

CRISTINA MACHADO EGREJA

PRODUÇÃO DE ADESIVOS FENÓLICOS A PARTIR DE CREOSOTO  
VEGETAL DESMETILADO

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de “Magister Scientiae”.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
MAIO - 2000

CRISTINA MACHADO EGREJA

**PRODUÇÃO DE ADESIVOS FENÓLICOS A PARTIR DE CREOSOTO  
VEGETAL DESMETILADO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de “Magister Scientiae”.

APROVADA: 16 de dezembro de 1999.

.....  
Prof. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa  
(Conselheiro)

.....  
Prof. Benedito Rocha Vital  
(Conselheiro)

.....  
Prof. Ricardo Marius Della Lúcia

.....  
Dra. Ana Márcia M. Ladeira Carvalho

.....  
Prof. Alexandre Santos Pimenta  
(Orientador)

**A DEUS.**

Aos meus pais **Wander e Margarida.**

Às minhas irmãs **Patrícia e Dayse.**

Ao meu marido **Nando.**

## **AGRADECIMENTO**

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de estudos.

Ao professor Alexandre Santos Pimenta, pela orientação.

Aos professores Benedito Rocha Vital, Luiz Cláudio de Almeida Barbosa e Ricardo Marius Della Lúcia e à Dra. Ana Márcia Macêdo Ladeira Carvalho, pelas sugestões e pelos conselhos na elaboração final desta pesquisa.

Ao Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, pelo apoio material para a realização dos experimentos.

Ao Laboratório de Sementes, por intermédio do professor Eduardo Euclides de Lima e Borges, pela total

disponibilidade no empréstimo de material e equipamentos.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa, pela realização das análises de cromatografia gasosa e infravermelho, em especial às pessoas de Ricardo, Márcio, Adilson e Fernando.

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais, pela realização das análises de ressonância magnética nuclear.

À Secretária de Pós-Graduação em Ciência Florestal Rita de Cássia Silva Alves, pela dedicação e pela amizade.

Aos meus amigos do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira, em especial a Vicente, Cássia, Euzimar, Fábio, Cláudia e Antônio, pelo apoio.

Aos funcionários do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira Aristeu, Sr. Hésio e Sr. Maninho, pela constante ajuda.

Aos professores Efraim Lázaro Reis, Maria Eliana Ribeiro de Queiróz e Antônio Augusto Neves, pela amizade e pelo incentivo.

Aos funcionários do Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira Arnaldo e Osvaldo, pela ajuda nos ensaios de cisalhamento da madeira.

Enfim, a todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para a realização deste trabalho.

**BIOGRAFIA**

CRISTINA MACHADO EGREJA,  
filha de Wander Aquino Machado e  
Margarida Fontes Machado, nasceu em  
Rio Pomba, Minas Gerais, em 4 de janeiro  
de 1970.

Em março de 1989, ingressou na  
Universidade Federal de Viçosa (UFV), em  
Viçosa, MG, diplomando-se em  
Engenharia Florestal em janeiro de 1994.

Em março de 1997, iniciou o Curso  
de Mestrado em Ciência Florestal na UFV,  
submetendo-se à defesa de tese em  
dezembro de 1999.

## CONTEÚDO

	Página
LISTA DE QUADROS.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	x
EXTRATO.....	xii
ABSTRACT.....	xiv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	5
2.1. O alcatrão vegetal.....	6
2.2. Adesivos fenólicos.....	11
2.3. Adesivos à base de creosoto vegetal.....	15
2.3.1. Desmetilação dos compostos do creosoto vegetal.....	17
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	18
3.1. Destilação do alcatrão vegetal.....	18
3.2. Desmetilação do creosoto vegetal - Clivagem de éteres.....	18
3.3. Determinações analíticas dos creosotos bruto e desmetilado.....	20
3.3.1. Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de <sup>1</sup> H).....	20
3.3.2. Espectroscopia na região do infravermelho (IV).....	21
3.3.3. Cromatografia gasosa (CG).....	21
3.4. Síntese dos adesivos.....	21
3.4.1. Adesivo pirogalol- formaldeído.....	22
3.4.2. Adesivo fenol-formaldeído (formulação I).....	22
3.4.2.1. Adesivo de baixa massa molar.....	23
3.4.2.2. Adesivo de alta massa molar.....	23
3.4.3. Adesivo fenol-formaldeído (formulação II).....	24
3.4.4. Adesivos à base de creosoto desmetilado.....	24
3.5. Análise dos adesivos sintetizados por calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	25
3.6. Determinação de algumas propriedades dos adesivos sintetizados.....	25
3.7. Produção de lâminas coladas.....	26



