

Recebido: 08-12-2014 Aceito: 08-05-2015

Formaldeído livre em painéis de eucalipto e cana-de-açúcar

Ugo Leandro Belini¹, Juliano Fiorelli², Holmer Savastano Jr², Marta Karina Leite³, Mario Tomazello Filho⁴

¹Universidade Federal de Santa Catarina, Curitibanos – SC, Brasil

²Universidade de São Paulo, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Pirassununga – SP, Brasil.

³Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba – PR, Brasil.

⁴Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba – SP, Brasil.

RESUMO O objetivo do presente trabalho foi avaliar o teor de formaldeído livre em painéis confeccionados com diferentes percentagens de fibras de eucalipto e partículas de bagaço de cana-de-açúcar. Os painéis foram aglutinados com diferentes dosagens de resina uréica (UF), 13%, 14% e 16%, e tiveram o teor de formaldeído determinado pelo método “perforator” e comparado com a literatura especializada. Foi verificado que o aumento da percentagem de bagaço de cana-de-açúcar na matriz fibrosa de eucalipto promoveu redução significativa do teor de formaldeído livre.

Palavras-chave: teor de formol, MDP, MDF

Free formaldehyde in eucalypt and sugarcane panel boards

ABSTRACT The objective of this study was to evaluate the free formaldehyde content in panels made with different percentages of eucalyptus fibers and sugarcane bagasse particles. The panels were bonded with different percentages of urea resin (UF) - 13%, 14% and 16% - and its formaldehyde content were determined by “perforator” method, and compared with the literature. The increase of sugarcane bagasse in the fibrous matrix of eucalyptus caused a significant reduction in the free formaldehyde content.

Keywords: formaldehyde content, MDP, MDF

Introdução

A utilização de matérias-primas alternativas na confecção de painéis implica em caracterização detalhada dos produtos, pois podem haver características limitantes para utilização final. O teor de formaldeído, componente presente na resina ureia formol, encaixa-se nesse contexto e é classificado como agente cancerígeno pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer, IARC (BORGES, 2008).

O emprego de resinas sintéticas foi estratégico para assegurar a implantação e crescimento da indústria de painéis de madeira, sendo que a disponibilidade de resinas líquidas a

base de ureia formaldeído e fenol formaldeído, a partir de 1930, permitiram a confecção de painéis de melhor desempenho em propriedades físicas e mecânicas ampliando sua utilização na construção civil de mobiliário.

Em contexto mundial das indústrias de painéis reconstituídos de madeira, observa-se que a resina termofixa ureia formaldeído é aplicada em mais de 90% dos painéis produzidos, pois agrega características de baixo custo aliado a um ótimo desempenho para a principal aplicação dos produtos, que é de internos à construção (CARNEIRO et al., 2007).

O formaldeído constitui-se parte do polímero adesivo e seus valores, também indicados como teor de formaldeído

livre (“free formaldehyde”) sofrem grande influência da umidade dos painéis (IRLE et al., 2008), que por sua vez é influenciada por vários fatores, incluindo: (i) matérias-primas, (ii) tecnologia de fabricação, (iii) estrutura do painel e (iv) as condições ambientais em que os painéis são armazenados. Além deste, demais variáveis inerentes às matérias-primas e ao processo tecnológico de sua manufatura, incluindo a estrutura e condições de armazenamento do painel, afetam o teor de formaldeído livre.

Em breve histórico, Borges (2008) indica quatro fases quanto à aplicação e teor de formaldeído livre em painéis, sendo que a 1ª fase (década de 70) previa emissão de formaldeído elevada e não controlada, em média de 70 - 80 mg/100g. Já a 2ª fase (década de 80), indicava redução progressiva das emissões de formaldeído para 20 - 40 mg/100g, observando-se na 3ª fase (década de 90) busca por classes de emissão e produtos E1 (< 8 mg/100g). Atualmente, na 4ª fase exige-se uma forte redução das emissões dos painéis, norteadas através de normatizações da California Air Resource Board (CARB) nos Estados Unidos e Japanese Industrial Standards (JIS) no Japão.

Por ser um componente cancerígeno de acordo com a Organização Mundial de Saúde/OMS, inúmeras pesquisas visam a redução do seu teor nos painéis de madeira como a aplicação de outras resinas alternativas indicadas como “formaldehyde free” (BORGES, 2008; MULLEN, 2008). Outra possibilidade seria a incorporação de matérias-primas alternativas, como a incorporação de resíduos agrícolas como cascas e talos, normalmente deixados no campo, que podem reduzir o teor de formol livre (BUYUKSARI et al., 2010).

