

EMERSON GOMES MILAGRES

**ADESIVOS DE SILICATO DE SÓDIO FORMULADOS COM FLUORETO DE
POTÁSSIO E COMPOSTOS FENÓLICOS**

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

Orientador: Benedito Rocha Vital

Coorientadora: Angélica de Cássia Carneiro

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2020**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

M637a
2020
Milagres, Emerson Gomes, 1976-
Adesivos de silicato de sódio formulados com fluoreto de potássio e compostos fenólicos / Emerson Gomes Milagres. – Viçosa, MG, 2020.
95 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Benedito Rocha Vital.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Polímeros. 2. Flúor. 3. Adesão. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal. Programa de Pós-graduação em Ciência Florestal. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.9824832

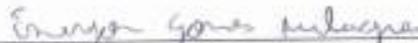
Bibliotecário(a) responsável: Renata de Fatima Alves CRB6 2578

**ADESIVOS DE SILICATO DE SÓDIO FORMULADOS COM FLUORETO DE
POTÁSSIO E COMPOSTOS FENÓLICOS**

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

APROVADA: 21 de dezembro de 2020.

Assentimento:



Emerson Gomes Milagres
Autor



Benedito Rocha Vital
Orientador

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela iluminação concedida a mim, para chegar a este momento e concluir a tese.

Aos meus pais, José Geraldo Pereira Milagres e Dalva Helena Gomes Sampaio Milagres, por terem me dado as maiores riquezas, amor e educação.

Ao meu orientador Benedito Rocha Vital, pela paciência, pelo ensinamento, disposição e apoio na realização do projeto.

À minha coorientadora, Angélica de Cássia Oliveira Carneiro, pelo auxílio no projeto e, sobretudo, pelos conselhos me dado em certos momentos que foram cruciais em minha vida, ultrapassando às suas responsabilidades de coorientadora.

Aos professores, Ana Márcia Macêdo Ladeira Carvalho, Juliana Jerásio Bianche e Carla Priscilla Távora Cabral, por terem aceitado em serem membros da banca de avaliação.

Ao professor Márcio José da Silva pela orientação durante a execução do trabalho.

Aos funcionários do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), do Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira (LPM), da serraria da UFV e do Departamento de Engenharia Florestal (DEF/UFV), que me auxiliaram, sempre com muita disposição.

Em especial, agradeço, ao Eder Cabral, Edna, Fernanda, Lawrence, Francisco Ricardo Bizerra, Jacó (Serraria UFV), Gustavo (Laboratório de celulose e papel) e Márcio (Técnico do departamento de Química), por terem participado da execução deste trabalho.

Aos amigos do LAPEM e do LPM, que estão ou já seguiram outros caminhos, muito obrigado pela parceria em outros trabalhos e pelos assuntos edificantes que contribuíram para tornar os meus dias mais felizes.

Ao Anderson Rabello, pela orientação na parte química do presente trabalho.

As empresas PQ SILICAS BRAZIL LTDA, DURATEX e TANAC S/A que me doaram os adesivos para realização da pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), a Sociedade de Investigações Florestais (SIF), e ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pelo ensino gratuito e de qualidade.

RESUMO GERAL

MILAGRES, Emerson Gomes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2020. **Adesivos de silicato de sódio formulados com fluoreto de potássio e compostos fenólicos.** Orientador: Benedito Rocha Vital. Coorientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

Os adesivos são importantes para indústria de bens madeireira, pois, unem diferentes partes da madeira possibilitando a formação de novos produtos. De modo geral, os adesivos de origem sintética ureia-formaldeído e fenol-formaldeído são os mais consumidos pelo setor. Entretanto, adesivos de origem natural, como o tanino-formaldeído, também são usados. Atualmente, pesquisas são feitas buscando novas formulações, dentre elas, destaca-se a substituição parcial do fenol pela lignina formando o adesivo de lignina-fenol-formaldeído. Normalmente, esses tipos de adesivos têm boa aderência com a madeira, mas suas formulações contêm formaldeído, que pode ser liberado durante a síntese, colagem e após o emprego do produto. O formaldeído é tóxico e causa câncer em humanos. Neste contexto, é necessário à busca por adesivos que não tenham, ou pelo menos, tenha um baixo percentual de formaldeído. Uma das possibilidades são os adesivos de origem inorgânica, como o adesivo de silicato de sódio, visto que, não contêm produtos tóxicos em sua composição, é fácil de manusear, além de ser barato. No entanto, a baixa adesão com a madeira o torna pouco atrativo para o setor madeireiro, sendo necessárias pesquisas buscando melhorar esta propriedade. Dessa forma, o objetivo geral do trabalho foi determinar o efeito da aditivção do adesivo de silicato de sódio com adesivos fenólicos e fluoreto de potássio. O trabalho foi dividido em cinco capítulos, a saber: Capítulo 1: Adesivos com polímeros naturais e inorgânicos para colagem de madeira. Capítulo 2: Adesivos de silicatos aditivados com fluoreto de potássio para colagem de madeira. Capítulo 3: Desempenho de adesivos de silicato de sódio aditivados com tanino-formaldeído. Capítulo 4: Colagem de madeira de *Pinus caribea* com adesivos à base de silicato de sódio aditivados com fenol-formaldeído. Capítulo 5: Adesivos de silicato de sódio aditivados com lignina-fenol-formaldeído para colagem de madeira. De modo geral, a aditivção do adesivo de silicato de sódio com adesivos fenólicos ou fluoreto de potássio não afetaram significativamente o pH. Porém, as outras propriedades são alteradas. As bandas dos espectros infravermelhos dos adesivos à base de silicatos e aditivados foram iguais ao adesivo de silicato de sódio puro. Portanto, não se identificou novas ligações entre átomos. A adição de fluoreto de potássio, fenol-formaldeído e lignina-fenol-formaldeído ao silicato de sódio, aumentou, em algumas das

formulações, a resistência na linha de cola, entretanto, o percentual de falha na madeira foi baixo ou não foi afetado significativamente. A resistência ao cisalhamento e a percentagem de falha na madeira para todas as formulações à base de silicato de sódio foram significativamente menores do que aquelas observadas para os adesivos fenólicos puros, necessitando de novas pesquisas que busquem melhorar o seu desempenho, principalmente no que tange à resistência mecânica.

Palavras-Chave: Polímeros. Flúor. Adesão.

ABSTRACT

MILAGRES, Emerson Gomes, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December 2020.
Sodium silicate adhesives formulated with potassium fluoride and phenolic compounds.
Adviser: Benedito Rocha Vital. Co-adviser: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

