

CRÍSTIAN BACELAR SANTOS

**EFEITO DA VARIAÇÃO DO pH E DA TEMPERATURA DE SÍNTESE NO
DESEMPENHO DE ADESIVOS A BASE DE CREOSOTO VEGETAL
DESMETILADO-FORMALDEÍDO**

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
2001

CRÍSTIAN BACELAR SANTOS

**EFEITO DA VARIAÇÃO DO pH E DA TEMPERATURA DE SÍNTESE NO
DESEMPENHO DE ADESIVOS À BASE DE CREOSOTO VEGETAL
DESMETILADO-FORMALDEÍDO**

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: 27 de junho de 2001.

Prof. Benedito Rocha Vital
(Conselheiro)

Prof. Luiz Cláudio de A. Barbosa
(Conselheiro)

Eng. Ana Márcia M. L. Carvalho

Prof. Fábio Akira Mori

Prof. Alexandre Santos Pimenta
(Orientador)

A Deus, criador e fonte de inspiração.
Aos meus amados pais.

AGRADECIMENTO

À Universidade Federal de Viçosa e à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Ciência Florestal, pela oportunidade de realizar o curso de Mestrado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Professor Alexandre Santos Pimenta, pela orientação, pela confiança e pelo apoio ao meu desenvolvimento profissional.

Aos meus conselheiros Prof. Benedito Rocha Vital e Prof. Luiz Cláudio de Almeida Barbosa, pela ajuda inestimável.

Aos professores e funcionários do Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira.

À professora Silvana, pelo importantíssimo auxílio.

À minha querida Adriana, pelo carinho.

Aos amigos, companheiros de curso e de laboratório: Adalberto, Cassinha, Fernando, Pedro, Rosana e Solange.

Aos amigos e antigos companheiros do “1922”.

Às minhas amigas Fabiana, Julianna, Mariana Zefa e Mariana Hallwass.

A todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

CRÍSTIAN BACELAR SANTOS, filho de José Cosme Emílio Santos e Marilene Bacelar Santos, nasceu em Ilhéus, Bahia, em 25 de Novembro de 1974.

No ano de 1998, graduou-se em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de Viçosa. Nesse mesmo ano iniciou, nessa Universidade, o curso de Mestrado em Ciência Florestal.

Em junho de 2001, submeteu-se aos exames de defesa de tese, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Os subprodutos da carbonização da madeira	3
2.1.1. Alcatrão insolúvel e creosoto	4
2.2. Adesivos fenólicos	5
2.3. Adesivos fenólicos produzidos a partir do creosoto vegetal	7
2.4. Algumas propriedades dos adesivos que afetam a adesão e colagem: viscosidade e teor de sólidos	9
2.5. Análises por cromatografia de camada delgada (CCD) e ressonância magnética nuclear (RMN)	10
2.6. Análise por calorimetria diferencial exploratória	11
3. MATERIAL E MÉTODOS	12
3.1. Destilação do alcatrão	12
3.2. Determinação dos reagentes para desmetilação do creosoto vegetal	12
3.2.1. Reação com ácido clorídrico (HCl)	12
3.2.2. Reação com cloreto de alumínio (AlCl ₃)	13
3.2.3. Reação com clorotrimetilsilano / iodeto de sódio	13
3.2.4. Reação com fluoreto de boro / iodeto de potássio	13
3.2.5. Reação com ácido bromídrico (HBr)	14
3.3. Desmetilação dos compostos presentes no creosoto vegetal, utilizando ácido bromídrico (HBr)	14
3.4. Determinação da eficiência dos reagentes utilizados , por meio de CCD e RMN	14
3.5. Análise por calorimetria diferencial exploratória	15
3.6. Preparação dos adesivos utilizados na colagem	15
3.6.1. Adesivo de fenol-formaldeído	15
3.6.2. Adesivo de creosoto desmetilado–formaldeído	16

3.7. Determinação de algumas propriedades dos adesivos	17
3.7.1. Teor de sólidos	17
3.7.2. Tempo de gelatinização	17
3.7.3. Viscosidade	17
3.8. Colagem das lâminas de madeira	18
3.9. Ensaio de resistência ao cisalhamento por tração e de falha na madeira em condição seca e úmida	18
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1. Avaliação da desmetilação do creosoto vegetal	20
4.2. Avaliação de algumas propriedades dos adesivos utilizados	24
4.2.1. Teor de sólidos	24
4.2.2. Tempo de gelatinização	24
4.2.3. Viscosidade	27
4.3. Análise por calorimetria diferencial exploratória – DSC	27
4.4. Ensaio de resistência ao cisalhamento por tração	30
4.5. Avaliação da falha na madeira	32
5. RESUMO E CONCLUSÕES	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37
APÊNDICES	40

RESUMO

SANTOS, Cristian Bacelar, M. S. Universidade Federal de Viçosa, junho de 2001. **Efeito da variação do pH e da temperatura de síntese no desempenho de adesivos à base de creosoto vegetal desmetilado-formaldeído**. Orientador: Alexandre Santos Pimenta. Conselheiros: Benedito Rocha Vital e Luiz Cláudio de Almeida Barbosa.

Este trabalho tem como objetivo a produção de adesivos para madeira a partir de creosoto desmetilado. Para isto, foram testados diferentes reagentes para a desmetilação, visando aumentar a eficiência da reação. Foram avaliados, também, diferentes métodos de síntese para o adesivo, buscando melhorar suas propriedades para colagem. Foram realizadas quatro diferentes reações de desmetilação, sendo seus produtos avaliados por RMN (ressonância magnética nuclear) ou CCD (cromatografia de camada delgada). Também foram feitos testes de solubilidade, sendo determinadas, visualmente, a viscosidade e a coloração do produto de cada reação. Verificou-se, então, que o reagente mais eficiente foi o ácido bromídrico (HBr). Foram sintetizadas diferentes formulações de adesivos para madeira a partir de creosoto desmetilado e paraformaldeído, variando-se o pH inicial da formulação (12,00, 12,25, 12,50, 12,75, 13,00, 13,25 e 13,50) e a temperatura de síntese (60 e 70°C), para possibilitar a verificação dos melhores pHs e da melhor temperatura para elaboração do adesivo. Foi verificado, por meio da avaliação do *gel time*, que a melhor temperatura de síntese foi 70°C. Foram realizadas, então, análises por DSC (calorimetria diferencial exploratória),

para obtenção dos parâmetros cinéticos e caracterização das formulações adesivas de creosoto desmetilado sintetizadas a 70°C. Os adesivos foram utilizados para colagem, a quente (160°C) e sob pressão (12 kgf/cm²), de lâminas de *Araucaria angustifolia*. Após a colagem, foram realizados os ensaios de resistência mecânica ao cisalhamento por tração, para condição seca e úmida.

ABSTRACT

SANTOS, Cristian Bacelar, M. S. Universidade Federal de Viçosa, June, 2001. **Effect of the variation of pH and synthesis temperature on the performance of thermosetting adhesive formulations based on demethylated wood creosote–formaldehyde.** Adviser: Alexandre Santos Pimenta. Committee Members: Benedito Rocha Vital and Luiz Cláudio de Almeida Barbosa.

This work had as objective the production of adhesives based on demethylated creosote for bonding of wood. Different reagents were tested for demethylation, in order to increase the reaction efficiency. Different synthesis methods were also evaluated for the adhesives to improve their bonding properties. The different products of the demethylation reactions were appraised by NMR (nuclear magnetic resonance) or TLC (thin-layer chromatography). Solubility tests were also carried out; viscosity and coloration of each reaction product were observed. It was verified that the most efficient reagent was hydrobromic acid (HBr). Different adhesive formulations of demethylated wood creosote/formaldehyde were synthesized. The initial pH value and the synthesis temperature were varied in order to obtain the best values for producing the adhesives. Thus, seven pH values (12.00, 12.25, 12.50, 12.75, 13.00, 13.25, and 13.50) and two different

temperatures (60 and 70°C) were applied. It was observed, by gel time evaluation, that the best synthesis temperature was 70°C. The kinetic parameters were obtained through DSC analysis (differential scanning calorimetry) to characterize the demethylated creosote adhesive formulations synthesized at 70°C. The adhesives were used for hot bonding (160°C) and under pressure (12 kgf/cm²) on *Araucaria angustifolia* sheets. After bonding, mechanical resistance tests were carried out under both dry and humid conditions.

1. INTRODUÇÃO

Os adesivos produzidos a partir de resinas sintéticas deram novo impulso à indústria madeireira em todo o mundo. Esses adesivos atuam como material simbiótico na utilização valorizada da madeira. Praticamente todos os produtos sólidos de madeira, com exceção da madeira serrada, consomem algum tipo de adesivo na sua fabricação (NEIVA e HELLMEISTER, 1989). Dentre esses adesivos destacam-se os de origem fenólica, por apresentarem propriedades como alta resistência à umidade, durabilidade e resistência ao ataque de microrganismos, possibilitando, portanto, produtos colados mais duráveis. Contudo, um dos principais fatores que limitam seu uso é o custo, pois as matérias-primas desses adesivos são relativamente caras. Além disso, os fenóis utilizados em tais adesivos são de origem petroquímica, sendo, portanto, não renováveis.

Apesar de serem desejáveis alternativas para substituir a matéria-prima fenólica convencional por fontes renováveis, como por exemplo adesivos naturais, a maioria delas não possui características que se equiparem à versatilidade e à qualidade dos adesivos fenólicos. Existem porém exceções, como os adesivos tânicos de espécies como a acácia negra (*Acacia molissima*), que têm se mostrado adesivos ótimos para madeira.

Segundo as observações de PIMENTA (1991), uma das fontes alternativas potenciais de fenóis simples é o creosoto de eucalipto (destilado do alcatrão vegetal oriundo da pirólise da madeira). Tais compostos, porém, possuem, quando comparados ao fenol, baixa reatividade em reações de hidroximetilação e policondensação gradual, necessárias à boa qualidade da resina. EGREJA (1999) minimizou tal problema desmetilando o creosoto com ácido bromídrico, para que os grupos metoxílicos (OCH_3) ligados à molécula fenólica fossem substituídos por grupos hidroxílicos (OH), o que aumentou a reatividade dos compostos fenólicos com o *p*-formaldeído.

Neste trabalho, outros reagentes como ácido clorídrico, clorotrimetilsilano/iodeto de sódio, cloreto de alumínio e fluoreto de boro/iodeto de potássio também foram testados, sendo sua eficiência aferida em relação ao HBr.

Para isto, foram utilizados os resultados das análises de ressonância magnética nuclear (RMN) ou cromatografia de camada delgada (CCD).

O trabalho teve como objetivos testar novos reagentes para a desmetilação do creosoto vegetal e a produção de adesivos para madeira a partir do creosoto desmetilado. Teve-se também como meta melhorar as seguintes propriedades desse tipo de adesivo: tempo de gel, viscosidade, temperatura de cura, energia de ativação e entalpia. Para tanto, foram utilizados métodos mais adequados de síntese.

Desta forma, foram avaliadas duas temperaturas de síntese em diferentes pHs do creosoto desmetilado.

Tendo como base o tempo de gelatinização, concluiu-se que os melhores adesivos foram fabricados à temperatura de 70 °C.

Assim, os adesivos de menor tempo de gelatinização, bem como um adesivo fenol-formaldeído utilizado como referência, foram analisados por calorimetria diferencial exploratória (DSC), determinando-se os parâmetros cinéticos de cada um. Os adesivos foram posteriormente utilizados para colagem a quente.