Neste contexto, o bagaço de cana-de-açúcar pode se tornar interessante face sua importância econômica e disponibilidade, como matéria-prima alternativa na confecção de painéis, em mistura com fibras de *Eucalyptus* spp, matéria-prima florestal que, juntamente com *Pinus* spp,

são as tradicionalmente utilizadas no Brasil para produção de painéis reconstituídos.

Assim, o presente trabalho teve como objetivo a determinação do teor de formaldeído liberado em painéis confeccionados em diferentes matérias-primas fibrosas (fibras de eucalipto e partículas de bagaço de cana-de-açúcar).

Material e Métodos

Obtenção da matéria prima

Amostras de bagaço de cana-de-açúcar foram coletadas no pátio da usina açucareira São Manoel S.A, em São Manuel-SP, sendo secas em estufa à 105°C até atingir 5% de umidade. A secagem foi realizada para evitar o desenvolvimento de microorganismos e, posteriormente, o material foi submetido à classificação morfológica das frações para a confecção dos painéis.

Já as árvores de *Eucalyptus grandis*, de 7 anos e de material genético seminal de pomar de sementes clonal, foram selecionadas de plantações da empresa Duratex S.A., em Botucatu-SP. As toras foram transformadas em cavacos e, em fibras pelo processo termomecânico por atrito de dois discos em alta rotação (BELINI et al., 2012). Os componentes fibrosos da madeira de eucalipto foram coletados para a confecção dos painéis, em fase anterior ao processo de encolagem em linha industrial da empresa Duratex S.A., em Botucatu-SP.

Confecção dos painéis

As fibras de eucalipto e partículas de cana-de-açúcar foram dispostas internamente à encoladeira e procedeu-se a sua mistura adicionando-se resina ureia formol e emulsão de parafina através de bicos com ar comprimido, procedendo-se a mistura para a homogeneização da matriz fibrosa. Posteriormente, a massa de fibras e partículas foi disposta manual-

mente em uma caixa formadora e transportada para um sistema hidráulico de aplicação de pressão, necessária apenas para a retirada do ar interno e atuando como uma pré-prensagem.

Em seguida, o colchão foi disposto em prensa laboratorial marca Siempelkamp (Krefeld, Alemanha) e o ciclo de prensagem utilizado foi: 10 s para pressão de 0 a 100 N/cm², 5 s em 100 N/cm², 20 s para redução até 20 N/cm², 15 s para redução até 10 N/cm², pressão está mantida por 50 s, aumento para 30 N/cm² em 10 s e manutenção por 40 s (nesta etapa, atingindo 100°C no centro do painel), com posterior redução para 0 N/cm² em 5 s, com tempo total de 155 s.

Após a prensagem, amostras dos painéis foram climatizadas a temperatura ambiente e refiladas lateralmente com as dimensões finais de 370 x 370 mm, espessura e densidade no-

minal de 15,0 mm e de 750 kg m⁻³, respectivamente. Os painéis foram confeccionados conforme Belini et al. (2012) com tratamentos indicados na Tabela 1.

A primeira etapa (etapa A), que compreende cinco tratamentos, procurou-se abranger todo o percentual possível (0 – 100%) de inclusão de bagaço de cana-de-açúcar. A segunda etapa (etapa B), permitiu maior refinamento devido faixas menores (5%) de adição do recurso lignocelulósico alternativo, em faixas passíveis de utilização nas condições produtivas atuais e estabelecidas.

Determinação do teor de formaldeído livre nos painéis

Os ensaios para determinação do teor de formaldeído nos painéis foram realizados conforme norma NBR 15316-3 (2006). Dos painéis confeccionados em cada tratamento, foi

Tabela 1. Tratamentos experimentais (etapas A e B) avaliados para a confecção de painéis com fibras de eucalipto e partículas de bagaço de cana-de-açúcar.

Table 1. Experimental treatments (A and B steps) evaluated for the production of panels with eucalyptus fibers and sugarcane bagasse particles.