Adhesives are important for the timber goods industry, as they unite different parts of the wood, enabling the formation of new products. In general, adhesives of synthetic origin urea-formaldehyde and phenol-formaldehyde are the most consumed by the sector. However, adhesives of natural origin, such as tannin-formaldehyde, are also used. Currently, research is being done looking for new formulations, among them, the partial replacement of phenol by lignin, forming the lignin-phenol-formaldehyde adhesive, stands out. Usually, these types of adhesives have good adhesion with wood, but their formulations contain formaldehyde, which can be released during synthesis, bonding and after using the product. Formaldehyde is toxic and causes cancer in humans. In this context, it is necessary to search for adhesives that do not have, or at least, have a low percentage of formaldehyde. One of the possibilities are adhesives of inorganic origin, such as sodium silicate adhesive, since they do not contain toxic products in their composition, they are easy to handle, in addition to being inexpensive. However, the low adhesion with wood makes it unattractive to the wood sector, and research is needed to improve this property. Thus, the general objective of the work was to determine the effect of the additive of the sodium silicate adhesive with phenolic adhesives and potassium fluoride. The work was divided into five chapters, namely: Chapter 1: Adhesives with natural and inorganic polymers for bonding wood. Chapter 2: Adhesives of silicates with potassium fluoride for wood bonding. Chapter 3: Performance of sodium silicate adhesives with tannin-formaldehyde. Chapter 4: Wood bonding of *Pinus caribea* with sodium silicate based adhesives with phenol-formaldehyde. Chapter 5: Sodium silicate adhesives with lignin-phenol-formaldehyde for wood bonding. In general, the addition of sodium silicate adhesive with phenolic adhesives or potassium fluoride did not significantly affect pH. However, the other properties are changed. The bands of the infrared spectra of the additives based on silicates and additives were the same as the pure sodium silicate adhesive. Therefore, no new bonds between atoms have been identified. The addition of potassium fluoride, phenol-formaldehyde and lignin-phenol-formaldehyde to sodium silicate, increased, in some of the formulations, the resistance in the glue line, however, the percentage of wood failure was low or was not significantly affected. The shear strength and the percentage of wood failure for

all formulations based on sodium silicate were significantly lower than those observed for pure phenolic adhesives, requiring further research to improve their performance, especially with regard to mechanical resistance.

Keywords: Polymers. Fluorine. Accession.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	11
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	13
CAPITULO 1: ADESIVOS COM POLÍMEROS NATURAIS E INORGÂNICOS PARA COLAGEM DE MADEIRA	15
1 REVISÃO LITERATURA	15
1.1 INTRODUÇÃO	15
1.2 ADESIVOS COM POLÍMEROS NATURAIS.....	16
1.3 ADESIVOS INORGÂNICOS	19
1.3.1 Silicato de Sódio.....	19
1.4 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	24
CAPÍTULO 2: ADESIVOS DE SILICATOS ADITIVADOS COM FLUORETO DE POTÁSSIO PARA COLAGEM DE MADEIRA.....	31
RESUMO.....	31
ABSTRACT.....	32
1 INTRODUÇÃO	33
2 MATERIAIS E MÉTODOS	34
2.1 Materiais.....	34
2.2 Modificações do adesivo de silicato de sódio utilizando o fluoreto de potássio.....	34
2.3 Propriedades dos adesivos.....	34
2.4 Resistência ao cisalhamento e falha na madeira	35
2.5 Delineamento experimental.....	36
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4 CONCLUSÕES	43
5 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	44
CAPÍTULO 3: DESEMPENHO DE ADESIVOS DE SILICATO DE SÓDIO ADITIVADOS COM TANINO-FORMALDEÍDO.....	47
RESUMO.....	47
ABSTRACT.....	48
1 INTRODUÇÃO	49
2 MATERIAIS E MÉTODOS	50
2.1 Materiais.....	50
2.2 Preparações dos adesivos de tanino-formaldeído e silicato de sódio aditivado com tanino-formaldeído	50

2.3 Propriedades dos adesivos.....	50
2.4 Resistência ao cisalhamento e falha na madeira	51
2.5 Delineamento experimental.....	52
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4 CONCLUSÕES	59
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
CAPÍTULO 4: COLAGEM DE MADEIRA DE <i>PINUS CARIBEA</i> COM ADESIVOS À BASE DE SILICATO DE SÓDIO ADITIVADOS COM FENOL-FORMALDEÍDO	62
RESUMO.....	62
ABSTRACT.....	63
1 INTRODUÇÃO	64
2 MATERIAIS E MÉTODOS	65
2.1 Materiais.....	65
2.2 Síntese do adesivo de fenol-formaldeído	65
2.3 Aditivção do adesivo de silicato de sódio com o adesivo de fenol-formaldeído	65
2.4 Propriedades dos adesivos.....	66
2.5 Resistência ao cisalhamento e falha na madeira	66
2.6 Delineamento experimental.....	67
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4 CONCLUSÕES	74
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74
CAPÍTULO 5: ADESIVOS DE SILICATO DE SÓDIO ADITIVADOS COM LIGNINA-FENOL-FORMALDEÍDO PARA COLAGEM DE MADEIRA	77
RESUMO.....	77
ABSTRACT.....	78
1 INTRODUÇÃO	79
2 MATERIAIS E MÉTODOS	80
2.1 Materiais.....	80
2.2 Síntese do adesivo lignina-fenol-formaldeído.....	81
2.3 Aditivção do adesivo de silicato de sódio com a lignina-fenol-formaldeído	82
2.4 Propriedades dos adesivos.....	82
2.5 Resistência ao cisalhamento e falha na madeira	83
2.6 Delineamento experimental.....	83
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	84

4 CONCLUSÕES	90
5 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	91
CONCLUSÕES GERAIS.....	94
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95

INTRODUÇÃO GERAL

A colagem da madeira foi uma das primeiras técnicas a serem utilizadas pelo homem para proceder à união de diferentes peças. Essa técnica, apesar de parecer simples, é muito complexa, pois envolve variáveis que vão desde as características da madeira até as propriedades do adesivo (MENDOZA et al., 2017). Dentre as características da madeira que podem afetar a adesão, cita-se a densidade, as propriedades anatômicas, a permeabilidade, o teor de umidade e a composição química. Por outro lado, com relação ao adesivo, a qualidade da colagem pode ser afetada pela velocidade de polimerização, viscosidade, tempo de trabalho e pelos parâmetros de colagem, tais como pressão, temperatura, quantidade de adesivo, dentre outras (NASCIMENTO et al., 2013).

Os adesivos podem ser classificados de acordo com a sua composição química, em orgânicos ou inorgânicos. Os adesivos orgânicos são os mais utilizados para colar madeira e seus derivados, dentre os quais se destacam a ureia-formaldeído e o fenol-formaldeído, produzido a partir de matérias primas derivado do petróleo, sendo esse recurso com disponibilidade limitada, não renovável e o preço sujeito a variações cambiais (SILVA et al., 2012).

Dessa forma, várias pesquisas têm sido realizadas buscando-se matérias-primas alternativas para a produção de adesivos. Nesse esforço, estão os adesivos obtidos de matérias-primas naturais, como os taninos (ABDULLAH, et al., 2013; ZHOU, et al., 2013; CARVALHO et al., 2014; CARVALHO et al., 2016) e a lignina (NAVARRETE, et al., 2012; GHAFFAR; et al., 2014). Estas pesquisas visam substituir total ou parcialmente as materias primas derivadas do petróleo utilizadas nas sínteses dos adesivos (CARVALHO et al., 2014). Porém, tanto os adesivos sintéticos quanto os naturais contêm o formaldeído em sua composição, o qual pode ser liberado para o ambiente durante a síntese do adesivo, processo de colagem e até mesmo durante o uso da peça colada.

Neste contexto, os usos de adesivos de origem inorgânica pode ser uma solução em substituição aos que contém formaldeído em sua composição, (BIANCHE et al., 2017; MENDOZA, 2010; NG et al., 2018; PEREIRA et al., 2009), uma vez que, o formaldeído é um composto tóxico à saúde humana, podendo ser carcinógeno dependendo da intensidade e do tempo de exposição (KIM et al., 2011).

Dentre os adesivos inorgânicos, o silicato de sódio pode trazer alguns benefícios como boa resistência às intempéries, facilidade de manuseio, natureza não tóxica, além de disponibilidade abundante de matéria prima para sua fabricação (ZHANG et al., 2012).