Após a colagem, foram executados testes de resistência mecânica ao cisalhamento por tração, sob condição seca e sob condição úmida, obtendo-se valores de resistência mecânica e de falha na madeira. Os valores obtidos para o adesivo fenólico convencional foram utilizados como padrão.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Os subprodutos da carbonização da madeira

Normalmente, em uma carbonização bem conduzida procura-se maximizar o rendimento em carvão. Porém, ao longo desse processo é emitido, na forma de fumaças, material particulado tal como: cinzas, partículas de carvão e fuligem arrastadas do leito de carbonização dentro de microgotículas de alc atrão, gases não condensáveis, compostos principalmente de CO₂, CO, H₂ e CH₄ e gases condensáveis. Quando os gases condensáveis são recuperados, por meio de condensadores, por exemplo, formam o licor pirolenhoso, fluido de aspecto aquoso e coloração marrom-escuro. O licor pirolenhoso apresenta duas frações fisicamente distintas quando decantado: uma fração sobrenadante ou ácido pirolenhoso e outra decantada, formada pelo alcatrão insolúvel (MACIEL, 1989).

Na Figura 1, tem-se o rendimento gravimétrico médio dos produtos da carbonização.

O ácido pirolenhoso é constituído, principalmente, de ácido acético, acetona, metanol, alcatrão solúvel (tipo b), água e outros constituintes minoritários, além de produtos oriundos da degradação térmica da celulose e das hemiceluloses (Martins, 1982, citado por MACIEL, 1989).

O alcatrão insolúvel (tipo a), possui coloração negra, é mais viscoso e é derivado principalmente da lignina. Este apresenta principalmente, em sua composição, compostos fenólicos e, em menor proporção, ácidos orgânicos oxigenados e hidrocarbonetos (ALMEIDA e REZENDE, 1982).

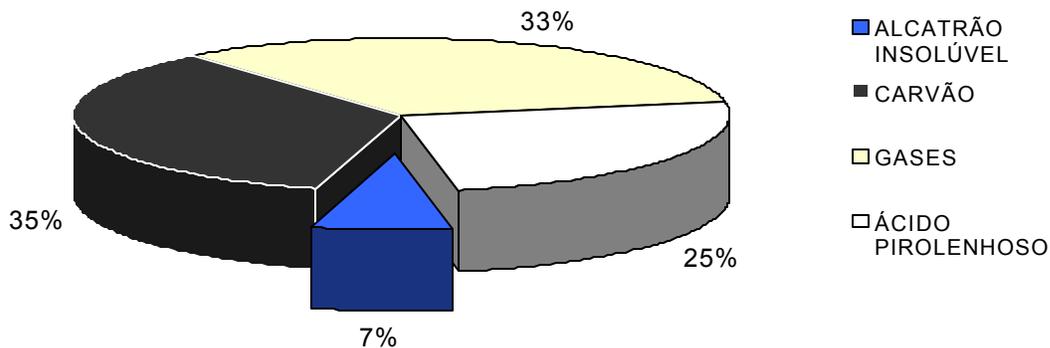


Figura 1. Gráfico ilustrativo do rendimento gravimétrico médio, em relação à madeira seca, dos produtos da carbonização (ALMEIDA e REZENDE, 1982).

2.1.1. Alcatrão insolúvel e creosoto

O alcatrão vegetal possui dezenas de compostos, dentre os quais podem ser citados: tolueno, xilenol, parafinas, fenol, cresol, pirocatequina, siringol, furfural, ácido acético e metanol (WENZL, 1970). No alcatrão insolúvel são encontradas as substâncias poluentes mais nocivas, sendo os hidrocarbonetos aromáticos polianelares os mais perigosos, pois alguns compostos pertencentes a esse grupo são comprovadamente ou potencialmente carcinogênicos (PIMENTA et al., 2000).

Os hidrocarbonetos aromáticos polianelares são compostos que possuem dois ou mais anéis aromáticos com um par de átomos de carbono em comum. Na Figura 2, estão representadas as estruturas de alguns desses compostos.

Segundo Yantorno (1933), citado por PIMENTA (1991), o alcatrão pode ser destilado até 280°C, rendendo 20% de águas ácidas até 130°C, 5% de óleos leves de 130°C até 180°C e 12% de óleos pesados de 180°C até 280°C, restando 61% de piche residual. Essas temperaturas e proporções do destilado estão sujeitas a variações decorrentes do tipo de equipamento utilizado para o fracionamento.

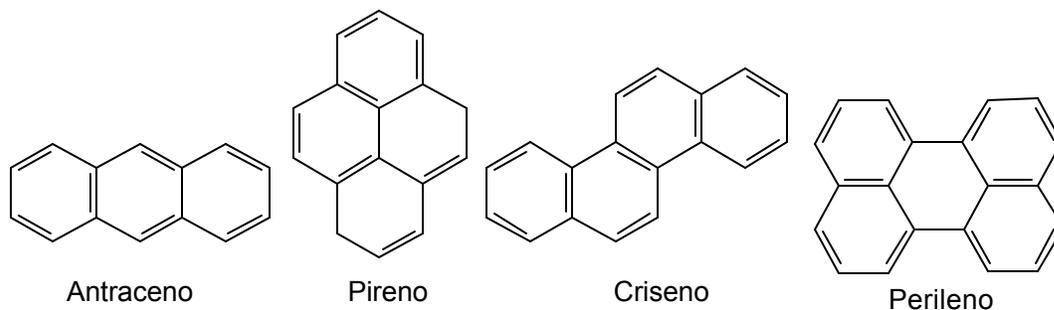


Figura 2. Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos polianelares.

A maior parcela fenólica do alcatrão está presente na fração de óleos leves e pesados, destilada do alcatrão entre 120-130 a 280-300°C. Essa fração é denominada creosoto, possui coloração clara a levemente amarelada e cheiro característico de fumaça, com solubilidade elevada em solventes orgânicos como etanol, acetona e metanol.

PIMENTA (1991), analisando por cromatografia gasosa e espectrometria de massa amostras de creosoto obtidas de alcatrões de laboratório e industriais provenientes da carbonização de *Eucalyptus grandis*, obteve padrões típicos de compostos fenólicos simples. Segundo esse estudo, os creosotos são formados de fenol, *o*-cresol, 2,4-xilenol, guaiacol, creosol, pirocatecol, 2,6-dimetoxifenol e homólogos superiores desses compostos.

2.2. Adesivos fenólicos

MOSLEMI (1974) afirma que os adesivos de fenol-formaldeído são o segundo grupo mais largamente utilizado na produção de chapas de partículas e compensados. Os adesivos fenólicos são duráveis, exibindo resistência ao desarranjo tanto em água fria quanto quente, não são atacados por ácidos ou álcalis fracos e são resistentes aos solventes orgânicos comuns. Esses adesivos também mostram boa resistência a altas temperaturas.

De acordo com SKEIST (1980), as formulações mais comuns para resinas fenólicas são os chamados resóis e as novolacas. As novolacas são obtidas por

meio de catálise ácida (pH menor que 4), com deficiência de formaldeído. Essa resina, sem o agente de endurecimento, é incapaz de condensar com outras moléculas de novolacas mesmo que sejam aquecidas. Para completar a resinificação, posteriormente é adicionado formaldeído, para completar as ligações cruzadas entres as moléculas de novolacas da resina.

Os resóis são os adesivos fenólicos mais utilizados industrialmente. Tais adesivos são sintetizados sob catálise básica e relação molar formaldeído/fenol maior que um. Quando esse adesivo é aquecido, processa-se a reação de condensação das moléculas de resol, formando moléculas longas, e, posteriormente, realiza-se a cura do mesmo, sem necessidade de adição de um agente de endurecimento (PIZZI, 1983).

Na Figura 3, PIZZI e MITTAL (1994) demonstram o mecanismo de ativação do anel fenólico em meio básico. Neste caso, o fenol, por ionização, aumenta sua força nucleofílica, sem afetar a atividade do aldeído. O ataque inicial acontece nas posições 2, 4 ou 6 do fenol, formando quinonas. Essas quinonas reagem com outro fenol, com álcool fenólico ou outras quinonas, dando origem ao dímero do resol e a uma molécula de água (Figura 4).

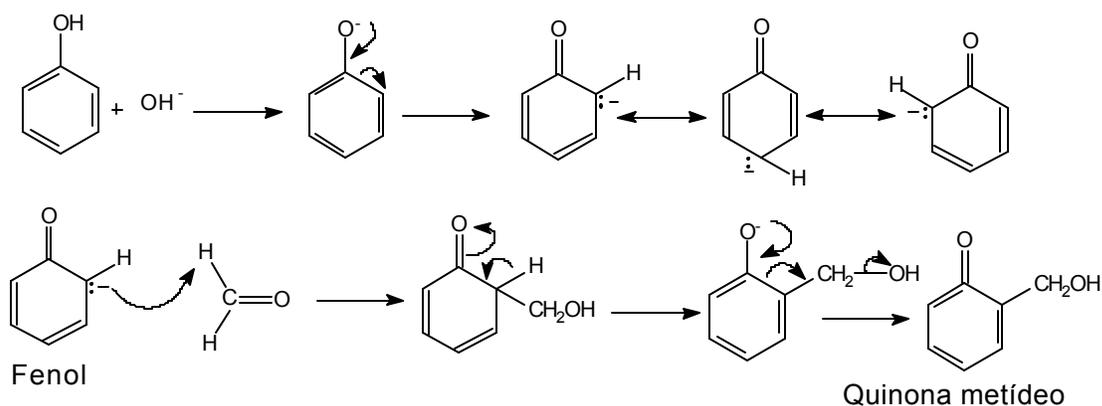


Figura 3. Mecanismo de reação de formação da quinona na catálise básica (PIZZI e MITTAL, 1994).

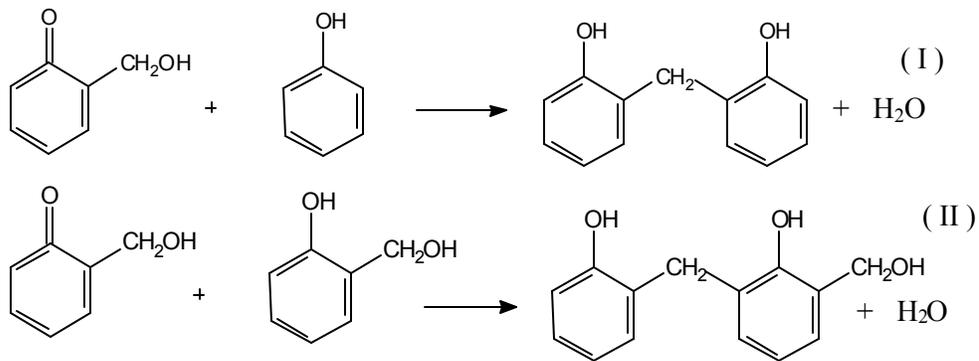


Figura 4. Formação de dímeros de resóis pela reação de quinona metídeos com uma molécula fenólica (I) ou com um álcool fenólico (II) (PIZZI e MITTAL, 1994).

O segundo estágio da reação envolve grupos metilol com outros grupos fenol ou metilolfenol disponíveis, conduzindo inicialmente à formação de polímeros lineares e, depois da cura, a estruturas altamente ramificadas.

Segundo LAMBUTH (1989), apesar da grande versatilidade e das características que tornam o adesivo fenólico ideal para certas aplicações como fabricação de chapas de partículas resistentes à água, a procura por alternativas é desejável, devido a fatores já citados anteriormente.

2.3. Adesivos fenólicos produzidos a partir do creosoto vegetal

Uma das alternativas de obtenção de matérias-primas de fontes renováveis para a produção de adesivos para madeira é o creosoto vegetal, destilado a partir do alcatrão insolúvel do tipo a, rico em compostos fenólicos de baixo peso molecular (PIMENTA, 1991).

MACIEL (1989) relata que, apesar de não ter obtido adesivos fenólicos a partir do alcatrão satisfatórios, no que diz respeito à resistência da linha de cola e aos esforços de cisalhamento segundo a norma da *American Society for Testing and Materials*, é possível o aproveitamento da fração fenólica do alcatrão vegetal para a produção de adesivos à base de fenol-formaldeído. Entretanto, faz-se necessário desenvolver e aperfeiçoar novas técnicas para seu isolamento, bem

como testar novas formulações e métodos de preparo que proporcionem uma melhor qualidade do adesivo produzido.