Etapa	Tratamento (n°)	Fibras de eucalipto		Partículas de bagaço		Resina UF (%)	Parafina (%)
		(%)	(kg/seco)	(%)	(kg/seco)		
A	1	100	3,70	0	0	14	0,8
	2	75	2,78	25	0,93		
	3	50	1,85	50	1,85		
	4	25	0,93	75	2,78		
	5	0	0	100	3,70		
B	1	100	3,70	0	0	13	0,8
	2	100	3,70	0	0	16	
	3	95	3,52	5	0,19	13	
	4	95	3,52	5	0,19	16	
	5	90	3,33	10	0,37	13	
	6	90	3,33	10	0,37	16	
	7	85	3,15	15	0,55	13	
	8	85	3,15	15	0,55	16	
	9	80	2,96	20	0,74	13	
	10	80	2,96	20	0,74	16	
	11	75	2,78	25	0,93	13	
	12	75	2,78	25	0,93	16	

obtida amostragem aleatória de cerca de 1000 g e, a partir desta, coletada aleatoriamente cerca de 100 g de painéis com dimensões de 15 x 25 x 25 mm para determinação do teor de formaldeído livre em cada tratamento através do método perforador. Neste método, o formaldeído é extraído dos corpos de prova através de tolueno em fervura e, então, transferido para água destilada ou deionizada. O conteúdo de formaldeído na solução aquosa é determinado espectrometricamente pelo método da acetilacetona e, devido à complexidade de elementos químicos, vidrarias e pessoal técnico especializado, realizou-se uma determinação por tratamento.

Os dados foram analisados por regressão, não sendo possível comparativo de médias pois não houve repetibilidade de análises em cada tratamento.

Resultados e Discussão

Na primeira e segunda etapas dos experimentos verificou-se a redução do teor de formol livre de 2,4 e 4,6 mg/100g nos painéis de 25 e 75% de partículas de bagaço de cana-de-açúcar, respectivamente, em relação aos painéis com 100% de fibras de eucalipto (Tabela 2). Esse fato está ligado, possivelmente, à liberação de furfural como ácido que reage com o formol presente na resina durante a etapa de prensagem. De acordo com a norma NBR 15316 (2006) todos os painéis foram enquadrados como classe E2 em emissão (8 – 30 mg/100g).

Na produção de painéis destinados ao mercado externo, principalmente Europa e EUA, observa-se produtos na classe E1 em emissão, compreendendo painéis com emissão até 8 mg/100g.

A busca pela redução dos valores de formol livre em painéis remete aos aspectos de saúde pública e da aplicabilidade final dos produtos, visto constantes regulamentações para menores valores de emissão e restrições de valores. Notadamente em países da comunidade europeia e EUA, onde há

tendência de forte redução das emissões dos painéis através de normatizações da California Air Resource Board (CARB), exigindo-se produtos enquadrados como classe E1 em emissão ($< 8/100g$) ou mesmo nichos específicos para produtos “free formaldehyde”, ou livres de formaldeído.

Na linha de produção industrial, o maior valor de formol livre dos painéis está diretamente relacionado com a porcentagem de resina e, segundo Markessini et al. (2010), na manufatura dos painéis a maior exposição ao formaldeído ocorre na preparação da cola, na formação e prensagem do colchão e também no lixamento.

Em painéis MDP com 50% de fragmentos de *Pinus pinea* e 50% de cavacos de *Pinus nigra* e *Fagus orientalis*, aglutinados com 10% de resina UF, a redução significativa da porcentagem de formol livre foi atribuída aos compostos fenólicos residuais presentes nestas espécies (BUYUKSARI et al., 2010). Mais recentemente, com o desenvolvimento de resinas aminoplásticas, pode-se obter baixos teores de formol livre na manufatura dos painéis (MARKESSINI et al., 2010).

Da mesma forma, a mistura da resina ureia formaldeído com difenilmetano diisocianato (UF-PMDI) reduz significativamente o teor de formaldeído livre dos painéis. Na China, obteve-se uma redução de 35-60 mg/100 g para menos de 10 mg/100 g com a aplicação de mistura de resinas (6% UF e 1% PMDI), a 175° C, durante prensagem de painéis aglomerados (WANG et al., 2004).

A Tabela 2 indica que há redução dos valores de formol livre com adição de partículas de bagaço de cana-de-açúcar, porém não foi possível ajustar nenhum modelo de regressão e nenhum foi capaz de expressar esta redução: o melhor modelo apresentado foi o linear, porém não significativo ($R^2 = 0,77$; $Syx = 0,96$; $P = 0,051$).

Nos tratamentos 1 a 6, verifica-se que, com o mesmo percentual de matéria-prima, painéis com 16% de resina apresentaram menor valor de formol livre. Esse efeito pode estar

Tabela 2 – Teor de formol livre (mg/100g) nos painéis de diferentes tratamentos, etapas A e B.**Table 2** – Free formaldehyde (mg/100g) in panels of different treatments, steps A and B.