Entretanto, algumas pesquisas tem demonstrado que a sua adesão com a madeira é baixa (BIANCHE et al., 2017; NG et al., 2018; TORKAMAN, 2010; ZHANG et al., 2012), sendo necessárias modificações para melhorá-la.

Uma das possibilidades é aditivar o silicato de sódio com os adesivos orgânicos, uma vez que esses já possuem boa adesão à madeira, podendo, portanto, aumentar a força de interação junto ao substrato, melhorando a qualidade de adesão com a madeira.

Outra forma de modificar o adesivo de silicato de sódio é a adição de flúor, na forma de fluoretos. O flúor, por ser eletronegativo, pode modificar o meio, afetando a basicidade ou a acidez de grupos funcionais das moléculas mais próximas, alterando as suas propriedades físico-químicas (PURSER et al., 2008).

Desse modo, o objetivo do trabalho foi determinar o efeito da aditivação do adesivo de silicato de sódio com aglutinantes fenólicos e fluoreto de potássio.

Assim, este estudo foi estruturado em cinco capítulos, conforme apresentado a seguir:

- Capítulo 1: Adesivos com polímeros naturais e inorgânicos para colagem de madeira.
- Capítulo 2: Adesivos de silicatos aditivados com fluoreto de potássio para colagem de madeira.
- Capítulo 3: Desempenho de adesivos de silicato de sódio aditivados com tanino-formaldeído.
- Capítulo 4: Colagem de madeira de *Pinus caribea* com adesivos à base de silicato de sódio aditivados com fenol-formaldeído.
- Capítulo 5: Adesivos de silicato de sódio aditivados com lignina-fenol-formaldeído para colagem de madeira.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABDULLAH, U. H.; ZHOU, X.; PIZZI, A.; MERLIN, A. Note on surface quality of plywood overlaid with mimosa (*Acacia mearnsii*) tannin and melamine urea formaldehyde impregnated paper: effects of moisture content of resin-impregnated papers before pressing on the physical properties of overlaid panels. **International Wood Products Journal**, v. 4, n. 4, p. 253-256, 2013.

BIANCHE, J. J.; TEIXEIRA, A. P. M.; LADEIRA, J. P. S.; CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, R. V. O.; Della Lucia, R. M. Cisalhamento na Linha de Cola de *Eucalyptus* sp. Colado com Diferentes Adesivos e Diferentes Gramaturas. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, RJ, v. 24, p. 1-9, 2017.

CARVALHO, A. G.; MORI, F. A.; MENDES, R. F.; ZANUNCIO, A. J. V.; DA SILVA, M. G.; MENDES, L. M.; MORI, C. L. S. O. Use of tannin adhesive from *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville in the production of OSB panels. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 72, n. 4, p. 425-432, 2014.

CARVALHO, A. G.; ZANUNCIO, A. J. V.; MORI, F. A.; MENDES, R. F.; MENDES, L. M. Adesivos naturais e sintéticos em painéis compensados. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, Pelotas, RS, v. 7, n. 1, p. 28-35, 2016.

GHAFFAR, S. H.; FAN, G. M. Lignin in straw and its applications as an adhesive. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 48, p. 92-101, 2014.

KIM, K. H.; JAHAN, S. A.; LEE, J. T. Exposure to formaldehyde and its potential human health hazards. **Journal of Environmental Science and Health, Part C**, v. 29, n. 4, p. 277-299, 2011.

MENDOZA, Z. M. S. H. **Efeito da inclusão laminar nas propriedades de painéis aglomerados fabricados com resíduos da indústria laminadora**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2010.

MENDOZA, Z. M. S. H.; BORGES, P. H. M.; RIBEIRO, A. S.; FERNANDES, F. B. Aspectos gerais sobre adesivos para madeira. **Multitemas**, Campo Grande, MS, v. 22, n. 51, p. 49-68, 2017.

NASCIMENTO, A. M.; GARCIA, R. A.; LUCIA, R. M. D. Qualidade de adesão de juntas coladas de diferentes espécies comerciais de madeira. **Cerne**, Lavras, MG, v. 19, n. 4, p. 593-601, 2013.

NAVARRETE, P.; PIZZI, A.; TAPIN-LINGUA, S.; BENJELLOUN-MLAYAH, B.; PASCH, H.; RODE, K.; DELMOTTE, L.; RIGOLET, S. Low formaldehyde emitting biobased wood adhesives manufactured from mixtures of tannin and glyoxalated lignin. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 26, n. 10-11, p. 1667–1684, 2012.

NG, C. W.; YIP, M. W.; LAI, Y. C. The study on the effects of sodium silicate on particleboard made from sugarcane bagasse. **Materials Science Forum**, v. 911, p. 66-70, 2018.

PEREIRA, F. A.; CARNEIRO, A. D. C. O.; VITAL, B. R.; Della Lúcia, R. M.; PATRÍCIO JÚNIOR, W.; BIANCHE, J. J. Propriedades físico-químicas de briquetes aglutinados com adesivo de silicato de sódio. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, RJ, v. 16, n. 1, p. 23-29, 2009.

PURSER, S.; MOORE, P. R.; SWALLOW, S.; GOUVERNEUR, V. Fluorine in medicinal chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 2, p. 320-330, 2008.

SILVA, B. C.; VIEIRA, M. C.; OLIVEIRA, G. L.; GONÇALVES, F. G.; RODRIGUES, N. D.; LELIS, R. C. C.; IWAKIRI, S. Qualidade de Compensados Fabricados com Adesivos à Base de Tanino-formaldeído de *Pinus oocarpa* e Fenol-formaldeído. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, RJ, v. 19, n. 4, p. 511-519, 2012.

TORKAMAN, J. Improvement of bondability in rice husk particleboard made with sodium silicate. *In: PROCEEDINGS OF THE SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE CONSTRUCTION MATERIALS AND TECHNOLOGIES*, 2010, Ancona, Italy: Universita Politecnica dele Marche, 2010. p. 125-133.

ZHANG, X. L.; WU, Y. Q.; HU, Y. C. Research on the properties of nanoparticles modified sodium silicate adhesive. **Advanced Materials Research**, v. 557, p. 1825-1829, 2012.

ZHOU, X.; PIZZI, A.; SAUGET, A.; NICOLLIN A.; LI, X.; CELZARD, A.; PASCH, H.; RODE, K. Lightweight tannin foam/composites sandwich panels and the cold-set tannin adhesive to assemble them. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 255-260, 2013.

CAPITULO 1: ADESIVOS COM POLÍMEROS NATURAIS E INORGÂNICOS PARA COLAGEM DE MADEIRA

1 REVISÃO LITERATURA

1.1 INTRODUÇÃO

A demanda por painéis de madeira vem aumentando a cada ano, devido às pressões ambientais e os custos envolvidos com o uso de madeira sólida. Em 2019, foram produzidas no Brasil, cerca de 6,9 milhões de metros cúbicos de painéis de madeira dos tipos Medium Density Fiberboard, High Density Fiberboard, Medium Density Particleboard e Hardboard (IBÁ, 2020), e 233 mil metros cúbicos de painéis do tipo OSB (FAO, 2020). Estes painéis têm como principais insumos a madeira de reflorestamento, eucalipto e pinus, e os adesivos de origem sintética como a melamina formaldeído, ureia-formaldeído e fenol formaldeído (PIZZI, 2003).