O creosoto de eucalipto é composto de: fenol; *o*-cresol; 2,4-xilenol; guaiacol e seus homólogos *para*-substituídos com grupos metil, etil e propil; 2,6-dimetoxifenol e seus homólogos *para*-substituídos com grupos metil, etil e propil. Tais compostos, em sua maioria, são fenóis com grau de funcionalidade inferior ao do fenol, e portanto incapazes de formar retículos poliméricos tridimensionais (PIMENTA, 1991). Apenas uma pequena fração do creosoto correspondente ao fenol é capaz de formar estruturas tridimensionais, visto que os demais componentes são difuncionais, formando apenas cadeias lineares, ou então monofuncionais, não formando cadeias, ou, ainda, componentes que possuem as três posições reativas substituídas, como é o caso dos derivados *para*-substituídos do 2,6-dimetoxi-fenol, que permanecem inertes às reações de hidroximetilação e policondensação gradual. A baixa quantidade de ligações cruzadas provavelmente explica a qualidade inferior dos adesivos produzidos a partir do creosoto bruto (PIMENTA, 1995).

EGREJA (1999) conseguiu bons resultados com a produção de adesivos fenólicos a partir do creosoto desmetilado. Assim, os compostos, antes pouco reativos, por meio da desmetilação com ácido bromídrico tornaram-se mais reativos pela clivagem do grupo metóxi (OCH₃) no anel fenólico de alguns constituintes do creosoto, nos quais ocorre a substituição dos grupamentos metílicos (CH₃) por hidroxílicos (OH), conforme ilustrado na Figura 5.

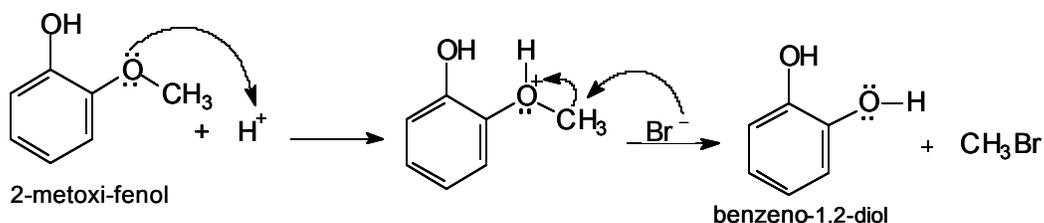


Figura 5. Mecanismo de desmetilação do 2-metoxifenol pelo ácido bromídrico, formando benzeno-1,2-diol e brometo de metila (EGREJA, 1999).

Desta forma, a molécula fenólica assim configurada ficaria mais exposta às reações com o formaldeído, proporcionando reações de condensação e polimerização de forma mais eficiente. A reação de desmetilação é baseada na clivagem de éteres, que reagem com o ácido bromídrico. BHATT e KULKARNI (1983) comentam que a clivagem de éteres é uma reação bastante versátil na síntese de compostos orgânicos. A conversão de álcoois ou fenóis para éteres e suas clivagens subseqüentes constitui importante método de preparação de grupos hidroxílicos.

2.4. Algumas propriedades dos adesivos que afetam a adesão e colagem: viscosidade e teor de sólidos

A adesão ou colagem pode ser entendida como um fenômeno que provê um mecanismo de transferência de tensões entre dois sólidos por meio de processos moleculares. Essencialmente, um adesivo precisa aderir a superfície de um sólido e possuir força de coesão adequada (SOBRAL FILHO, 1982).

Não existe uma explicação única para o fenômeno da adesão, mas sim várias teorias, cada uma explicando, em parte, os mecanismos pelo qual esse fenômeno acontece.

Segundo SOBRAL FILHO (1982), as principais teorias da adesão podem ser classificadas, de uma forma geral, em: teoria mecânica, que se aplica basicamente a materiais porosos; teoria da difusão de polímeros, que tem importância somente para adesão entre partes de um mesmo material; e teoria da adesão química, que envolve forças secundárias intermoleculares.

De acordo com MARRA (1992), independentemente das teorias envolvidas durante o processo de formação da colagem, o adesivo deverá possuir as seguintes funções de movimento e mobilidade: fluidez, que se refere ao escoamento da massa líquida no plano da superfície do substrato; transferência, movimento pelo qual o adesivo transfere-se para as duas faces dos substratos colados; penetração, quando o adesivo movimenta-se a fim de penetrar a estrutura porosa do substrato; umedecimento, quando o adesivo recobre estrutura submicroscópica do substrato, adquirindo maior proximidade e contato em nível molecular. Outro movimento do adesivo é a mudança de estado físico, incluindo

migração ou evaporação do solvente, orientação molecular, polimerização e ligações cruzadas (*cross-linking*).

Portanto, um adesivo adequado deve possuir viscosidade tal que permita boa espalhabilidade e penetração ao substrato e, ao mesmo tempo, a formação de uma linha de cola adequada. Desta forma, altas viscosidades não permitem boa movimentação do adesivo e aderência ao substrato. Já um adesivo de baixa viscosidade penetra excessivamente na madeira, proporcionando uma linha de cola delgada e frágil (KOLLMANN et al., 1975).

A viscosidade ideal para cada adesivo depende do tipo de produto a ser colado e do processo de colagem utilizado. Para colagem de compensados e laminados de madeira com adesivos de fenol-formaldeído, por exemplo, recomendam-se valores em torno de 600 a 800 cP, a 25°C (PIZZI e MITTAL, 1994).

O teor de sólidos é quantificado pela medida da massa de material sólido, após evaporação dos voláteis, em relação à massa inicial de adesivo, o que é geralmente expresso em percentagem. Esse valor dá uma idéia da quantidade de material sólido restante, após a secagem e o endurecimento do adesivo, sobre a superfície do substrato colado.

Para o mesmo adesivo, maiores valores de teor de sólidos resultariam, também, em maior viscosidade. Teores muito baixos de sólidos proporcionariam camadas extremamente delgadas de adesivo; entretanto, teores muito altos dificultariam a movimentação do adesivo na madeira, ocasionando linhas de cola frágeis. Usualmente, para os adesivos fenólicos comerciais utilizados em compensados, o teor de sólidos encontra-se em torno de 50% (PIZZI, 1983).

2.5. Análises por cromatografia de camada delgada (CCD) e ressonância magnética nuclear (RMN)

A CCD é a mais simples e mais econômica das técnicas cromatográficas, quando se pretende separação rápida e identificação visual. Ela tem demonstrado ser de extraordinário valor na análise de substâncias orgânicas e inorgânicas, bem como no acompanhamento de reações em sínteses e de processos de purificação. Esta técnica consiste na separação dos componentes de uma mistura

por meio da migração diferencial sobre uma camada de adsorvente, retido sobre uma superfície plana (COLLINS et al., 1997).

A RMN é um método físico de determinação estrutural no qual é possível medir a absorção de energia pelos hidrogênios (^1H) e/ou carbonos (^{13}C) quando submetidos a um campo magnético forte. O instrumento amplifica e registra essa absorção de energia pelos prótons como um sinal característico para cada tipo de próton, como um pico ou uma série de picos.

2.6. Análise por calorimetria diferencial exploratória

A técnica denominada calorimetria diferencial exploratória (DSC, *differential scanning calorimetry*) tem sido extensivamente utilizada na determinação de parâmetros cinéticos de reações de diversos tipos, em experimentos isotérmicos ou dinâmicos. A DSC é uma técnica na qual as propriedades físicas específicas de um material são medidas como função da temperatura. Esta técnica inclui a determinação das mudanças que possam ocorrer, as medidas da energia absorvida ou cedida durante a fase de transição ou reação química e as taxas de mudanças físicas resultantes das variações de temperatura (PIZZI e MITTAL, 1994).

Os parâmetros das análises de entalpia das reações de várias formulações adesivas são analisadas por *softwares* contendo os métodos de Borschardt-Daniels, Ozawa ou outros equivalentes. Esses métodos descrevem a influência do tempo e da temperatura na reatividade, e o programa calcula a energia de ativação, a temperatura de cura, etc. (DUSWALT, 1974).

As análises térmicas não só têm fornecido contribuições importantes na caracterização dos adesivos como também para diversos outros tipos de polímeros e materiais. ANDRÉS et al. (1998), por exemplo, descrevem a utilização da DSC para caracterização dos efeitos térmicos em biomateriais oftalmológicos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Destilação do alcatrão

O alcatrão da Mannesmann Florestal S.A., obtido a partir da carbonização de *Eucalyptus* sp., foi destilado entre 180 e 300°C, em um balão bitubulado de fundo chato de 2,0 litros, para extração do creosoto vegetal. A parte correspondente às águas ácidas, que é obtida em temperatura até 180°C, foi descartada, assim como o piche residual.

3.2. Determinação dos reagentes para desmetilação do creosoto vegetal

A desmetilação, no caso dos compostos fenólicos presentes no creosoto, compreende à clivagem de suas ligações éter-metilênicas. Para isto, foram testados alguns dos reagentes sugeridos por BHATT e KULKARNI (1983). A ligação éter é bastante estável perante agentes redutores e oxidantes, assim como em presença de bases. Esses mesmos autores comentam que muitos reagentes são capazes de clivar éteres; entretanto, somente alguns têm apresentado bons resultados ou já foram sistematicamente estudados.

3.2.1. Reação com ácido clorídrico (HCl)

Para a desmetilação com HCl, foram utilizadas duas proporções e dois tempos diferentes de reação. Os reagentes foram pesados e misturados em um balão de fundo redondo. A mistura reacional foi aquecida em banho de óleo e mantida sob agitação magnética em refluxo.

Na primeira tentativa, foram misturados 1,05 g de creosoto, 4,00 mL de ácido clorídrico (38%) e 10,00 mL de ácido acético glacial. A mistura reacional foi

aquecida a 130°C e mantida sob agitação magnética e refluxo por 3 horas. Para a segunda tentativa, foram misturados 8,00 mL de HCl e 5,00 mL de CH₃COOH, que foram mantidos sob agitação magnética durante 6 horas, em refluxo.

Após cada reação, a água e os ácidos presentes foram retirados por destilação, a uma temperatura entre 90 e 160°C.

3.2.2. Reação com cloreto de alumínio (AlCl₃)

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 1,50 g de creosoto, 6,50 mL de benzeno e 2,00 g de AlCl₃. A mistura reacional foi aquecida em banho de óleo, e mantida sob agitação magnética e refluxo por 8 horas. Após esse período, elaborou-se a reação adicionando-se água destilada e ácido clorídrico à mistura reacional, extraíndo-se a fase orgânica com diclorometano. Foram feitas duas repetições desse procedimento.

3.2.3. Reação com clorotrimetilsilano/iodeto de sódio

Em um balão bitubulado de 50 mL, foram adicionados 0,34 g de creosoto, 0,30 g de iodeto de sódio seco e, sob atmosfera de nitrogênio e agitação magnética, foram adicionados 5,00 mL de acetonitrila seca e 0,50 mL de clorotrimetilsilano. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética e refluxo por 10 horas. Após esse período, elaborou-se a reação adicionando-se 10 mL de água destilada, extraíndo-se o produto reacional com diclorometano. Em seguida, para remover o iodo, a fase orgânica foi lavada com tiosulfato de sódio, seca com sulfato de sódio e filtrada, sendo retirado o solvente sob pressão reduzida.

3.2.4. Reação com trifluoreto de boro/iodeto de potássio

Em um balão bitubulado de 50 mL, foram adicionados 0,63 g de creosoto, 1,25 g de iodeto de potássio seco e, sob atmosfera de nitrogênio e agitação magnética, foram adicionados 10,00 mL de clorofórmio seco e 1,80 mL de trifluoreto de boro (BF₃). A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética e

refluxo por 9 horas. Após esse período, elaborou-se a reação adicionando-se 15,00 mL de água destilada, extraindo-se o produto reacional com diclorometano. A fase orgânica foi lavada com tiosulfato de sódio, para remover o iodo, sendo retirado o solvente sob pressão reduzida.