Etapa	Tratamento	Fibras de eucalipto	Partículas de bagaço	Resina	Teor de formol livre
	(nº)	(%)	(%)	(%)	(mg/100g)
A	1	100	0		22,6
	2	75	25		20,2
	3	50	50	14	20,0
	4	25	75		18,0
	5	0	100		18,9
B	1	100	0	13	21,0
	2	100	0	16	19,0
	3	95	5	13	20,3
	4	95	5	16	18,9
	5	90	10	13	20,4
	6	90	10	16	19,1
	7	85	15	13	18,6
	8	85	15	16	18,3
	9	80	20	13	18,7
	10	80	20	16	18,6
	11	75	25	13	16,9
	12	75	25	16	18,8

relacionado ao aumento da porcentagem de umidade do colchão com a utilização de maior dosagem de resina. Desta forma, na fase de prensagem em laboratório, ocorre um aumento da eficiência de transferência de calor da superfície para o interior do colchão, promovendo a cura ou a consolidação mais rápida da resina.

Como o tempo de prensagem do colchão de fibras com partículas é uniforme, o painel consolidado permanece na prensa, por um período maior, em contato com as placas aquecidas. Desta forma, a temperatura interna dos painéis pode induzir uma maior reação das moléculas de formol com as de ureia e com o maior período de cura, resultando na diminuição do formol livre.

Conclusões

Os resultados verificados no presente trabalho permitem concluir que:

- O aumento do percentual de partículas de bagaço de cana-de-açúcar, associado à matriz fibrosa de eucalipto, promoveu redução no teor de formaldeído livre dos novos painéis obtidos em até 4,6 mg/100g, ou cerca de 21%.

- Todos os painéis foram enquadrados como E2 em emissão (8 – 30 mg/100g), classe está usual no mercado consumidor interno para painéis MDP e MDF.

Agradecimentos

Os autores gostariam de expressar seus sinceros agradecimentos à empresas Duratex S.A e Usina Açucareira São Manoel S.A, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), a Universidade de São Paulo (USP) e Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), ao núcleo BioS-Mat e, em especial, ao Engenheiro José Reinaldo S. Astolpho (*in memoriam*).

Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15316**: painéis de fibra de média densidade. Pt. 3: Métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2006. 48 p.

BELINI, U.L.; TOMAZELLO FO, M.; MENDES, L.M.; LEITE, M.K.; LIMA, P.M.R. Teor de sílica em painéis confeccionados com bagaço de cana-de-açúcar e eucalipto. **Floresta e Ambiente (Floram)**, v. 19, n. 2, p. 250-255, 2012.

BORGES, J.C. **Tecnologia de resinas e painéis de madeira**: passado, presente e futuro. Curitiba: Chimar Hellas S.A., 2008. 37 p.

BUYUKSARI, U.; AYRILMIS, N.; AVCI, E.; KOC, E. Evaluation of the physical, mechanical properties and formaldehyde emission of particleboard manufactured from waste stone pine (*Pinus pinea* L.) cones. **Bioresources Technology**, 101, p. 255 -259, 2010.

CARNEIRO, A.C.O.; VITAL, B.R.; PEREIRA, F.A. Adesivos e sua importância na indústria madeireira. In: OLIVEIRA, J.T.S.; FIEDLER, N.S.; NOGUEIRA, M. (Org.). **Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro II**. Vitória: UFES, 2007, cap. 4, p. 99-128.

ENGSTRÖM, B. Real time determination of formaldehyde emission from particleboards using NIR-Spectroscopy. In: INTERNATIONAL PANEL PRODUCTS SYMPOSIUM, 2008, Espoo. **Proceedings...** Espoo, 2008. p. 18-25.

IRLE, M.; BELLONCLE, C.; GUEZGUEZ, B. Free formaldehyde - Where can I find It ? In: INTERNATIONAL PANEL PRODUCTS SYMPOSIUM, 2008, Espoo. **Proceedings...** Espoo, 2008. p. 31 - 38.

MARKESSINI, C.; ATHANASSIADOU, E.; TSIANTZI, S. Producing panels with formaldehyde emission at wood level. In: EUROPEAN WOOD BASED SYMPOSIUM, 2010, Hannover. **Proceedings...** Hannover, 2010.

MULLEN, J.D. Formaldehyde-free adhesive system provides a cost-competitive, environmentally-friendly alternative for interior wood products market. In: INTERNATIONAL PANEL PRODUCTS SYMPOSIUM, 2008, Espoo. **Proceedings...** Espoo, 2008. p. 117-120.

WANG, W.; ZANG, X.; LU, R. Low formaldehyde emission particleboard bonded by UF-MDI mixture adhesive. **Forest Products Journal**, v. 54, n. 9, p. 36-39, 2004.