Dentre os adesivos sintéticos, destaca-se a ureia-formaldeído que é um produto da condensação polimérica entre grupos amina ou amida com aldeídos, normalmente formaldeído (PARK et al., 2011a). Esse adesivo possui certas vantagens, como baixo custo, facilidade de uso sob uma ampla variedade de condições de cura, solubilidade em água, resistência a chamas, alta reatividade e incolor depois de polimerizada (BORAN et al., 2011; MARRA, 1992). Por outro lado, a baixa resistência à umidade limita o seu uso, não sendo indicados para colagem de madeira expostas em ambientes externos ou com alta umidade relativa (IWAKIRI, 2005; PARK et al., 2011b).

Para resolver o problema da demanda do mercado por painéis em ambientes externos, a indústria vem adicionando adesivos capazes de suportar tais condições, como, por exemplo, a melamina-formaldeído e o fenol-formaldeído (CARVALHO, et al., 2014).

Adesivos de fenol-formaldeído são produtos de condensação do formaldeído com o fenol, sendo muito utilizados para colagem de madeira e derivados, devido à boa resistência ao calor, estabilidade dimensional e boa resistência à umidade (WANG et al., 2009). Também são usadas como agente de ligação para metais, vidros, papel, borrachas, entre outros (HIRANO et al., 2013). Entretanto, devido ao preço volátil do fenol, esses se tornam, na maioria das vezes, mais caras, principalmente, se comparadas à ureia-formaldeído (QIAO et al., 2015).

Os adesivos sintéticos são os mais utilizados pela indústria madeireira e seus coprodutos. Porém, a maioria deles emite formaldeído ao ambiente, seja durante a aplicação ao substrato, prensagem e até mesmo depois da colagem, sendo esse um dos principais gargalos dos principais adesivos para madeira, pois, estudos indicam que este composto pode afetar a saúde humana (NURYAWAN, 2017; SALEM, 2011; YU et al., 2018). Além disso, a matéria prima para sua síntese é de origem petrolífera que é um recurso limitado e susceptível a alterações de preço, principalmente, em épocas de crise como ocorreu na década de 1970 (CARNEIRO et al., 2012).

Neste período, o alto valor do petróleo impulsionou estudos buscando viabilizar matérias-primas alternativas que pudessem substituir, parcial ou totalmente, as matérias-primas de origem petrolífera (PIZZI, 1994). Dentre estas opções, as pesquisas por adesivos contendo polímeros de origem natural foi intensificada, destacando-se, em especial, os estudos dos adesivos tanino-formaldeído e atualmente, lignina-fenol-formaldeído (GHORBANI et al., 2016; GONÇALVES et al., 2017; QIAO et al., 2015; SANTIAGO et al., 2018; SILVA et al., 2017), buscando além de ganhos ambientais, redução no custo de produção.

1.2 ADESIVOS COM POLÍMEROS NATURAIS

Os taninos são substâncias naturais produzidas pelas plantas, com função de proteção contra ataques de agentes bióticos como insetos, microrganismos e herbívoros. Estão distribuídos em diversas partes dos vegetais como folhas, frutos, ramos e troncos, variando a quantidade de acordo com o gênero e espécie (PAES et al., 2013). Eles podem ser obtidos de diferentes fontes renováveis, como, por exemplo, do cerne de quebracho (*Schinopsis* sp.), da casca de acácia-negra (*Acacia mearnsii*), Pinus, Eucalipto, entre outras, sendo que suas propriedades variam entre espécies ou dentro da mesma espécie, dependendo da origem no tecido vegetal (MORI et al., 2001).

Quimicamente podem ser classificados como taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Os taninos hidrolisáveis são derivados de esqueletos de carbono (C₆ e C₁)_n e têm na sua constituição monômeros de ácido gálico ou ácido elágico (PAIVA et al., 2002). Já os taninos condensados são misturas de flavonóides (flavan 3-4 diol e flavan 3-ol), em vários graus de condensação e não taninos como carboidratos, gomas entre outros (PEÑA et al., 2006).

Estas unidades flavonóides são unidas entre si pelos carbonos C₄ – C₆ ou C₄ – C₈ para formar taninos compostos. Porém, quando as posições dos carbonos seis e oito estão livres, ficam disponíveis para reagir com o formaldeído (Figura 1), formando o adesivo de tanino-formaldeído (PIZZI, 1994).

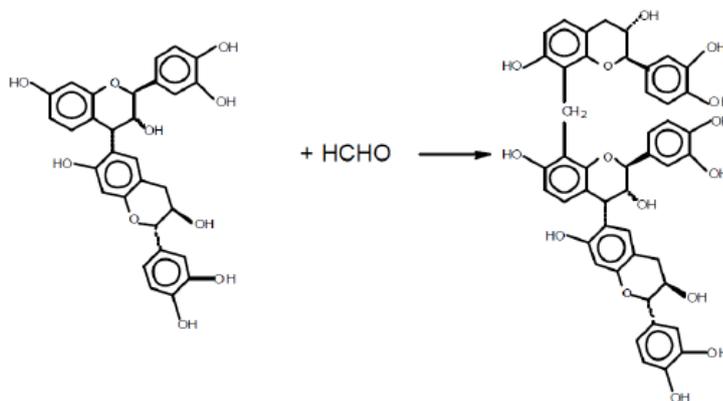


Figura 1: Reação entre tanino e formaldeído.
Fonte: TANAC, 2019.

Normalmente, a estrutura química do tanino indica o tipo de aplicação do mesmo para adesivos. Taninos hidrolisáveis possui baixo caráter nucleofílico, tendo baixa reatividade com o formaldeído. Além disso, a falta de estrutura polimérica na sua forma natural e a baixa produção contribui para diminuir sua aplicação a nível industrial (PIZZI, 2018). Por outro lado, os taninos condensados são mais reativos, devido ao forte caráter nucleofílico do anel A, conferindo capacidade de policondensação com aldeídos/formaldeído, ou de auto condensação sem a presença de qualquer agente reticulador externo formando um polímero de estrutura rígida (PIZZI, 2003).

Por serem formados por estruturas poliméricas, os taninos condensados, quando utilizados como adesivo, necessitam de baixas quantidades de formaldeído para cura. Alguns autores utilizaram 10% (CARNEIRO et al., 2004; CARNEIRO et al., 2009; MELO et al., 2010; SOUZA et al., 2017) e outros 20% (CARVALHO et al., 2014; VIEIRA et al., 2011; VIEIRA et al., 2014) de formaldeído em relação à massa seca de sólidos de tanino.

Dentre os taninos condensados, os flavonóides do tipo resorcinólico, presentes na casca de acácia negra ou quebracho, são mais utilizados como adesivos para colagem a quente (FERREIRA et al., 2009). Enquanto que, os taninos do tipo floroglucinólicos, encontrados em espécies de pinus, têm um grupo hidroxílico adicional no anel A da unidade flavonóide,

conferindo maior reatividade e desta forma, podem ser utilizados para colagem à temperatura ambiente (PIZZI, 2018).

Os adesivos à base de taninos têm algumas limitações. Os extratos tânicos contêm além de substâncias fenólicas ativas, traços de aminoácidos e, principalmente, açúcares e gomas de alta massa molecular, o que contribui para o aumento da viscosidade do adesivo acarretando perda na qualidade da linha de cola (CARNEIRO et al., 2009; PIZZI, 1989).

Apesar destas limitações, existem várias pesquisas sobre a utilização de taninos na forma de solução ou em mistura com adesivos sintéticos (GONÇALVES et al., 2017; SANTIAGO et al., 2018; SILVA et al., 2012; SOUZA et al., 2017). Quando utilizados como substitutos parciais nos adesivos sintéticos, como por exemplo, no adesivo de ureia-formaldeído e fenol-formaldeído, os taninos condensados, devido à sua natureza fenólica, podem reagir com o formaldeído presente em excesso nestas formulações, podendo assim, reduzir a emissão de formaldeído na colagem da madeira e de seus subprodutos (BISANDA et al., 2003; GONÇALVES et al., 2017; SANTIAGO et al., 2018).