3.2.5. Reação com ácido bromídrico (HBr)

Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 1,54 g de creosoto e 1,69 g de ácido bromídrico aquoso 48%, após o que foi feita a montagem do sistema para destilação. Sob agitação magnética, a mistura reacional foi aquecida em banho de óleo até atingir a temperatura de 130°C, ponto em que foi considerada completada a reação.

3.3. Desmetilação dos compostos presentes no creosoto vegetal, utilizando ácido bromídrico (HBr)

Para a produção de creosoto desmetilado destinado à síntese dos adesivos creosoto desmetilado-formaldeído, utilizou-se a reação com ácido bromídrico descrita por EGREJA (1999).

Procedeu-se da seguinte forma: em um balão de fundo chato de 500 mL, foram misturados 154 g de creosoto e 113,3 mL de HBr 48%, após o que foi montado um sistema para destilação. A mistura foi aquecida, sob agitação magnética, até atingir a temperatura de 130°C, resfriando-se então o produto até a temperatura ambiente. O creosoto desmetilado foi acondicionado sob refrigeração a uma temperatura aproximada de 3°C, para posterior utilização.

3.4. Determinação da eficiência dos reagentes utilizados, por meio de CCD e RMN

As análises de ressonância magnética nuclear (RMN) e cromatografia em camada delgada (CCD) foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa. Essas análises tiveram como objetivo a determinação da eficiência, para os diferentes produtos testados, nas reações de desmetilação do creosoto, servindo, assim, de parâmetro para a escolha dos melhores reagentes.

Para a cromatografia em camada delgada (CCD) analítica, foram utilizadas placas de sílica gel com 0,25 mm de espessura, empregando-se como indicador de fluorescência G/UV 254($\lambda = 254$ nm). Para a fase móvel (solvente), foram utilizados éter dietílico e hexano, na proporção 1:1. Como revelador, foi utilizada solução alcoólica de ácido fosfomolibídico (12 g de fórmula/250 mL de etanol).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (H^1 RMN), para os creosotos bruto e desmetilado, foram obtidos em espectômetro de 300 MHz, modelo Mercury 300, utilizando-se como solvente o clorofórmio deuterado.

3.5. Análise por calorimetria diferencial exploratória

Para a análise por calorimetria diferencial exploratória, foi utilizado o equipamento Shimadzu TA 50, pertencente ao Laboratório de Painéis e Energia da Madeira da UFV. As amostras, pesando em torno de 8,0 mg, foram colocadas em cápsulas de aço inoxidável e lacradas em uma prensa hidráulica, utilizando-se uma força de 2,0 toneladas por quinze segundos. Essas cápsulas foram submetidas a varredura, a partir da temperatura ambiente até 250°C. Para cada amostra de adesivo, foram utilizadas três taxas de aquecimento: 5, 10 e 15°C/min. Os parâmetros cinéticos avaliados foram: energia de ativação, entalpia, temperatura de cura do adesivo e ordem de reação, obtidos por meio de um *software* contendo o método de Ozawa.

3.6. Preparação dos adesivos utilizados na colagem

3.6.1. Adesivo de fenol-formaldeído

O adesivo de fenol-formaldeído usado na colagem foi sintetizado a partir do procedimento descrito por MORI (1997). Em um balão de 500 mL de fundo chato, foram misturados 100,3 g de formaldeído, 48,45 g de fenol e 10,31 g de NaOH 50% (m/m). Essa mistura foi mantida sob refluxo por 17 minutos. A seguir, abaixou-se a temperatura para 85°C, mantida até o final do processo, e adicionou-se a segunda carga de NaOH 50% (4,8 g). Após 35 minutos, foi aplicada a terceira carga de NaOH 50% (4,8 g). A quarta carga de NaOH (4,8 g)

foi adicionada aos 60 minutos. Os reagentes foram então mantidos por mais uma hora e, por fim, o adesivo foi resfriado até a temperatura ambiente, momento em que o adesivo é considerado pronto.

3.6.2. Adesivo de creosoto desmetilado–formaldeído

Foram sintetizados adesivos de creosoto desmetilado–formaldeído, adaptando-se o procedimento descrito por GARRO-GALVEZ e RIEDL (1997) para a síntese de adesivo de pirogalol-paraformaldeído.

Foi utilizada a proporção molar de creosoto desmetilado/formaldeído 1:1,8 a sete diferentes pHs (12,00, 12,25, 12,50, 12,75, 13,00, 13,25 e 13,50) e duas temperaturas distintas (60 e 70°C). Os cálculos da relação molar do adesivo basearam-se na consideração de que esse creosoto desmetilado seria formado apenas por moléculas de pirogalol, ou seja, possuindo peso molecular igual a 154.

Inicialmente misturou-se, em um béquer de 250 mL, sob agitação magnética, 70 g de creosoto desmetilado e 35 mL de água. Em seguida, adicionou-se, progressivamente, hidróxido de sódio (NaOH) 50% m/m para correção do pH. Esse procedimento foi feito em banho de gelo, para manter a temperatura a 25°C, de modo que as leituras de pH não sofressem influências pelo aumento da temperatura, durante a adição de NaOH.

Após a correção do pH, foram adicionados 29,75 g de paraformaldeído, sendo a solução transferida para um balão de 300 mL. A mistura foi então aquecida, sob agitação magnética, até a temperatura de 60 ou 70°C (dependendo do tratamento a ser testado), durante 10 minutos. Após esse intervalo, o adesivo foi resfriado à temperatura ambiente, para então ser utilizado.

3.7. Determinação de algumas propriedades dos adesivos

3.7.1. Teor de sólidos

A determinação do teor de sólidos foi adaptada da norma ASTM-D-1518-60 (1994). Foram pesados aproximadamente dois gramas de adesivo, que foi adicionado a uma placa de petri, com areia, previamente seca em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$. A placa de petri e a mistura adesivo e areia foram colocadas em estufa por 24 horas e, posteriormente, pesadas. Para cada adesivo, foram feitas duas repetições. O teor de sólidos foi calculado da seguinte forma:

$$T_s = \left[\frac{P_{ic} - P_{fc}}{P_a} \right] \times 100$$

em que:

T_s = teor de sólidos em percentagem;

P_a = peso do adesivo;

P_{ic} = peso inicial do conjunto: adesivo, areia e placa de petri.

P_{fc} = peso final do conjunto (após estufa).

3.7.2. Tempo de gelatinização

Aproximadamente 1,0 g de adesivo foi colocado em um tubo de ensaio de 15,0 X 2,0 cm, que foi mergulhado em um banho de glicerina a 120°C . A agitação dentro do tubo de ensaio foi feita manualmente, com um bastão de cobre. O tempo de gelatinização, para cada amostra de adesivo, foi contado a partir da imersão no banho de glicerina até o endurecimento parcial do adesivo, verificado quando este ofereceu maior resistência ao giro do bastão de cobre. Para cada adesivo foram realizadas oito repetições.

3.7.3. Viscosidade

A viscosidade do adesivo foi medida a 25°C , utilizando-se um viscosímetro Thomas Stormer. Foram feitas três repetições, utilizando-se 100 mL de adesivo. O viscosímetro citado permite a medição da viscosidade de fluidos com até no máximo 4000 cP. Nesse tipo de aparelho, um rotor, impulsionado por

um pêndulo de massa igual a 161 g, gira imerso no líquido do qual se deseja medir a viscosidade.

Para medir a viscosidade, considerou-se o tempo, em segundos, gasto pelo rotor para dar cem voltas sobre seu próprio eixo. Esse tempo é diretamente proporcional à viscosidade do adesivo, ou seja, quanto maior a viscosidade, maior o tempo gasto.

Pela comparação com a curva de calibração do aparelho, feita com líquidos de viscosidade conhecida, estimou-se, por meio de uma equação de regressão, a viscosidade dos adesivos.

3.8. Colagem das lâminas de madeira

Lâminas de pinheiro brasileiro (*Araucaria angustifolia*), medindo 0,8 X 40,0 X 12,0 cm, foram secas em estufa a 45°C, até atingir umidade entre 8 e 9%. Em seguida, essas lâminas foram cortadas nas seguintes dimensões: 0,6 cm de espessura, 38,0 cm de comprimento e 10,0 cm de largura.

Antes da aplicação, foram misturados ao adesivo 5% p/p de farinha de trigo, que foi utilizada como extensor. Foram aplicados 300 g /m² de adesivo (com extensor) em dupla face, de maneira uniforme. As lâminas foram coladas à temperatura de 160°C, sob pressão de 12,0 kgf/cm², durante oito minutos.

Foram coladas oito lâminas por tratamento, considerando-se cada lâmina uma repetição.

3.9. Ensaio de resistência ao cisalhamento por tração e de falha na madeira em condição seca e úmida

Após o acondicionamento das lâminas coladas, por 14 dias, sob umidade e temperatura ambiente, elas foram cortadas em corpos-de-prova, segundo a norma ASTM D 2339-70 (1994). Cada lâmina proporcionou 12 corpos-de-prova de uma polegada de largura por três polegadas de comprimento.

Para os testes de resistência e avaliação da falha na madeira em condição seca, foram utilizados 2/3 dos corpos-de-prova cortados, ou seja, oito corpos-de-prova por repetição, totalizando 64 corpos-de-prova por tratamento.

Na avaliação de resistência da linha de cola ao cisalhamento por tração e de percentagem de falha na madeira após umedecimento, seguiu-se o procedimento descrito por MARRA (1992). Assim, foram selecionados cerca de 1/3 dos corpos-de-prova para cada repetição, isto é, quatro por repetição, totalizando, portanto, 32 corpos-de-prova por tratamento. Esses corpos-de-prova foram adicionados a uma autoclave e submersos em água a 45°C. Por meio de um compressor, foi mantida a pressão do ar, dentro da autoclave, em 0,52 kgf/cm². Essas condições foram mantidas durante 4 horas. Após o umedecimento, os corpos-de-prova foram transferidos para a estufa, onde foram acondicionados a 65°C, durante 15 horas. Depois desses procedimentos, foram executados os testes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação da desmetilação do creosoto vegetal

Para verificação da eficiência das reações de desmetilação testadas, foram utilizadas as análises de CCD e RMN.

De forma geral, segundo EGREJA (1999), verificou-se que o creosoto, quando desmetilado, apresenta, visualmente, características bem diferentes do creosoto bruto no que diz respeito a viscosidade, coloração e solubilidade em diclorometano. O creosoto desmetilado apresenta coloração violácea, baixa solubilidade em diclorometano e maior viscosidade, quando comparado ao creosoto bruto. Já o creosoto que não reage apresenta coloração marrom e alta solubilidade em diclorometano, de maneira semelhante ao produto original.

O produto reacional obtido com a utilização do AlCl_3 apresentou coloração marrom e solubilidade adequada em diclorometano. Além desses fatos, pôde-se verificar, pela cromatografia em camada delgada, que o produto reacional não apresentou diferença do material de partida, induzindo à conclusão de que não houve desmetilação ou esta teve rendimento baixo.

A eficiência da clivagem, quando se utiliza cloreto de alumínio, é bastante dependente da proporção entre os reagentes. Empregando-se relações molares éter/ AlCl_3 maiores que um, o AlCl_3 apresenta baixa eficiência. Há também grande influência da temperatura, pois os compostos somente são clivados quando a reação é realizada a temperaturas adequadas (BHATT e KULKARNI, 1983).