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1. Determinações analíticas dos creosotos bruto e desmetilado.....	30
4.2. Análise dos adesivos.....	42
4.2.1. Análise cinética por calorimetria diferencial exploratória.....	42
4.2.2. Produção e avaliação das lâminas coladas.....	50
5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	58

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Classes de compostos encontrados no alcatrão vegetal em razão do processo de carbonização utilizado.....	7
Quadro 2- Quantidade utilizada de creosoto vegetal e HBr (48% m/m) na reação de desmetilação.....	19
Quadro 3- Caracterização de alguns grupamentos funcionais conforme as regiões de absorção no infravermelho.....	32
Quadro 4- Atribuições para os principais picos de RMN de <sup>1</sup> H dos creosotos bruto e desmetilado.....	35
Quadro 5- Composição e proporção dos constituintes do creosoto bruto e do creosoto desmetilado.....	39
Quadro 6- Reatividade dos componentes metoxilados do creosoto de eucalipto.....	41
Quadro 7- Parâmetros cinéticos dos adesivos de creosotos bruto e desmetilado sintetizados em diferentes valores de pH, obtidos pelo método de Ozawa.....	43
Quadro 8- Parâmetros cinéticos dos adesivos-padrão obtidos pelo método de Ozawa.....	44
Quadro 9- Valores de pH, teor de sólidos e tempo de gelificação dos adesivos sintetizados.....	49
Quadro 10- Número de corpos de prova, por adesivo, testados quanto a resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira.....	51
Quadro 11- Resultado da análise de variância e teste F da resistência	

ao cisalhamento das lâminas de pinheiro-brasileiro em condição de seca.....	52
Quadro 12- Resultado da análise de variância e teste F da porcentagem de falha na madeira de pinheiro-brasileiro em condição de seca.....	52
Quadro 13- Comparação das médias de resistência ao cisalhamento, em condição de seca, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.....	53
Quadro 14- Comparação das médias de porcentagem de falha na madeira, em condição de seca, pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.....	53

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Balanço de massa do fracionamento primário do alcatrão vegetal em escala industrial.....	8
Figura 2- Estrutura dos principais compostos presentes no creosoto de eucalipto.....	10
Figura 3- Reação do fenol com o formaldeído, levando à formação de hidroximetilfenóis.....	11
Figura 4- Ligações éter-metilênica (A) e metilênica (B).....	13
Figura 5- Matérias-primas fenólicas passíveis de serem utilizadas na síntese de adesivos fenólicos, evidenciando-se as posições preferenciais para as reações de substituição eletrofílica aromática.....	13
Figura 6- Produção de pirogalol a partir da descarboxilação do ácido gálico.....	14
Figura 7- Reatividade dos compostos do creosoto vegetal com o formaldeído.....	16
Figura 8- Representação do mecanismo de desmetilação do grupamento metoxílico do guaiacol.....	29
Figura 9- Equação da reação de desmetilação do siringol.....	29
Figura 10- Espectro de absorção na região do infravermelho do creosoto bruto (a) e do creosoto desmetilado (b).....	31

Figura 11- Espectros de RMN de $^1\text{H}$ do creosoto bruto (a) e do creosoto desmetilado (b).....	34
Figura 12- Cromatogramas do creosoto bruto (a) e do creosoto desmetilado (b).....	38
Figura 13- Curvas DSC de diferentes adesivos a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ : (a) creosoto desmetilado pH 12,00; (b) creosoto desmetilado pH 12,50; (c) creosoto desmetilado pH 13,00; e (d) creosoto bruto.....	46
Figura 14- Curvas DSC de diferentes adesivos a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ : (a) pirogalol, (b) formulação I do adesivo fenólico e (c) formulação II do adesivo fenólico.....	47
Figura 15- Curvas DSC de diferentes adesivos a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ : (a) adesivo fenólico (formulação II); (b) creosoto desmetilado pH 13,00; e (c) creosoto bruto.....	48

## EXTRATO

EGREJA, Cristina Machado, M. S.,  
Universidade Federal de Viçosa, maio de  
2000. **Produção de adesivos fenólicos a partir de creosoto vegetal  
desmetilado.** Orientador: Alexandre Santos Pimenta. Conselheiros:  
Benedito Rocha Vital e Luiz Cláudio de Almeida Barbosa.