Outra possibilidade promissora na busca pela redução no consumo de matéria prima de origem petrolífera durante a síntese de adesivos é o uso da lignina como substituto parcial do fenol nas formulações do fenol-formaldeído ou como aditivo ao adesivo de ureia-formaldeído (LEE et al., 2015). A lignina possui anéis aromáticos fenólicos que podem reagir com o formaldeído formando um polímero com características hidrofóbicas, propriedade interessante ao se pensar na possibilidade do uso da lignina como um substituto na síntese de adesivos (PÉREZ et al., 2009). Entretanto, a baixa reatividade devido à ausência ou poucos sítios reativos disponíveis para se ligarem aos outros componentes da formulação adesiva pode ser um problema (PIZZI, 1989).

Uma das possibilidades para melhorar a reatividade da lignina é a sua modificação química, sendo os processos mais promissores a metilação ou hidróximetilação, desmetilação e fenolação (VÁZQUEZ et al., 1997).

A fenolação feita na lignina, antes do início da síntese do adesivo, aumenta o número de sítios ativos na mesma, isto permite adicionar maiores porcentagens de lignina às formulações adesivas para madeira (ÇETIN et al., 2002). Entretanto, a substituição parcial do fenol pela lignina durante a síntese do adesivo lignina-fenol-formaldeído, ocasiona um aumento de viscosidade, comprometendo sua aplicação (SANTOS, 2016).

Segundo Pizzi (2003), o uso de metanol ou álcool metílico, diminui a velocidade da reação de síntese adesiva e aumenta o tempo de gelatinização. Esse retardo ocorre devido à formação de hemifenóis entre os álcoois e o formaldeído. Este efeito pode ser benéfico

quando se sintetiza adesivos à base de lignina, pois o álcool metílico reduz a velocidade das reações de condensação tendo como consequência menor viscosidade.

Alguns autores, concluíram que a substituição parcial da lignina pelo fenol no adesivo de fenol-formaldeído é viável (KOUSINI et al., 2011; SANTOS, 2016), apresentando bons resultados de adesão. Entretanto, até o momento não foi encontrada formulações adesivas à base de lignina que tenham desempenho superior ao dos adesivos convencionais.

Apesar dos vários estudos realizados sobre os adesivos naturais buscando substituir, parcialmente ou totalmente, os polímeros sintéticos para colagem de madeira, a presença de formaldeído em sua composição química ainda acarreta numa desvantagem, sendo necessário buscar alternativas para solucionar este problema. Uma destas possibilidades seria a utilização de adesivos de origem inorgânica, e, em especial, o silicato de sódio que pode ser promissor.

1.3 ADESIVOS INORGÂNICOS

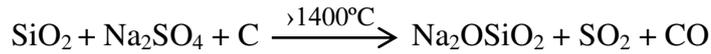
1.3.1 Silicato de Sódio

Silicatos são compostos constituídos de silício e oxigênio (Si_xO_y), formados por tetraedros $[\text{SiO}_4]^{-4}$ isolados ou como polímeros, sendo que a união se dá via oxigênio que pode estar arranjados em cadeias, em camadas ou em sistemas tridimensionais (SJÖBERG, 1996; KLEIN et al., 2008).

Cada cátion Si^{+4} liga-se de forma covalente a quatro ânions de oxigênio O^{-2} situados nos vértices do tetraedro. Esta estrutura possibilita que cada átomo de oxigênio ligue ao hidrogênio ou a outro tetraedro de sílica por compartilhamento de oxigênio, ou aos metais alcalinos (Sódio, Potássio, Lítio) que por serem hidrossolúveis, formam vários compostos com aplicações na indústria (SHREVE, 1980).

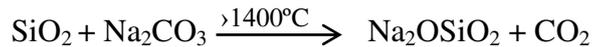
Dentre esses compostos, destaca-se o silicato de sódio que é uma combinação de dióxido de silício (SiO_2) com o óxido de sódio (Na_2O). A variação na razão em massa e na razão molar entre os óxidos geram produtos com especificações variadas e com características específicas para cada utilização nos diversos segmentos do mercado (LINK et al., 2013).

Industrialmente, o silicato de sódio pode ser produzido de duas formas, sendo a primeira pela reação química da fusão de areia de sílica (SiO_2) com o sulfato de sódio (Na_2SO_4) e carbono (C). Porém, esse processo foi proibido devido à emissão de dióxido de enxofre que libera ácido sulfúrico para atmosfera (BARBA, 2002).



Fonte: PINTO, 2006.

A segunda é pela reação química da fusão de areia de sílica (SiO_2) com o carbonato de sódio (Na_2CO_3). As reações ocorrem no interior de fornos com temperatura acima de 1400°C (MARTINES et al., 1996).



Fonte: MARTINES et al., 1996.

Dentro do forno, ocorre a fusão direta do dióxido de sílcio e o carbonato de sódio em percentagens pré-determinadas, e como resultado, ocorre à formação do silicato anidro no estado fundido e anidro carbônico no estado gasoso (FAWER et al., 1999).

Após a formação do silicato anidro, ele pode ser arrefecido e reduzido para formar o silicato em pó ou pode ser dissolvido em água no interior de autoclaves, sob pressão e em temperatura elevada (KEAWTHUN et al., 2014).

Quando dissolvido em água, o sódio ataca a matriz de sílcio formando grupos silanol (Si-OH) e produzindo álcalis que reagem no sistema e atacam a ligação de siloxo ($-\text{Si-O}$) produzindo novas moléculas de silanóis (PINTO, 2006).



Fonte: PINTO, 2006.

Após a concentração desejada, o silicato de sódio é descarregado da autoclave, purificada por decantação e filtração, e na sequência submetida a testes laboratoriais. Posteriormente, a solução é enviada para o tanque de armazenamento (SHREVE, 1980).

Dependendo da relação $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ o silicato de sódio pode conter diferentes proporções de estruturas moleculares (Figura 2), sendo identificadas pela nomenclatura Q^i que é utilizada para marcar o número "i" de conexões diretas de um tetraedro $[\text{SiO}_4]$ para outros vizinhos (VIDAL et al., 2016).