O produto resultante da reação com clorotrimetilsilano/iodeto de sódio mostrou-se igual ao material de partida, no aspecto físico e pela cromatografia em camada delgada. Apesar do resultado encontrado neste trabalho, BHATT e KULKARNI (1983) comentam que esse tipo de reação apresenta bons

rendimentos. Porém, observando-se os dados apresentados por esses autores, verifica-se que os tempos aplicados nas reações de clivagem, para a maioria dos éteres citados, ficaram entre 16 e 48 horas. No caso deste trabalho, o tempo de reação pode ter sido um dos fatores determinantes para que as reações esperadas não acontecessem com eficiência.

Por meio da cromatografia de camada delgada, observou-se que o trifluoreto de boro/iodeto de potássio não proporcionou clivagem, ou então apresentou baixo rendimento nessa reação. Segundo BHATT e KULKARNI (1983), não têm sido relatados muitos exemplos de clivagem de éteres por meio do BF_3 . Dentre os aletos de boro mais utilizados, o BF_3 é o reagente que apresenta menor força reacional, na seguinte ordem: $\text{BI}_3 > \text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$.

O produto resultante da reação com HBr mostrou-se altamente viscoso, de coloração violeta, pouco solúvel em diclorometano e muito solúvel em etanol. As amostras de creosoto bruto e creosoto desmetilado foram analisadas por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H). Os resultados dessas análises são mostrados nas Figuras 6 e 7.

No espectro de RMN ^1H do creosoto bruto (Figura 4), os sinais em torno de $\delta 1,2$ e $\delta 2,2$ ppm foram atribuídos aos hidrogênios dos grupos CH e CH_2 benzílicos. O sinal em $\delta 3,85$ ppm foi atribuído aos hidrogênios dos grupos OCH_3 benzílicos, e os sinais entre $\delta 6,4$ e $7,0$ ppm referem-se aos hidrogênios dos anéis aromáticos. O sinal em torno de $7,25$ ppm foi atribuído ao solvente usado na análise (CHCl_3).

O espectro de RMN ^1H do creosoto desmetilado diferenciou-se do espectro do creosoto bruto, por não apresentar o sinal em $\delta 3,85$ ppm. Esse fato indicou a ausência de metoxilas e comprovou a eficiência da reação de desmetilação.

MORRISON e BOYD (1976) comentam que a clivagem de éteres por ácidos fortes são, em geral, bastante eficientes, desde que sejam aplicadas condições vigorosas, como altas temperaturas e ácidos concentrados. Os ácidos mais usuais para essas reações são HI e HBr. FIESER e FIESER (1961) citam o ácido bromídrico como um dos reagentes mais eficientes para desmetilação.

Após o processamento do creosoto com HCl, o produto reacional apresentou-se pastoso e com coloração marrom semelhante ao material de

partida. A análise por RMN ^1H do creosoto bruto e do produto reacional indicou que não houve desmetilação, o que se verifica pela observação do espectro da Figura 8, que não mostrou diferença em relação ao creosoto bruto, apresentando picos, com áreas semelhantes, em torno de $\delta 3,85$. Essas áreas são correspondentes aos hidrogênios dos grupamentos metoxílicos ligados aos anéis fenólicos.

De acordo com BHATT e KULKARNI (1983), o HCl pode promover clivagem com bons rendimentos somente para certos tipos de éteres. Dentre os éteres citados por esses autores, não estão incluídos aqueles encontrados no creosoto. Dentre os ácidos mais usuais nesse tipo de reação, o ácido clorídrico é o que apresenta menor reatividade, na seguinte ordem: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ (MORRISON e BOYD, 1976). Talvez por essas razões, esse ácido não tenha apresentado bons resultados na desmetilação.

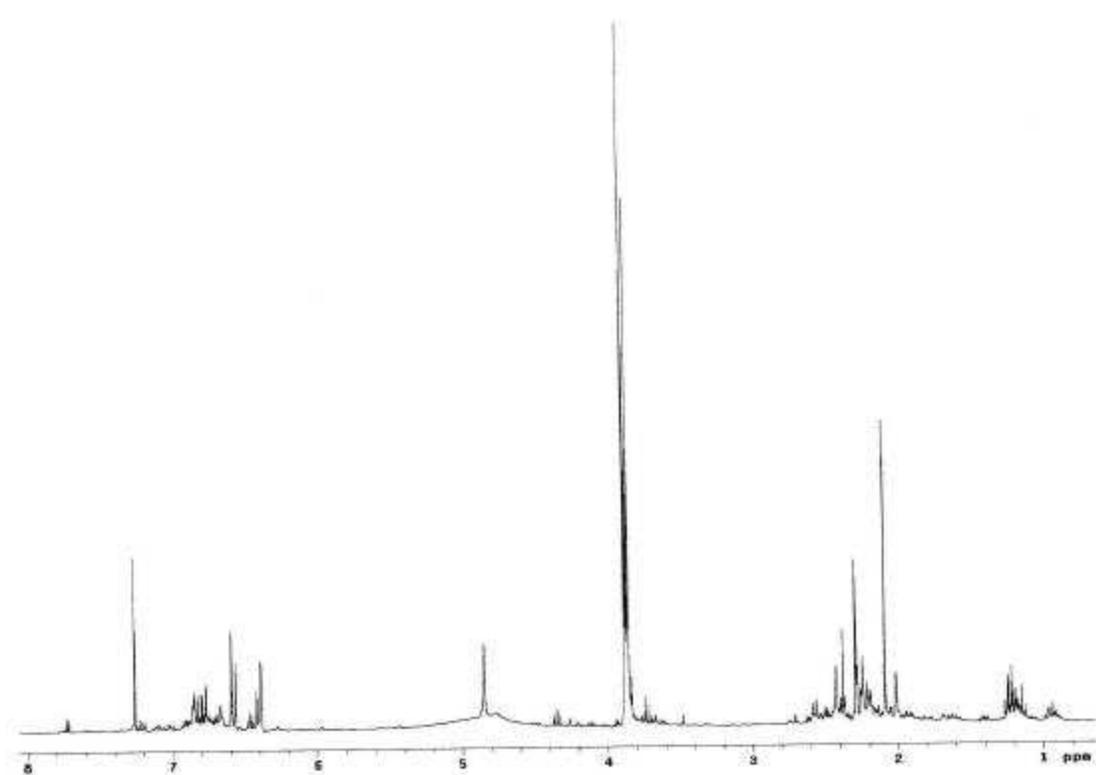


Figura 6. Espectro de RMN ^1H do creosoto bruto.

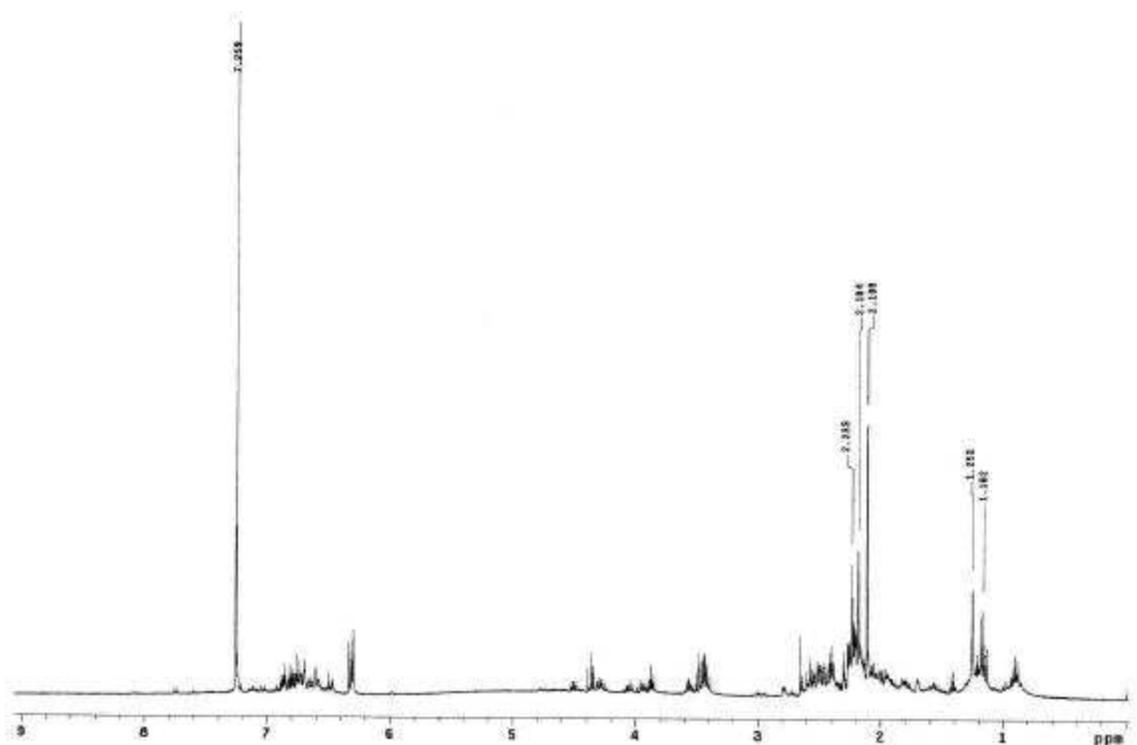


Figura 7. Espectro de RMN ^1H do creosoto desmetilado com HBr.

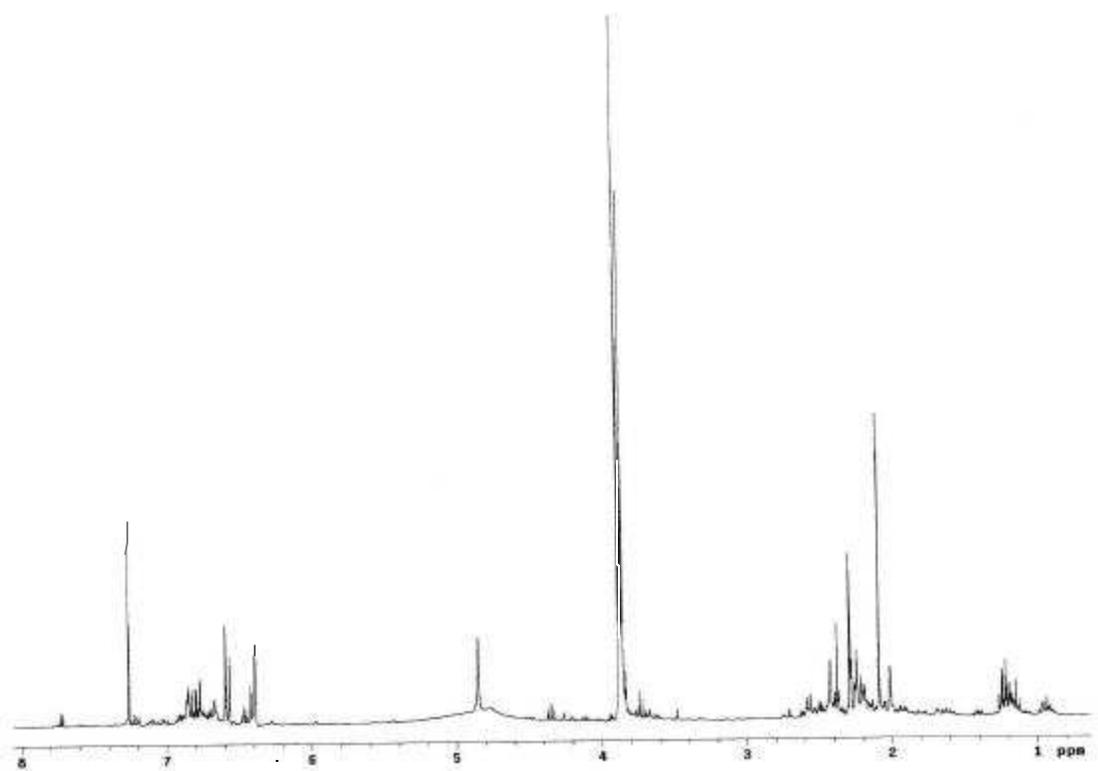


Figura 8. Espectro de RMN ^1H do creosoto tratado com HCl.