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar adesivos fenólicos para colagem de lâminas de madeira a partir da desmetilação dos compostos do creosoto de *Eucalyptus* spp. A reação de desmetilação foi feita, empregando-se a fração do alcatrão de eucalipto destilada entre 180 e 300°C, a qual reagiu com HBr (48% m/m), sob destilação, até a temperatura de 130°C, a fim de aumentar a reatividade desses compostos nas reações de hidroximetilação, que são as reações típicas com o formaldeído na síntese de adesivos. O creosoto desmetilado foi analisado em comparação com o creosoto bruto, por meio de técnicas como ressonância magnética nuclear (RMN de  $^1\text{H}$ ) e infravermelho (IV), a fim de determinar os grupamentos metoxilados. A eficiência da reação de desmetilação foi também avaliada, analisando-se o creosoto vegetal, antes e depois da reação, por cromatografia gasosa (CG). O espectro no infravermelho indicou pequeno aumento da banda correspondente a OH e redução significativa da banda de C-O de éteres alquílicos e éteres alquil-arílicos. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o creosoto bruto apresentou picos significativos correspondentes aos hidrogênios de grupos metoxílicos. Na mesma região do espectro, o creosoto desmetilado apresentou redução significativa nesses picos. A cromatografia gasosa indicou acentuada diminuição do siringol e de seus análogos na amostra desmetilada. Portanto, as técnicas utilizadas confirmaram a eficiência da reação de desmetilação. Na síntese dos adesivos foi utilizada uma formulação-padrão à base de pirogalol, sendo este substituído pelo

creosoto desmetilado, com variações do pH. Várias formulações de adesivo à base de creosoto desmetilado foram avaliadas por calorimetria diferencial exploratória (DSC) e, pelos parâmetros cinéticos obtidos pelo equipamento, selecionaram-se as formulações que apresentaram menores temperaturas de pico ou cura, maiores valores de entalpia e menores valores de energia de ativação, para a colagem de lâminas de pinheiro-brasileiro. Esses adesivos foram comparados com os adesivos convencionais fenol-formaldeído e com os adesivos sintetizados com creosoto bruto, quanto a resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira, empregando-se a análise de variância e o teste de Tukey a 5% de probabilidade. Os adesivos produzidos com creosoto bruto mostraram-se pouco eficientes na colagem das lâminas. Dentre os adesivos de creosoto desmetilado, a formulação sintetizada com pH 13,00 foi mais eficiente quanto à reatividade, o que foi observado através da análise cinética e do menor tempo de gelificação, e também quanto à resistência ao cisalhamento.

## ABSTRACT

EGREJA, Cristina Machado, M. S., Universidade Federal de Viçosa, May 2000.  
**Production of phenolic adhesives from demethylated vegetable creosote.** Adviser: Alexandre Santos Pimenta. Committee Members: Benedito Rocha Vital and Luiz Cláudio de Almeida Barbosa.

The objective of the present work was to synthesize phenolic adhesives for wood veneers gluing from demethylated eucalyptus creosote compounds. The demethylation reaction was carried out using the eucalyptus tar fraction, distilled between 180 and 300°C, and HBr (48% w/w). The reactional mixture was heated in a distillation apparatus until the temperature had reached 130°C. The creosote demethylation was carried out in order to improve the reactivity of the generated compounds in the hidroxymethylation reactions, that are the typical formaldehyde reactions in adhesive synthesis. Both, the creosote and the demethylated creosote were analyzed by hydrogen nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>HNMR) and infrared spectroscopy (IR), in order to determine the methoxyl groups. The efficiency of demethylation reaction was also evaluated by gas chromatography analysis (GC) of the creosote, before and after the reaction. The infrared spectrum showed small increase in OH band and

significant reduction on C-O band, corresponding to alkyl and alkyl aryl ethers. The <sup>1</sup>HNMR spectrum of creosote showed significant peaks corresponding to hydrogens of methoxyl groups. These methoxyl peaks showed a great reduction in <sup>1</sup>HNMR spectrum of demethylated creosote. Gas chromatography had pointed out an accentuated decrease in peaks of syringol and its analogous compounds in demethylated sample. Thus, the used techniques had confirmed the demethylation reaction efficiency. A standard pyrogallol-formaldehyde



formulation was used in the adhesives synthesis, substituting pyrogallol for demethylated creosote, under a pH range. The several demethylated creosote adhesive formulations were evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) and, through the kinetic parameters, the formulations with lower cure temperature, higher enthalpy values and lower activation energy values, were chosen for Brazilian pine veneers gluing. These adhesives were compared to the conventional phenol-formaldehyde adhesives regarding to shearing resistance and wood failure percentage through variance analysis and Tukey test at 5% of probability. The adhesives produced with creosote were shown not very efficient for veneers gluing. Among the demethylated creosote adhesives, the formulation synthesized in pH 13,00 was shown more efficient regarding to reactivity, observed through the kinetic analysis and the shorter gel time, and also, with relationship to the shearing resistance.