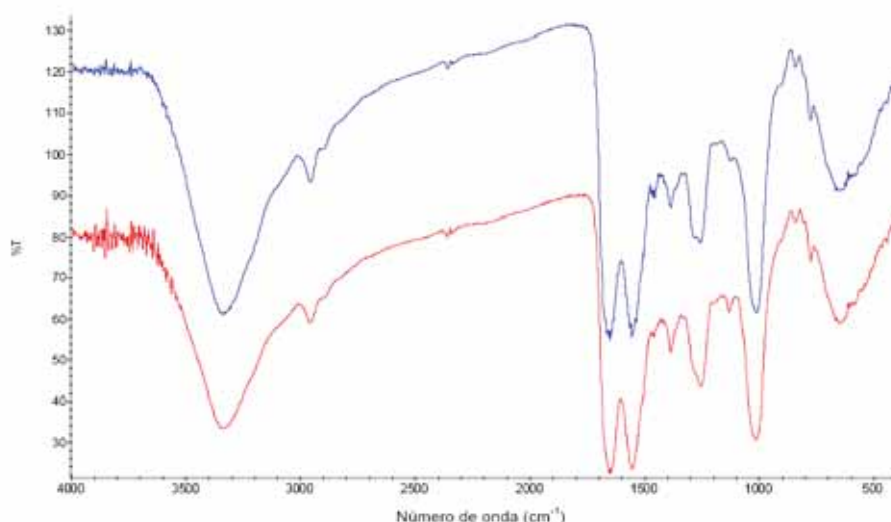


Figura 31 – Exemplo: Espectro por FT-IR de R-UF – Comparativo entre amostra analisada e referência padrão.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

Determinação da Resistência a Tração Perpendicular:

A ABNT descreve este teste como a determinação da resistência que um corpo de prova oferece quando é submetido a uma força de tração aplicada perpendicularmente à sua superfície até a ruptura (Figura 32).

Este teste geralmente é realizado em máquina universal de ensaios ou equipamento específico para este ensaio (Figura 33).

Os resultados deste ensaio são expressos em kgf/cm². Geralmente os resultados obtidos são correlacionados com o poder de adesão e a resistência mecânica da resina após processo de cura.



Figura 32 – Determinação da Resistência a Tração Perpendicular.



Figura 33 – Equipamento utilizado para Determinação da Resistência a Tração Perpendicular.

Determinação do teor de formaldeído (Perforator):

A ABNT descreve este teste como a determinação da quantidade de gás formaldeído extraído de uma amostra e o resultado é expresso em miligramas de formaldeído por 100g de amostra seca. Este teste geralmente é correlacionado com a eficiência da reação de polimerização da R-UF.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

Outro método de expressar os resultados obtidos é segundo uma classificação fornecida pela ABNT, a qual classificada de acordo com sua emissão conforme:

E1 = Baixa liberação de formaldeído: inferior ou igual a 8 mg HOCH/100 g de amostra seca.

E2 = Média liberação de formaldeído: maior que 8 mg HOCH/100 g e inferior ou igual a 30 mg HOCH/100 g de amostra seca.

E3 = Alta liberação de formaldeído: maior que 30 mg HOCH/100 g e inferior a 60 mg HOCH/100 g de amostra seca.

Este método de análise também é nomeado como *Perforator*, devido utilizar como processo de preparação da amostra uma destilação por perforatização (Figura 34).



Figura 34 – Sistema para destilação “Perforator”.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A R-UF, apesar de ser um polímero amplamente utilizado pelas indústrias brasileiras de painéis de madeira reconstituída, ainda apresenta dúvidas com relação à sua composição.

Apesar do desenvolvimento de tecnologia para caracterização da estrutura química de polímeros, é possível verificar que a maioria das empresas do ramo de

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

painéis de madeira reconstituída ainda resume seus controles em resultados baseados em testes físico-químicos básicos para caracterizar a R-UF. Este tipo de avaliação pode ocasionar “pontos cegos” que conseqüentemente não detectariam diferenças existentes entre lotes. Esta falta de controle sobre determinadas características, pode resultar na falta de repetibilidade na composição de seu adesivo, o que pode acarretar perdas de produtividade e de qualidade no produto final.

Considerando a existência de muitas variáveis no decorrer do processo produtivo de obtenção da R-UF, é possível concluir que somente com o desenvolvimento de métodos mais específicos que possam fornecer informações sobre as características químicas desta resina, é que a indústria brasileira de painéis de madeira reconstituída poderá de fato obter resultados positivos no processo e desenvolvimento de produtos de melhor desempenho, inserindo dessa forma o Brasil no contexto mundial.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

IWAKIRI, S; CAPRARA, A. C.; SAKS, D. C. O.; GUI SANTES, F. P.; FRANZONI, J. A.; KRAMBECK, L. B. P.; RIGATTO, P. A.; Produção de painéis de madeira aglomerada de alta densificação com diferentes tipos de resinas. *Revista Ciências Florestais*, Paraná, n.68, p.39-43, 2005.

YOUNGQUIST, J. A.; **Wood-based composites – The panel and building components of the future**. Proceedings. IUFRO, Canada, p.5-2, 1998.

MACEDO, A. R. P.; ROQUE, C. A. L.; **Painéis de Madeira**, 2007, BNDES, Disponível em <<http://www.bndes.gov.br/conhecimento/Bnset/painel.pdf>>. Acesso em: Fevereiro 2009.

BERNARDI, R.; **Dossiê Técnico – Reconstituição de chapas de aglomerado**, 2006, SENAI RS, Disponível em <<http://www.sbirt.ibict.br>>. Acesso em: Abril 2009.

MATTOS, R. L. G.; GONCALVEZ, R. M.; CHAGAS, F.B. **Painéis de madeira no Brasil: Panorama e Perspectivas**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 27, 2008, p. 121-156.