4.2. Avaliação de algumas propriedades dos adesivos utilizados

4.2.1. Teor de sólidos

O teor de sólidos para os adesivos de creosoto desmetilado são mostrados no Quadro 1. Esses valores não variaram significativamente, mantendo-se em torno de 46 a 47%. O adesivo de fenol-formaldeído apresentou teor de sólidos de 47,6%. Nota-se que o teor de sólidos para esse adesivo manteve-se dentro de uma faixa adequada à sua utilização, de acordo com o exposto no item 2.4.

Quadro 1. Valor do teor de sólidos, expresso em percentagem em relação ao peso total do adesivo (antes da estufa), para cada temperatura e nível de pH*

Temperatura	pH						
	12,00	12,25	12,50	12,75	13,00	13,25	13,50
70°C	46,7	45,9	46,4	46,8	46,5	46,8	47,1
60°C	46,1	46,3	47,4	45,8	46,8	47,0	46,9

* média de duas repetições.

4.2.2. Tempo de gelatinização

Foi verificado, por meio da análise de variância (Quadro 1), que houve diferença entre os tratamentos quanto ao tempo de gelatinização dos adesivos de creosoto desmetilado, tanto para as duas temperaturas utilizadas quanto para os diferentes níveis de pH.

Foi observado também, por meio do teste F, que o tempo de gelatinização, para o adesivo sintetizado a 70°C, foi menor do que para o adesivo sintetizado a 60°C, independentemente da variação do pH, conforme se observa no Quadro 3.

Quadro 2. Resumo da análise de variância para o tempo de gelatinização, às temperaturas de 60 e 70 °C, em diferentes pHs, para os adesivos de creosoto desmetilado

Fonte de variação	GI	Quadrado médio
Temperatura	1	1814845,000**
Tratamento (pH)	6	82812,620**
Temp. x pH	6	6422,125**
Resíduo	98	581,5102

** Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste F.
CV (%) = 5,87.

Quadro 3. Médias dos tempos de gelatinização, em segundos, para os adesivos de creosoto desmetilado, de acordo com a temperatura de síntese e o valor do pH

pH	Temperatura de síntese	
	70°C	60°C
12,00	262 A	506 B
12,25	237 A	475 B
12,50	202 A	395 B
12,75	248 A	493 B
13,00	282 A	539 B
13,25	319 A	639 B
13,50	364 A	649 B

Em cada pH (linha), A difere de B pelo teste F ($p < 0,01$).

O efeito da temperatura de síntese no tempo de gelatinização, em função do nível de pH, foi avaliado empregando-se análise de regressão, sendo os resultados apresentados na Figura 9.

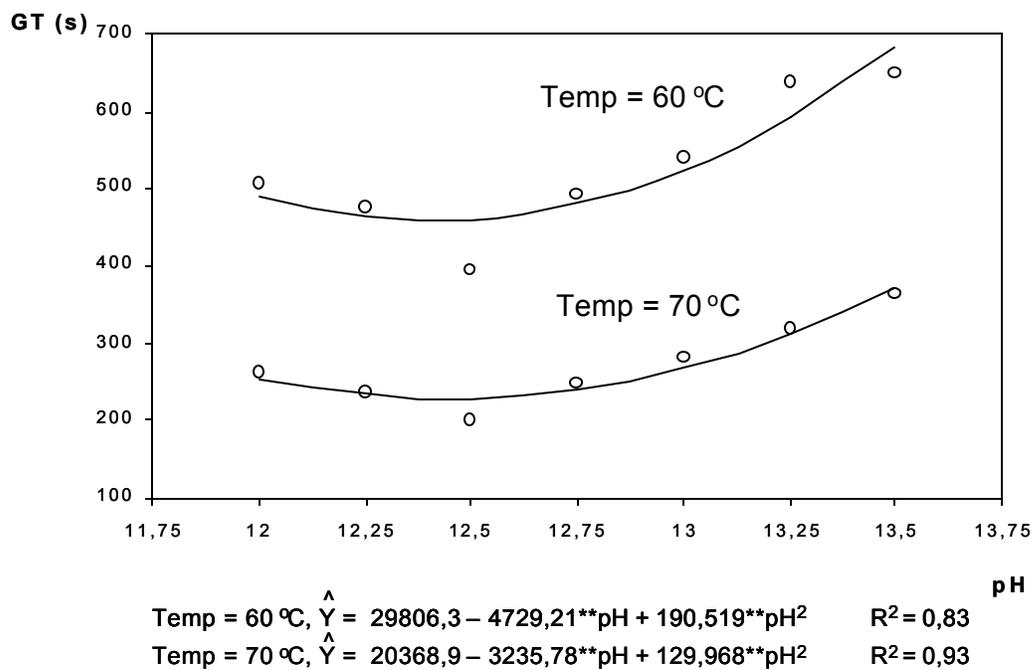
O tempo de gelatinização encontrado para a resina de fenol-formaldeído sintetizada em laboratório foi de 288 segundos. MORI (1997) encontrou, para um adesivo de fenol-formaldeído com teor de sólidos de 46%, valores médios de tempo de gelatinização, a 120 °C, de 265 segundos.

Observando a Figura 6, nota-se que, para as duas temperaturas de síntese, os valores de pH em torno de 12,50 apresentaram menores tempos de

gelatinização. Verifica-se ainda que, à medida que os valores de pH aumentam, acima de 12,50, aumenta também o tempo de gelatinização para as duas temperaturas. A mesma tendência ocorre para valores de pH inferiores a 12,50.

O tempo de gelatinização mede a reatividade do adesivo, ou seja, é um parâmetro que fornece uma noção do tempo necessário para a cura da resina. Um dos principais fatores que afetam esse tempo, além da temperatura e da relação molar entre os reagentes, é, sem dúvida, o valor do pH (PIZZI e MITTAL, 1994).

Tomando como base os adesivos de fenol-formaldeído anteriormente citados, decidiu-se então utilizar a temperatura de 70°C para a síntese dos adesivos de creosoto desmetilado, pois tais resultados indicam que os adesivos sintetizados a essa temperatura se encontram em um estágio mais adequado à colagem. Após essa conclusão, passou-se a utilizar somente essa temperatura na produção de adesivos à base de creosoto desmetilado. Assim, as análises por DSC, a avaliação da viscosidade e os ensaios de resistência mecânica foram feitos para as formulações adesivas sintetizadas a essa temperatura.



** Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste t.

Figura 9. Estimativa do tempo de gelatinização em função do pH, para adesivos de creosoto desmetilado sintetizados a duas diferentes temperaturas.

4.2.3. Viscosidade

Os valores de viscosidade encontrados após a adição do extensor (farinha de trigo), para os adesivos de creosoto desmetilado, foram superiores a 4000 cP.

O adesivo de fenol-formaldeído utilizado apresentou viscosidade de 600 cP. Tal viscosidade mostrou-se adequada para a colagem de lâminas, conforme exposto no item 2.4.

Os adesivos de creosoto, que possuíam viscosidade inicial entre 800 e 1000 cP, passaram, após a adição do extensor (farinha de trigo), a apresentar viscosidade maior que 4000 cP. A adição de extensor ao adesivo fenólico não alterou de forma significativa sua viscosidade.

Segundo PIZZI e MITTAL (1994), o aumento da viscosidade nos adesivos está diretamente relacionado ao aumento do peso molecular, que acontece durante sua polimerização. Portanto, seguindo o raciocínio desses autores, pode-se inferir que o crescimento da viscosidade nos adesivos de creosoto pode ter sido causado pelo aumento do tamanho de suas cadeias poliméricas, devido à ocorrência de algum tipo de ligação ou interação entre as moléculas de amido do extensor e as do adesivo de resina e de creosoto-formaldeído.

4.3. Análise por calorimetria diferencial exploratória – DSC

Para determinação das melhores formulações adesivas, por meio da análise por DSC, devem ser avaliados os resultados considerando os parâmetros cinéticos em conjunto, e não apenas isoladamente. Todavia, de maneira geral, bons adesivos devem possuir menor temperatura de cura (T), maior entalpia (ΔH) e menor energia de ativação (E_a). No Quadro 4, por exemplo, quando comparados dois adesivos de resinas de fenol-formaldeído, observa-se que o adesivo fenólico sintetizado em laboratório foi superior ao adesivo comercial em relação a todos os parâmetros cinéticos medidos por DSC. De acordo com MORI (1997), a superioridade do adesivo sintetizado em laboratório, nesse caso, pode ser atribuída à maior pureza e a uma proporção mais adequada dos

reagentes utilizados, o que proporciona ao adesivo de laboratório maior qualidade, segundo os parâmetros medidos.

Para a correta interpretação dos resultados de DSC, deve-se considerar que cada tipo de adesivo possui características particulares quanto a faixa de temperatura de cura, energia de ativação e entalpia. Adesivos tânicos, por exemplo, possuem maior temperatura de cura do que adesivos de fenol-formaldeído, exigindo maiores tempos de prensagem e temperaturas mais altas, para que possam reagir formando ligações metilênicas (PIZZI e MITTAL, 1994).

A temperatura de cura (T) corresponde à temperatura necessária à cura ou plastificação do adesivo, e é determinada pelo pico da curva de aquecimento exotérmico, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (CHANEY, 1994). Menor temperatura de cura implica, portanto, menores temperaturas durante a prensagem, facilitando o processo e reduzindo os custos de colagem.

A entalpia (ΔH) diz respeito à área total sob a curva correspondente ao aquecimento exotérmico. Assim, em uma análise por DSC, a entalpia corresponde à energia absorvida pela amostra, necessária à elevação de sua temperatura, a determinada taxa de aquecimento, que é expressa em energia absorvida em relação à massa da amostra. Como as reações de cura dos adesivos fenólicos são exotérmicas, pode-se dizer que, comparando dois adesivos semelhantes, z e y , por exemplo, se z apresentar maiores valores de entalpia em relação a y , provavelmente no adesivo z as reações de cura, como a policondensação e as ligações cruzadas, ocorreram mais eficientemente, para as mesmas condições de análise e considerando todos os outros parâmetros medidos para z e y (E_a , T e n) semelhantes.

Considera-se energia de ativação (E_a) a quantidade de energia necessária para que as reações químicas do adesivo comecem a ocorrer. Portanto, menor energia de ativação pode indicar que o adesivo apresenta-se em bom estágio de síntese, bem como a ocorrência de uma proporção adequada de catalisador ou uma proporção maior de formaldeído, para o caso de adesivos fenólicos. CHRISTIANSEN e GOLLOB (1985) demonstram a influência da relação molar e da concentração de catalisador (hidróxido de sódio) no comportamento cinético de adesivos de fenol-formaldeído. Esses autores concluíram que a cura ocorre a temperaturas mais altas quando o resol é feito com baixa relação molar

de formaldeído/fenol (menor que 1,9) ou alta relação molar de NaOH/fenol (maior que 0,95).

Observando o Quadro 4, verifica-se que, conforme o pH aumenta, os valores de entalpia (ΔH) tendem a diminuir. A mesma tendência se verifica em relação à temperatura de cura (T). Esses dois parâmetros sofreram variação aproximadamente linear.

A energia de ativação (E_a), entretanto, mostrou tendência aproximadamente quadrática. Nos valores de pH de 12,00 e 12,25, esse parâmetro sofre queda, mudando de tendência entre 12,50 e 13,00, quando passa a aumentar.

Quadro 4. Resultados da análise de DSC para adesivos sintetizados a 70°C em diferentes pHs, para adesivos de fenol-formaldeído comerciais (FFC) e sintetizados em laboratório (FFL)

pH	12,00	12,25	12,50	12,75	13,00	13,25	13,50	FFC ^(a)	FFL
$\Delta H(J/g)^{**}$	204,3	190,0	186,1	179,5	174,4	171,7	163,2	174,5	225,7
T(°c)**	184,2	181,1	170,6	164,9	163,9	155,9	151,8	178,3	154,5
$E_a(KJ/mol)^*$	127,3	120,5	109,7	114,3	109,0	118,0	120,6	93,6	69,14
N*	1,4	1,5	2,2	2,4	2,6	3,5	4,6	1,4	3,4

* Média referente a três taxas de aquecimento.