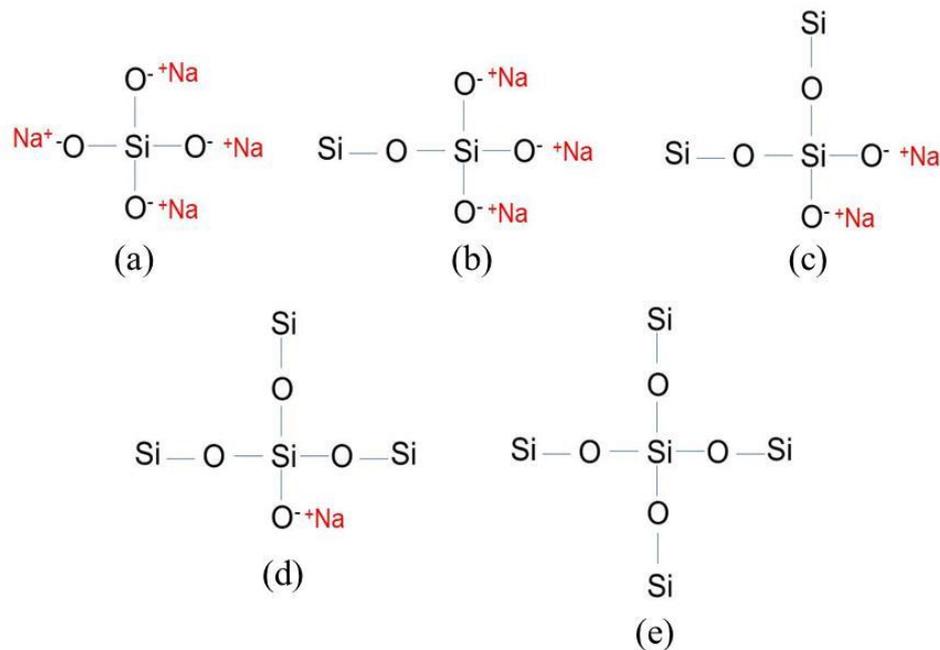


Figura 2: Estrutura molecular de soluções de silicato de sódio de acordo com os tipos de Q^i : Q^0 (a), Q^1 (b), Q^2 (c), Q^3 (d) e Q^4 (e).

Fonte: ADAPTADO DE VIDAL et al., 2016.

Além dos tipos de estruturas moleculares, a relação de SiO_2/Na_2O , quando aumentada, eleva a viscosidade e reduz o teor de sólidos da solução de silicato de sódio (PINTO, 2006). Segundo Ferreira (2013a), o teor de sólidos diminui devido à diferença entre a massa molar do óxido de silício (60,08 g/mol) e sódio (61,98 g/mol), enquanto que a viscosidade aumenta devido à polimerização da solução de silicato.

Outras formas de induzir a polimerização do silicato de sódio é a alteração do pH (NORDSTRÖM et al., 2011), a adição de ácidos fracos (gás CO_2 ou ésteres orgânicos) ou pela remoção da água (BROW, 2000; VOITOVICH 2010).

A alteração do pH do silicato de sódio está diretamente relacionado com a estabilidade dos colóides. O máximo de estabilidade coloidal das soluções de sílica, ocorre em seu ponto isoéletrico a pH 2. Abaixo de pH 2 a reação de condensação é proporcional à concentração de protons, enquanto que acima é proporcional à concentração de íons hidróxido (VILLANUEVA, 2015). Porém, a adição de íons hidróxido aumenta a taxa de reações de condensação do silanol, até atingir pH 5-6, tendo a menor estabilidade coloidal. A partir deste ponto, ocorre repulsão eletrostática entre colóides, sendo que para pH acima de 10,5, a taxa de dissolução da sílica torna-se significativa e a estrutura dos colóides nas soluções não estão bem definidos (NORDSTRÖM et al., 2011).

Comercialmente, o silicato de sódio pode ser encontrado no estado sólido, na forma de pó branco, ou no estado líquido, na forma aquosa. Estas soluções possuem composições caracterizadas por razão molar $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 1,8 a 4 (proporções de 2,0 e 3,3 são composições padrão) e teor de SiO_2 de 25 a 30% em peso (BÖSCHEL et al., 2003).

Estas diferentes composições, geram silicatos de sódio com moléculas contendo diferentes formas, arranjo e percentuais Q^i (Figura 3), possibilitando a produção industrial de vários tipos de silicato de sódio, cada qual com um emprego específico (PINTO, 2006).

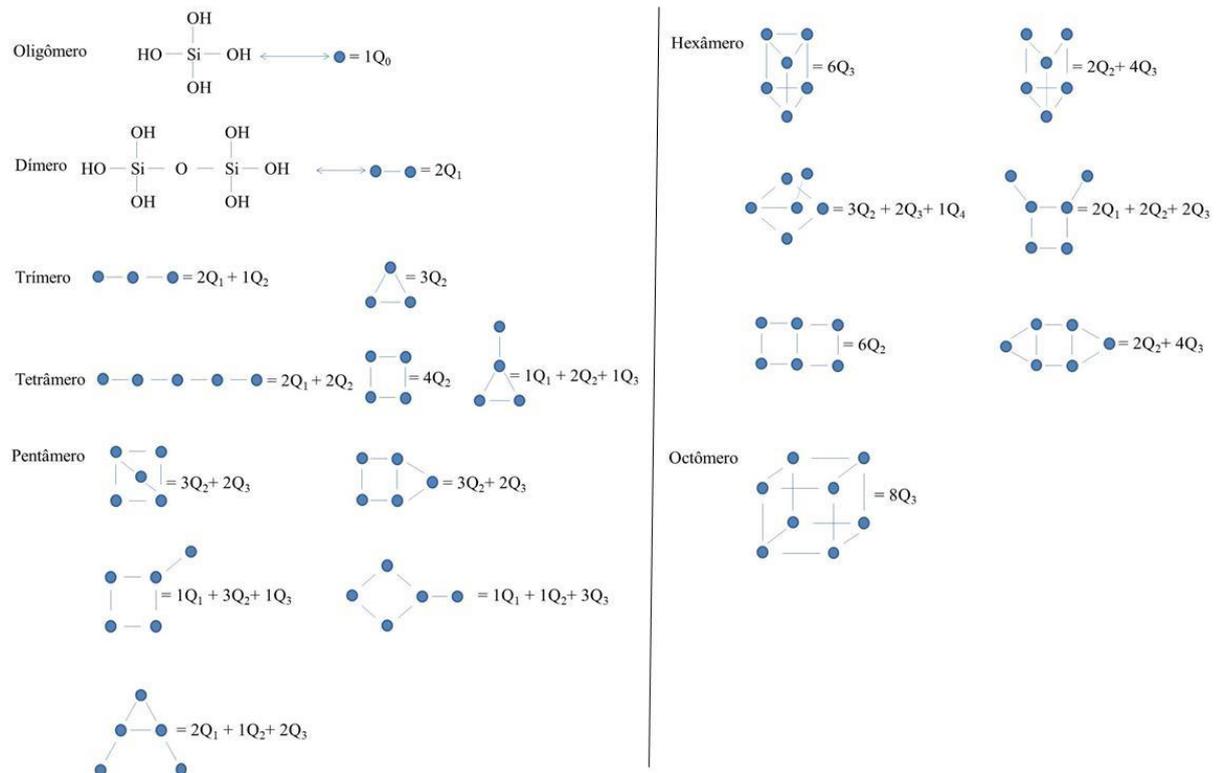


Figura 3: Tipos de moléculas encontradas no silicato de sódio.
Fonte: SJÖBERG, 1996.

Atualmente, o silicato de sódio é utilizado na fabricação de catalisadores, à base de sílica e sílica-gel (LIN et al., 2019), nas formulações de detergentes aumentando a eficiência do tensoativo (SILVA, 2011), na proteção de metais da corrosão, formando uma película protetora na superfície (DIN et al., 2017). Também são utilizados como aditivos para acelerar a cura de cimento (JANSSON et al., 2015), no tratamento de água funcionando como sequestrador de ferro e manganês (SILVA, 2011), em porta corta fogo, usados como aglomerantes (PEREYRA et al., 2009) e na produção de briquetes (PEREIRA et al., 2009). Como adesivos, são utilizados na indústria de tubetes, barricas, papel corrugados, fibra de vidros, cerâmicas, fundição, entre outros (MENDOZA, 2010), geralmente com razões molares

$\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 2,5 até 3,8 (FERREIRA, 2013a). A proporção de 3,3 é mais comumente usada em produtos de papel ou amianto, no entanto, proporções menores podem ser interessantes devido à maior concentração de sólidos. Contudo, em relações molares $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ abaixo 2, as ligações adesivas são fracas e mais sensíveis à água. Em proporções acima de 4,0, a resistência do adesivo é menor, embora a resistência à água seja melhor (ILER, 1979).