ABIPA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE PAINÉIS DE MADEIRA. Disponível em: <<http://www.abipa.org.br/industrias.php>>. Acesso em: Abril 2009.

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L.; **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.1976. 961p.

KROSCWITZ, J.; **Enciclopédia de polímeros e engenharia**. Nova York: John Willey & Sons, Vol 17. 1975.

IWAKIRI, S; CUNHA, A. B.; ALBUQUERQUE, C. E. C.; GORNI AK, E.; MENDES, L. M.; **Resíduos de serrarias na produção de painéis de madeira aglomerada de eucalipto**. *Revista Ciências Agrárias*, Paraná, v.1, n. 1-2, p. 23-28, 2000.

CAMPOS, C. I. ; LAHR.F. A. R.; **Estudo comparativo dos resultados de ensaio de tração perpendicular para MDF produzido em laboratório com fibras de pinus e de eucalipto utilizando uréia-formaldeído**. *Matéria*, vol. 9, Nº 1 2004. p. 32 – 42.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

ELEOTÉRIO JR., J. R.; **Propriedades físicas de painéis MDF de diferentes densidades e teores de resina.** 121 p. Dissertação de mestrado. Escola Superior de Agricultura “Luís de Queiroz”. Universidade de São Paulo. Piracicaba; São Paulo, 2000.

FAO. Tendencias y perspectivas del sector forestal en América Latina y el

Caribe. Roma, 2006. Estudio FAO Montes: 148

IWAKIRI, S.; **Painéis de madeira reconstituída.** FUPEF. Curitiba, 2005.

MALONEY, T.M.; **Modern particleboard & dry-process fiberboard manufacturing.** Updated edition covers composite wood products. Miller Freeman, San Francisco, 1993.

BRUICE, Y. B.; **Química Orgânica.** São Paulo. Pearson Prentice Hall. 4 Edição. 2006. 547p.

ARDUINI, J.; **Informação para MCC** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por jarduini@gpcquimica.com.br em 14 out. 2009.

ALMEIDA, P. M. M. C.; MAGALHÃES, V. H. S.; **Polímeros.** 2004. 17f. Monografia (Conclusão de Curso) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Fernando Pessoa, Fernando Pessoa.

MARTINEZ, P. D. G.; **Desenvolvimento de Resinas Termofixas Uréicas, Fenólicas e Melamínicas.** 2002. 24f. Dissertação (Estágio supervisionado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CAMPOS, C. I.; **Estudo Comparativo dos Resultados de Ensaio de Tração Perpendicular para MDF Produzido em Laboratório com Fibras de Pinus e de Eucalipto Utilizando Uréia-Formaldeído.** Revista Matéria, v. 9, n. 1, p. 29-40, 2004.

LEITE, A. A. L., et al.; **Padronização da Técnica Utilizada no Preparo de Resina a Base de Uréia-Formaldeído para Aulas Práticas de Química.** Anuário de Produção Acadêmica Docente, v. 2, n. 3, p. 31-40, 2008.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

IWAKIRI, S., et al.; **Produção de Compensados de Pinus Taeda L. e Pinus Oocarpa Schiede com diferentes Formulações de Adesivo Uréia-Formaldeído.** Revista Árvore, v. 26, n. 3, p. 371-375, 2002.

Pesquisa por “**Formol**” disponível em <<http://pt.wikipedia.org/wiki/metanal>>. Acesso em setembro 2009.

Pesquisa por “**Uréia**” disponível em <<http://pt.wikipedia.org/wiki/ureia>>. Acesso em setembro 2009.

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

FISPQ das resinas: **Cascamite PL 5010** (HEXION); **Cascamite MDP 8060** (HEXION); **Cascamite MDP 8093** (HEXION); **Cascamite PB 5071** (HEXION); **Cascamite PB 5010** (HEXION); **RUF Eucatex** (GPC); **Royalfor 100** (ROYALPLAS); **Royalfor 101** (ROYALPLAS); **Royalfor 101** (ROYALPLAS); **Royalfor 102** (ROYALPLAS); **Royalfor 105** (ROYALPLAS); **Royalfor 120** (ROYALPLAS).

ROYALPLAS apresenta informações sobre suas resinas. Disponível em <<http://www.royalplas.com.br>>. Acesso em Setembro 2009.

DYNEA BRASIL apresenta informações sobre suas resinas. Disponível em <<http://www.dynea.com>>. Acesso em Setembro 2009.

HEXION QUÍMICA apresenta informações sobre suas resinas. Disponível em <<http://www.hexion.com>>. Acesso em Setembro 2009.

GPC QUÍMICA apresenta informações sobre suas resinas. Disponível em <<http://www.gpcquimica.com.br>>. Acesso em Setembro 2009.

ATKINS, P.; JONES, L.; **Princípios de Química**, Porto Alegre, Editora Bookman. 2006. 965p.

SHREVE, R. N.; BRINK JR., J. A.; **Indústrias de Processos Químicos**, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan S.A. 1997. 717p.

MCC – Uma revisão sobre a resina Uréia-Formaldeído (R-UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D.; **Análise Instrumental**, Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda. 2000. 606p.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, Rio de Janeiro, Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2000. 460p.

ATKINS, P.; PAULA, J.; **Físico-Química**, Rio de Janeiro, Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2003. 356p.

ABRANS, C. B.; IR Tutor, software interativo. Perkin Elmer. 1993.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas - **NBR 14-810 Chapas de madeira aglomerada**. 2006

MURTA, L.; **Processo de Produção de MDP**. 2009. 78f. Dissertação (Estágio profissionalizante em Engenharia Florestal). Universidade de São Paulo – ESALQ, Piracicaba.