** Referente às curvas de 10 °C/min.

^(a) Valores obtidos de MORI et al. (2001).

A ordem de reação (n), que é uma classificação pelo número de moléculas que atuam sobre a velocidade da reação, também fornece uma noção do que ocorre com os adesivos quando se aumenta o pH da reação. Nota-se então que n tende a crescer com o aumento dos valores de pH, de forma aproximadamente linear.

Os valores dos picos das curvas de entalpia correspondem a T. ΔH segue a mesma tendência de queda para os adesivos de creosoto desmetilado, como ilustrado na Figura 10.

Os adesivos de creosoto apresentaram bons resultados quanto à temperatura de cura, quando comparados com o adesivo fenólico comercial. A

partir do pH 12,50, a temperatura de cura do adesivo de creosoto mostrou-se bem próxima da temperatura de cura do adesivo fenólico sintetizado em laboratório.

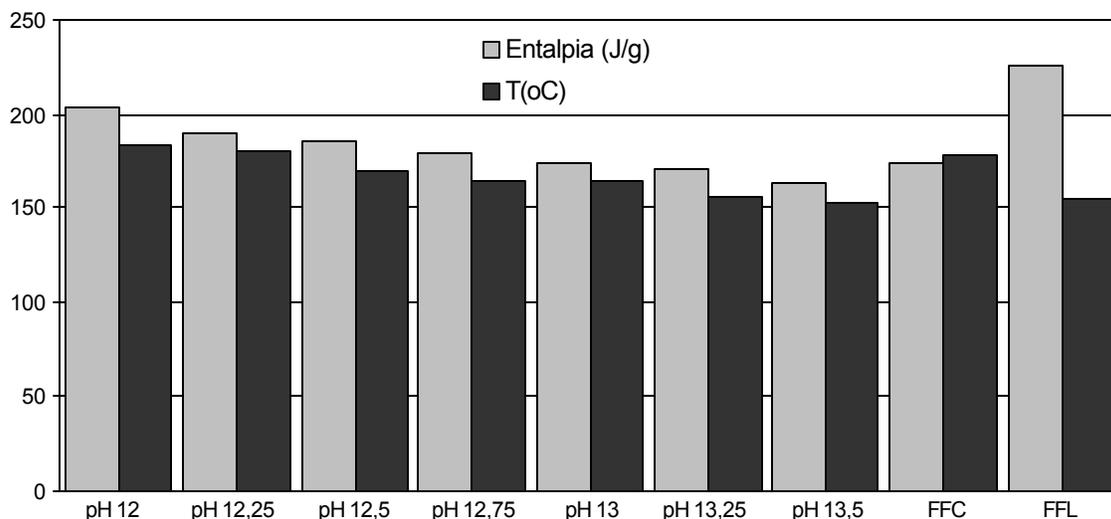


Figura 10. Comparação da entalpia e da temperatura de cura para adesivos de creosoto desmetilado em diferentes pHs, adesivos fenólicos comerciais (FFC) e sintetizados em laboratório (FFL).

A energia de ativação dos adesivos de creosoto foi superior, tanto em relação ao adesivo fenólico comercial como em relação ao de laboratório.

No caso da entalpia, o adesivo fenólico de laboratório mostrou-se sempre superior ao adesivo de creosoto. Contudo, o adesivo de creosoto apresentou valores de ΔH bastante próximos daqueles do adesivo fenólico comercial.

4.4. Ensaio de resistência ao cisalhamento por tração

Observando os Quadros 5 e 6, conclui-se que existe pelo menos um tratamento que difere estatisticamente dos demais quanto ao valor de resistência, a 5% de probabilidade, pelo teste F, para as condições úmida e seca.

Quadro 5. Resumo da análise de variância para o ensaio de cisalhamento, sob condições secas, para os adesivos de creosoto desmetilado

Fonte de variação	GL	Quadrado médio
Resist. em condições secas	6	1,6891*
Resíduo	49	0,5624

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F.
CV (%) = 24,68.

Quadro 6. Resumo da análise de variância para o ensaio de cisalhamento, sob condições úmidas, para os adesivos de creosoto desmetilado

Fonte de variação	GL	Quadrado médio
Resist. em condições úmidas	6	9,4790*
Resíduo	49	0,4867

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F.
CV (%) = 37,06.

Pelo teste de médias apresentado no Quadro 7, verifica-se que a resistência ao cisalhamento sob condição úmida foi menor do que sob condição seca, quando comparados os mesmos tratamentos, exceto para o adesivo sintetizado com pH 13,00, que não apresentou diferença, do ponto de vista estatístico, em nenhuma das duas condições avaliadas.

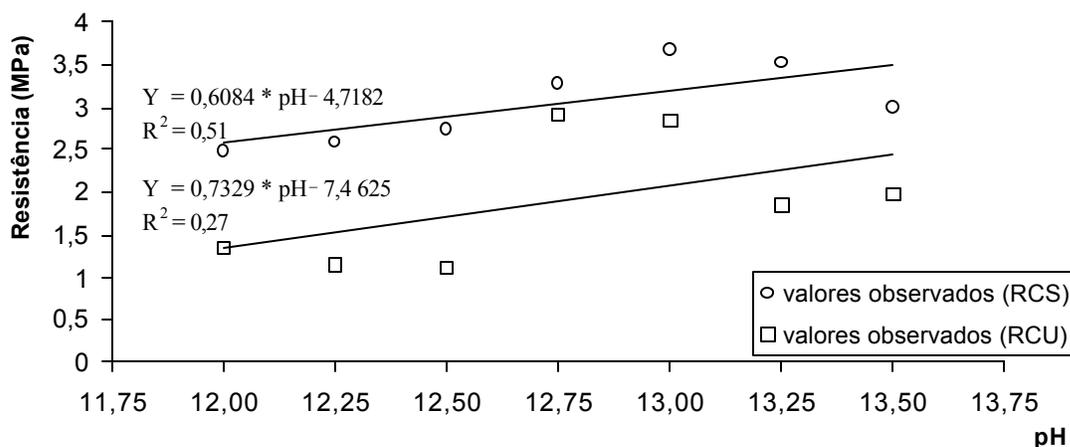
Quadro 7. Teste de médias para avaliação da resistência ao cisalhamento por tração

Adesivos	Res. em condições secas (MPa)	Res. em condições úmidas (MPa)
Fenol/formaldeído	5,009 Aa	4,022Ba
Creosoto pH 12,00	2,487Ab	1,337Bb
Creosoto pH 12,25	2,593Ab	1,132Bb
Creosoto pH 12,50	2,747Ab	1,110Bb
Creosoto pH 12,75	3,275Ab	2,914Ab
Creosoto pH 13,00	3,669Ab	2,845Bb
Creosoto pH 13,25	3,510Ab	1,855Bb
Creosoto pH 13,50	2,987Ab	1,987BB

Em cada pH (linha), A difere de B pelo teste t pareado ($p < 0,05$). Em cada resistência (coluna), a difere de b pelo teste t de Student ($p < 0,05$).

O Quadro 7 mostra, ainda, que todos os adesivos de creosoto desmetilado apresentaram menor resistência ao cisalhamento do que o adesivo de fenol-formaldeído, para as duas condições testadas.

Na Figura 11, nota-se que as resistências, sob condição seca, dos adesivos de creosoto, aumentaram de forma aproximadamente linear, conforme aumentou os valores de pH. Sob condição úmida, os valores de resistência tiveram variação bem maior; todavia, é possível verificar que, na faixa de pH entre 12,75 e 13,00, ocorrem os maiores valores para a resistência observada. Contudo, a variação dos dados (R^2 em torno de 50%) não permitiu uma estimativa mais precisa da influência do pH do adesivo de creosoto desmetilado sobre a resistência mecânica da linha de cola.



* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t.

Figura 11. Estimativa da resistência ao cisalhamento por tração, sob condições secas (RCS) e condições úmidas (RCU), dos adesivos de creosoto desmetilado sintetizados a 70°C, em diferentes níveis de pH.

4.5. Avaliação da falha na madeira

Pode-se verificar, nos Quadros 8 e 9, que pelo menos um tratamento difere estatisticamente dos demais quanto à percentagem de falha na madeira, ao nível de 5% de probabilidade, pelo teste F, para as condições úmida e seca.

O Quadro 10 mostra que todos os adesivos de creosoto desmetilado apresentaram menor percentagem de falha na madeira em relação ao adesivo de fenol-formaldeído, para as duas condições testadas.

Quadro 8. Resumo da análise de variância para percentagem de falha na madeira, sob condições secas, para os adesivos de creosoto desmetilado

Fonte de variação	GL	Quadrado médio
Resist. em condições secas	6	480,4474*
Resíduo	49	169,5672

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F.
CV (%) = 37,55.

Quadro 9. Resumo da análise de variância para percentagem de falha na madeira, sob condições úmidas, para os adesivos de creosoto desmetilado

Fonte de variação	GL	Quadrado médio
Resist. em condições úmidas	6	947,2109*
Resíduo	49	140,6917

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F.
CV (%) = 54,62.

Quadro 10. Teste de médias para avaliação da percentagem de falha na madeira

Adesivos	% Falha em condição seca	% Falha em condição úmida
Fenol/formaldeído	94,58Aa	96,91Aa
Creosoto pH 12,00	33,11Ab	8,90Bb
Creosoto pH 12,25	23,14Ab	4,04Bb
Creosoto pH 12,50	24,80Ab	13,43Bb
Creosoto pH 12,75	49,45Ab	35,31AB
Creosoto pH 13,00	43,82Ab	37,31Ab
Creosoto pH 13,25	22,03Ab	10,11Bb
Creosoto pH 13,50	44,60Ab	17,50Bb

Em cada pH (linha), A difere de B pelo teste t pareado ($p < 0,05$). Em cada valor de falha da madeira (coluna), a difere de b pelo teste t de Student ($p < 0,05$).

Pelo teste de médias apresentado no Quadro 10, verifica-se também que o percentual de falha na madeira, sob condições úmidas, foi menor do que sob condições secas, quando comparados os mesmos tratamentos, exceto para os adesivos sintetizadas nos pHs 12,75 e 13,00, que não apresentaram diferença, do ponto de vista estatístico, em nenhuma das duas condições avaliadas.

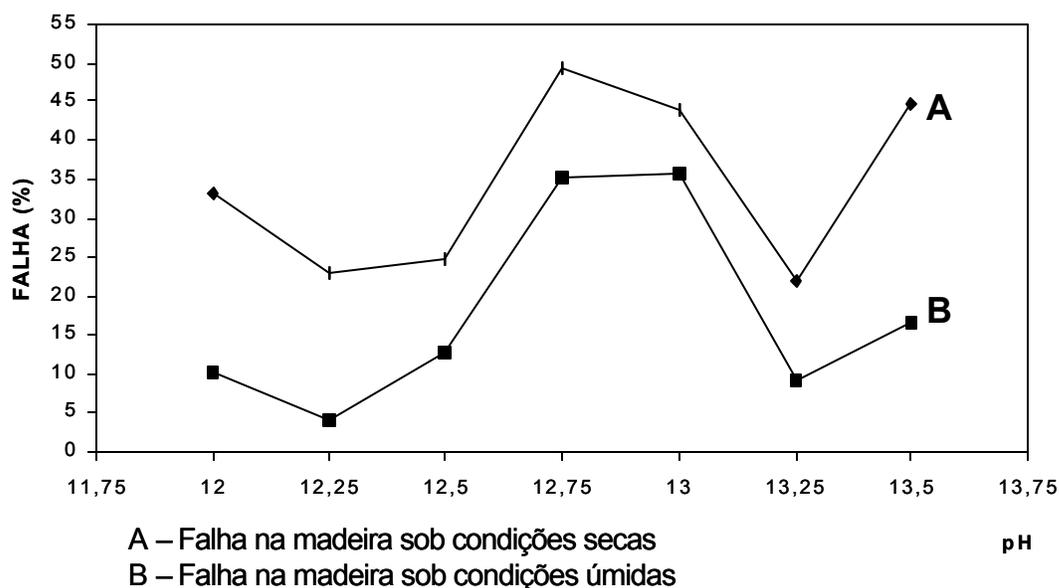


Figura 12. Valores médios observados de falha na madeira, sob as condições úmida e seca, para os adesivos de creosoto desmetilado.