O estudo do adesivo de silicato de sódio para colagem de madeira e derivados, ainda são incipientes (LIU et al., 2012; LIU et al., 2015; NG et al., 2018). Porém, sabe-se que o adesivo de silicato de sódio tem boa resistência à intemperies, facilidade de manuseio e não são tóxicos. Entretanto, possuem baixa adesão (ZHANG et al., 2012), que se torna mais reduzida em presença de água (PETRIE, 2000), restringindo o seu uso pela indústria madeireira.

Bianche et al. (2017), estudaram diferentes adesivos para madeira. Observaram que a resistência ao cisalhamento na linha de cola de lâminas coladas com silicato de sódio foram inferiores aos demais adesivos.

A baixa adesão do adesivo de silicato de sódio pode ser devido à geometria tetraédrica de suas moléculas, que na polimerização pode assumir um arranjo tridimensional complexo fazendo com que somente a parte externa deste arranjo participe da interação com a madeira, diminuindo o número de frequências de ligações ao longo do substrato. No entanto, não há pesquisas que comprove esta teoria.

Neste contexto, a busca por formulações à base de silicatos que possibilite melhorar a adesão é necessária. Uma das possibilidades seria a aditivação do silicato de sódio com adesivos fenólicos.

Os adesivos fenólicos tem boa interação com a madeira podendo ocorrer ligações covalentes entre o adesivo e a madeira. No entanto, essa tem sido uma área de debate devido à dificuldade de determinar essa ligação. Porém, ligações de hidrogênio e interações do tipo dipolo-dipolo, apesar de mais fracas, se em maiores frequências ao longo do substrato, pode ser as principais responsáveis pelo aumento na resistência na linha de cola (ROWELL, 2012).

Outra possibilidade de modificar o silicato de sódio é a sua aditivação com o flúor. Por ser muito eletronegativo, a sua incorporação na molécula tem forte efeito sobre a acidez ou basicidade dos grupos funcionais próximos, alterando a propriedade físico-química da molécula (PURSER et al., 2008). Além disso, o átomo de flúor possui raio atômico bem próximo dos átomos de hidrogênio e oxigênio, isso possibilita que ele substitua o átomo de hidrogênio ou um grupo hidroxilo (OH) nas moléculas (ISANBOR et al., 2006).

Entretanto, o flúor é um gás tóxico, sendo perigoso o seu manuseio (DINOIU, 2006), porém é possível utilizá-lo na forma de fluoretos (BOECHAT et al., 2015).

Dentre as fontes de fluoretos, destaca-se o fluoreto de potássio que é o mais utilizado, devido a ser um material de fácil obtenção, de baixo custo e não ser tóxico. Além disso, o fluoreto de potássio é muito mais reativo que o fluoreto de sódio e ao mesmo tempo é menos higroscópico que o fluoreto de cézio (ANDO et al., 1987).

O fluoreto de potássio tem sido muito utilizado no processo de fluoração em produtos farmacêuticos, também são uteis em indústrias de cerâmica e vidraria, no segmento de solda e fundição, entre outros (FERREIRA, 2013b). Entretanto, o seu uso para modificar as propriedades de adesivos não são encontrados na literatura.

1.4 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ANDO, T.; CLARK, J. H.; CORK, D. G.; HANAFUSA, T.; ICHIHARA, J.; KIMURA, T. Fluoride-alumina reagents: The active basic species. **Tetrahedron Letters**, v. 28, n. 13, p. 1421-1424, 1987.

BARBA, A.; BELTRÁN, V.; FELIU, C.; GÁRCIA, J.; GINÉS, F.; SACHES, E.; SANZ, V. **Materias primas para la fabricación de soportes de baldosas cerámicas**. 2ªEd. Castañeda: Instituto de Tecnologia Cerámica – ITC-AICE, 2002. 292p.

BIANCHE, J. J.; TEIXEIRA, A. P. M.; LADEIRA, J. P. S.; CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, R. V. O.; Della Lucia, R. M. Cisalhamento na Linha de Cola de *Eucalyptus* sp. Colado com Diferentes Adesivos e Diferentes Gramaturas. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, RJ, v. 24, p. 1-9, 2017.

BISANDA, E. T. N.; OGOLA, W. O.; TESHAI, J. V. Characterization of tannin resin blends for particle board applications. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 6, p. 593-598, 2003.

BOECHAT, N.; PINTO, A. C.; BASTOS, M. M. Métodos seletivos de fluoração de moléculas orgânicas. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1323-1338, 2015.

BORAN, S.; USTA, M.; GUMUSKAYA, E. Decreasing formaldehyde emission from medium density fiberboard panels produced by adding different amine compounds to urea formaldehyde resin. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 31, n. 7, p. 674-678, 2011.

BÖSCHEL, D.; JANICH, M.; ROGGENDORF, H. Size distribution of colloidal silica in sodium silicate solutions investigated by dynamic light scattering and viscosity measurements. **Journam of Colloid and Interface Science**, v. 267, n. 2, p. 360-368, 2003

BROW, J. R. **Fonseco ferrous foundryman's handbook**. 1ª Ed. Oxford Auckland, Boston: Butterworth-Heinemann, 2000. 360p.

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; CASTRO, A. F. N. M.; SANTOS, R. C.; CASTRO, R. V. O.; PINHEIRO, M. A. Parâmetros cinéticos de adesivos produzidos a partir de taninos de *Anadenanthera peregrina* e *Eucalyptus grandis*. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 36, n. 4, p. 767-775, 2012.

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; FREDERICO, P. G. U.; SANTOS, R. C.; JÚNIOR, W. P. S. Efeito da hidrólise ácida dos taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden nas propriedades dos adesivos tânicos. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 33, n. 4, p. 733-739, 2009.

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; PIMENTA, A. S.; Della Lucia, R. M. Propriedades de chapas de flocos fabricadas com adesivo de Uréia-formaldeído e de taninos da casca de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden ou de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 28, n. 5, p. 715-724, 2004.

CARVALHO, A. G.; LELIS, R. C. C.; NASCIMENTO, A. M. Avaliação de adesivos à base de taninos de *Pinus caribea* var. *bahamensis* e de *Acacia mearnsii* na fabricação de painéis aglomerados. **Ciência Florestal**, Santa Maria, RS, v. 24, n. 2, p. 479-489, 2014.

ÇETIN, N. S.; OZMEN, N. Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production I. Organosolv lignin modified resins. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, v. 22, n. 6, p. 477-480, 2002.

DIN, R. U.; BORDO, K.; TABRIZIAN, N.; JELLESEN, M. S.; AMBAT, R. Steam based conversion coating on AA6060 alloy: Effect of sodium silicate chemistry and corrosion performance. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 78-89, 2017.

DINOIU, V. Fluorine chemistry: past, present and future. **Revue Roumaine de chimie**, v.56, n.12, p.1141-1152, 2006.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION – FAO. Disponível em: <<http://fao.org/faostat/en/#home>>. Acesso em: 13 de novembro de 2020.

FAWER, M.; CONCANNON, M.; RIEBER, W. Life Cycle Inventories for the Production of Sodium Silicates. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 4, n. 4, p. 207-212, 1999.