Apesar de a análise de variância para falha na madeira apresentar significância nas duas condições avaliadas, pelo teste F, a 5% de probabilidade, não foi encontrado nenhum modelo de regressão adequado para avaliação das variáveis estudadas. Assim, foi aplicada apenas a estatística descritiva, conforme mostra a Figura 12, em que constam as médias para cada tratamento (pH de síntese dos adesivos).

A alta viscosidade dos adesivos de creosoto desmetilado-formaldeído provavelmente deve ter influenciado de forma negativa os valores de resistência da linha de cola e os valores de falha na madeira, para todos os tratamentos.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

O objetivo geral deste trabalho foi a produção e melhoria das formulações adesivas para madeira, a partir do creosoto vegetal desmetilado. Para isto, foram testados diferentes reagentes para desmetilação e produzidas formulações adesivas com diferentes níveis de pH e temperaturas de síntese.

Como meios de avaliação da eficiência de desmetilação do creosoto pelos reagentes utilizados, foram realizadas análises por cromatografia de camada delgada (CCD) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H), além de testes comparativos entre o creosoto bruto e o produto de reação (quanto a solubilidade e viscosidade). Por meio desses testes, concluiu-se que, para as condições testadas, o ácido bromídrico (HBr) foi o mais eficiente dentre os reagentes utilizados. É importante ressaltar, porém, que isso não descarta totalmente o uso de outros reagentes para a desmetilação, já que, variando as condições das reações, como por exemplo tempo, temperatura e proporção molar entre os reagentes, bem como fazendo uso de catalisadores, podem-se alcançar melhores resultados, pois todos os reagentes testados possuem potencial para desmetilação do creosoto vegetal.

Foram feitas, então, quatorze formulações adesivas à base de creosoto desmetilado com HBr, a sete valores de pH (12,00, 12,25, 12,50, 12,75, 13,00, 13,25 e 13,50) e duas temperaturas (60 e 70°C). Após a verificação dos tempos de gelatinização, determinou-se que a melhor temperatura para esse tipo de adesivo, nessas condições, seria 70°C. Os adesivos sintetizados a essa temperatura foram então analisados por calorimetria diferencial exploratória (DSC), para caracterização e estudo da influência dos níveis de pH nos parâmetros cinéticos de cura do adesivo. Observou-se que, quanto à temperatura de cura e à entalpia, os adesivos de creosoto desmetilado mostraram-se comparáveis ao adesivo fenólico comercial, já citado.

Determinou-se ainda, por meio de testes de resistência ao cisalhamento por tração e de falha na madeira, a resistência da linha de cola sob condições secas e após umedecimento. Verificou-se que tanto a resistência quanto a percentagem de falha na madeira para os adesivos de creosoto desmetilado foram inferiores às do adesivo de fenol-formaldeído sintetizado em laboratório, utilizado como padrão.

Os adesivos de creosoto apresentaram grande variação nos dados e pouca diferença entre a maioria dos tratamentos, quanto a resistência ao cisalhamento e falha na madeira, o que pode ter sido causado pela alta viscosidade desses adesivos. Isto causou, possivelmente, uma “mascaração” do efeito dos níveis de pH sobre a resistência da linha de cola. Pelo mesmo motivo, as médias de resistência e de falha na madeira foram inferiores ao esperado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, M. R.; REZENDE, M. E. A. O processo de carbonização contínua da madeira. In: **Produção e utilização de carvão vegetal**. Belo Horizonte: CETEC, 1982. 393 p.
- ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Annual book of ASTM standards**: Adhesives. Washington D. C., 1994. 608 p.
- ANDRÉS, S. A. I.; HERNÁNDEZ, V. E.; MARTÍN, G. F. J. Comportamiento térmico de biomateriales en oftalmología. In: **Archivos de la Sociedad Española de Oftalmología**. v. 4. 1998.
- BHATT, M. V.; KULKARNI, S. U. **Cleavage of ethers**. New York: George Tieme, 1983. p. 249-282.
- CHANEY. R. D. **Characterization of phenolic and melamine thermoset systems by thermal analysis**. TA Instruments, 1994.
- CHRISTIANSEN, A. W.; GOLLOB. Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde resols. **J. Appl. Polymer Science** 30:2279-2289, 1985.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. Introdução a métodos cromatográficos. Campinas: UNICAMP, 1997. 279 p.
- DUSWALT, A. A. The practice of obtaining kinetic data by differential scanning calorimetry. **Thermochemica Acta** 8:57-68, 1974.
- EGREJA, C. M. **Produção de adesivos fenólicos a partir de derivados desmetilados do alcatrão vegetal**. Viçosa: UFV, 1999. (Tese de Mestrado).
- FIESER, L. F.; FIESER, M. **Advanced organic chemistry**. New York: Reinhold Publishing Corporation, 1961. 1158 p.

- GARRO-GALVEZ, J. M.; RIEDL, B. Pyrogallol-formaldehyde thermosetting adhesives. **Journal of Applied Polymer Science** 65:399-408, 1997.
- LAMBUTH, A. L. Adhesives from renewable resources: Historical, perspective and wood industry needs. In: **Symposium Sponsored by the Cellulose, Paper, and Textile Division at the American Chemical Society**. New Orleans: ACS Symposium Series, 1989. p. 1-10.
- KOLLMANN, F. F. P.; KUENZI, E. W.; STAMM, A. J. **Principles of wood science and technology II** – Wood based materials. New York, Springer-Verlag, 1975. 702 p.
- MACIEL, A. S. **Produção de adesivos a partir de derivados fenólicos do alcatrão vegetal**. Viçosa: UFV, 1989. 32 p. (Tese de Mestrado).
- MARRA, A. A. **Technology of wood bonding**: Principles and practice. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 454 p.
- MORI, F. A. **Produção de adesivos para madeira com taninos da casca de *Eucalyptus grandis***. Viçosa: UFV, 1997. (Tese de Mestrado).
- MORI, F. A. et al. Uso de taninos da casca de três espécies de *Eucalyptus* na produção de adesivos para colagem de madeira. **Revista Árvore** 25(1):19-28, 2001.
- MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Organic chemistry**. New York: Allan and Bacon Inc., 1976. 1258 p.
- MOSLEMI, A. A. **Particleboard**. Southern Illinois University Press, 1974. 244 p.
- NEIVA, G. S.; HELLMEISTER, J. C. **Estudo de resinas sintéticas em ligações estruturais em peças de madeira**. In: **III Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira**. 6(1). Anais... São Carlos, 1989. p. 109-133.
- PIMENTA, A. S. **Fracionamento e análise de alcatrão e creosoto de eucalipto por cromatografia gasosa e espectrometria de massa**. Viçosa: UFV, 1991. 68 p. (Tese de Mestrado).
- PIMENTA, A. S. **Obtenção de adesivos fenólicos por copolimerização de fenol com alcatrão ou creosoto de eucalipto**. Viçosa: UFV, 1995. 108 p. (Tese de Doutorado).
- PIMENTA, A. S.; BAYONA, J. M.; GARCIA, M. T.; SOLANAS, A. M. Evolution of acute toxicity and genotoxicity of liquid products from pyrolysis of *Eucalyptus grandis* wood. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** 38, 169-175, 2000.

PIZZI, A. **Wood adhesives**: Chemistry and technology. New York: Marcel Dekker, 1983. 364 p.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. New York: Marcel Dekker, 1994. 680 p.

SKEIST, I. **Handbook of adhesives**. New Jersey: Chapman & Hall, 1980. 779 p.

SOBRAL FILHO. **Adesão e adesivos para madeira**: Teorias da adesão e a natureza das colagens com madeira. Brasília: Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, 1982. 22 p. (Série Técnica, 5)

WENZL, H. F. J. **The chemical technology of wood**. New York: Academic Press, 1970. 692 p.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Quadro 11. Resumo da análise de variância com desdobramento de pH dentro de temperatura, para adesivos de creosoto desmetilado

Fonte de variação		GL	Quadrado médio
Temperatura (Temp.)		1	1814845,000
pH/Temp. (60°C)		(6)	65961,750**
Linear	$R^2 = 0,59$	1	233102,800**
Quadrático	$R^2 = 0,83$	1	95333,40**
Cúbico	$R^2 = 0,92$	1	36630,96**
Resíduo		3	10234,440**
pH/Temp. (70°C)		(6)	23273,010
Linear	$R^2 = 0,62$	1	86114,500**
Quadrático	$R^2 = 0,93$	1	44362,51**
Cúbico	$R^2 = 0,97$	1	4641,407**
Resíduo		3	1506,53 ^{ns}
Resíduo		98	581,5076

** Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste t.

Quadro 12. Resumo da análise de variância com o desdobramento de temperatura dentro de pH, para adesivos de creosoto desmetilado

Fonte de variação	GL	Quadrado médio
Tratamento (pH)	(6)	82812,62**
Temp./pH 12,00	1	238388,00**
Temp./pH 12,25	1	225624,90**
Temp./pH 12,50	1	148417,60**
Temp./pH 12,75	1	239365,50**
Temp./pH 13,00	1	265224,90**
Temp./pH 13,25	1	410880,90**
Temp./pH 13,50	1	325470,20**
Resíduo	98	581,58

** Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste t.

APÊNDICE B

Quadro 13. Resumo da análise de variância para resistência ao cisalhamento sob tração em condições secas

Fonte de variação		GL	Quadrado médio
Resist. em condições secas		(6)	1,6981*
Linear	$R^2 = 0,51$	1	5,1823*
Quadrático	$R^2 = 0,74$	1	2,3578 ^{ns}
Cúbico	$R^2 = 0,98$	1	2,3906 ^{ns}
Residual		3	0,1120*
Resíduo		49	

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F.
CV (%) = 24,68.

Quadro 14. Resumo da análise de variância para resistência ao cisalhamento sob tração em condições úmidas

Fonte de variação		GL	Quadrado médio
Resist. em condições úmidas		(6)	4,6136*
Linear	$R^2 = 0,27$	1	7,5210*
Quadrático	$R^2 = 0,44$	1	4,5358*
Cúbico	$R^2 = 0,59$	1	4,3597*
Residual		3	3,7550 ^{ns}
Resíduo		49	

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F.
CV (%) = 37,06.

APÊNDICE C

Quadro 15. Resumo da análise de variância para falha na madeira sob condições secas (valores transformados para arco seno(% falha)^{1/2}, em radianos)

Fonte de variação		GL	Quadrado médio
Falha em condição seca		(6)	480,4473*
Linear	R ² = 0,14	1	407,6743*
Quadrático	R ² = 0,14	1	6,7917 ^{ns}
Cúbico	R ² = 0,16	1	37,1508 ^{ns}
Residual		3	810,3558*
Resíduo		49	111,3455 ^{ns}

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F.

Quadro 16. Resumo da análise de variância para falha na madeira sob condições secas (valores transformados para arco seno(%falha)^{1/2}, em radianos)

Fonte de variação		GL	Quadrado médio
Falha condição úmida		(6)	947,2109*
Linear	R ² = 0,21	1	1201,2610*
Quadrático	R ² = 0,46	1	1396,3720*
Cúbico	R ² = 0,53	1	430,3078 ^{ns}
Residual		3	885,1080*
Resíduo		49	

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F.