FERREIRA, A. L. G. **Novos processos de fluoração em química farmacêutica industrial**. 2013. Dissertação (Mestre em Química Farmacêutica Industrial), Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra, Coimbra, 2013b.

FERREIRA, E. S.; LELIS, R. C. C.; BRITO, E. O.; NASCIMENTO, A. M., MAIA, J. L. S. Teores de taninos da casca de quatro espécies de pinus. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, RJ v. 16, n. 2, p. 30-39, 2009.

FERREIRA, M. J. **Obtenção de silicato de sódio por lixívia alcalina a partir da cinza da casca de arroz (cinza da casca de arroz) para uso como defloculante.** 2013. Dissertação (Mestre em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2013a.

GHORBANI, M.; LIEGNER, F.; VAN HERWIJNEN, H. W. G.; PFUNGEN, L.; KRAHOFER, M.; BUDJAV, E.; KONNERTH, J. Lignin phenol formaldehyde resoles: The impact of lignin type on adhesive properties. **Bioresources**, v. 11, n. 3, p. 6727-6741, 2016.

GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C.; OLIVEIRA, J. T. S.; GARCIA, R. A.; BRITO, E. O. Chapas aglomeradas confeccionadas com ureia-formaldeído sob adição de tanino em pó. **Ciência Florestal**, Santa Maria, RS, v. 27, n. 4. p. 1349-1363, 2017.

HIRANO, K.; ASAMI, M. Phenolic resins – 100 years of progress and their future. **Reactive & Functional Polymers**, v. 73, n. 2, p. 256-269, 2013.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. Relatório IBA 2020. São Paulo. 2020.

ILER, K. R. **The chemistry of silica. Solubility:** polymerization, colloid and surface properties and biochemistry. New York: John Wiley & Sons, 1979. 801p.

ISANBOR, C.; HAGAN, D. O. Fluorine in medicinal chemistry: A review of anti-cancer agents. **Journal of Fluorine chemistry**, v. 127, n. 3, p. 303-319, 2006.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída.** 2ªEd. Curitiba: FUPEF, 2005. 254p.

JANSSON, H.; BERNIN, D.; RAMSER, K. Silicate species of water glass and insights for alkali-activated green cement. **Aip Advances**, v. 5, n. 6, p. 67-167, 2015.

KEAWTHUN, M.; KRACHODNOK, S.; CHAISENA, A. Conversion of waste glasses into sodium silicate solutions. **International Journal of Chemical Science**, v. 12, n. 1, p. 83-91, 2014.

KLEIN, H. J.; LIBEAU, F. Computerized crystal-chemical classification of silicates and related materials with CRYSTANA and formula notation for classified structures. **Journal of solid state chemistry**, Kiel, v. 181, n. 9, p. 2412-2417, 2008.

KOUISNI, L.; FANG, Y.; PALEOLOGOU, M.; AHVAZI, J.; HAWARI, J.; ZHANG, Y.; WANG, X. M. Kraft lignin recovery and its use in the preparation of lignin based-phenol formaldehyde resins for plywood. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucharest, v. 45, n. 7, p. 515-520, 2011.

LEE, S. J.; KIM, H. J.; CHO, E. J.; SONG, Y. BAE, H. Isolation and characterization of lignin from the oak wood bioethanol production residue for adhesives. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 72, p. 1056-1062, 2015.

LIN, Y. F.; SYU, C. R.; HUANG, K. W.; LIN, K. Y. A. Syntheses of silica aerogel membranas using low-cost silicate precursors for carbon dioxide capture. **Chemical Physics Letters**, v. 726, p. 13-17, 2019.

LINK M.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Influência da razão SiO₂:Na₂O do silicato de sódio na defloculação de suspensões aquosas empregadas na conformação por colagem de barbotinas. **Cerâmica Industrial**, v. 18, n. 1, p. 25-28, 2013.

LIU, X.; ZHANG, X.; LONG, K.; ZHU, X.; YANG, J.; WU, Y.; YANG, S. PVA wood adhesive modified with sodium silicate cross-linked copolymer. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOBASE MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING (BMSE), 2012, Changsha, China: International Conference on. IEEE, 2012. p.108-111.

LIU, X.; WU, Y.; ZHANG, X.; ZUO, Y. Study on the effect of organic additives and inorganic fillers on properties of sodium silicate wood adhesive modified by polyvinyl alcohol. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 1528-1542, 2015.

MARRA, A. A. **Technology of wood bonding – Principles in practice**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992, 454p.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR, M. J. Sílica com diferentes granulações a partir de vidro-líquido. **Química Nova**, Araraquara, SP, v. 19, n. 5, p. 469-472, 1996.

MELO, R. R.; SANTINI, E. J.; HASELEIN, C. R.; STANGERLIN, D. M.; MULLER, M. T.; DEL MENEZZI, C. H. S. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados de *Eucalyptus grandis* colados com ureia-formaldeído e tanino-formaldeído. **Revista Floresta**, Curitiba, PR, v. 40, n. 3, p. 497-506, 2010.

MENDOZA, Z. M. S. H. **Efeito da inclusão laminar nas propriedades de painéis aglomerados fabricados com resíduos da indústria laminadora**. 2010. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2010.

MORI, C.; PIMENTA, A. S.; VITAL, B. R.; MORI, A. M. Uso de taninos de três espécies de *Eucalyptus* na produção de adesivos para colagem de madeira. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 25, n. 1, p. 19-28, 2001.

NG, C. W.; YIP, M. W.; LAI, Y. C. The study on the effects of sodium silicate on particleboard made from sugarcane bagasse. **Materials Science Forum**, v. 911, p. 66-70, 2018.

NORDSTRÖM, J.; NILSON, E.; JARVOL, P.; NAYERI, M.; PALMQVIST, A.; BERGENHOLTZ, J.; MATIC, A. Concentration and pH dependence of highly alkaline sodium silicate solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 1, p. 37-45, 2011.

NURYAWAN, A.; RISNASARI, I.; SUCIPTO, T.; HERI ISWANTO, A.; ROSMALA DEWI, R. Urea-formaldehyde resins: production, application and testing. *In*: IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING. 2017, Medan, Indonésia, Department of Forest Products Technology, Faculty of Forestry, University of Sumatera Utara, 2017. p. 1-10.

- PAES, J. B.; DINIS, C. E. F.; LIMA, C. R.; BASTOS, P.M.; NETO, P. N. M. Taninos condensados da casca de angico-vermelho (*anadenanthera colubrina var. cebil*) extraídos com soluções de hidróxido e sulfito de sódio. **Revista Caatinga**, Mossoró, RN, v. 26, n. 3, p. 22-27, 2013.
- PAIVA, S. R.; HERINGER, A. P.; FIGUEIREDO, M. R.; KAPLAN, M. A. C. Taninos condensados de espécies de plumbaginaceae. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, RJ, v. 9, n. 1, p. 153-157, 2002.
- PARK, B. D.; JEONG, H. W. Hydrolytic stability and crystallinity of cured urea – formaldehyde resin adhesives with different formaldehyde/urea mole ratios. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 31, n. 6, p. 524-529, 2011a.
- PARK, B. D.; KANG, E. C.; PARK, S. B.; PARK, J. Y. Empirical correlations between test methods of measuring formaldehyde emission of plywood, particleboard and medium density fiberboard. **European Journal of Wood and Wood Products**, Berlin, v. 69, n. 2, p. 311-316, 2011b.
- PEÑA, C.; LARRAÑAGA, M.; GABILONDO, N.; TEJADO, A.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Syntesis and characterization of phenolic novolacs modified by chestnut and mimosa tannin extracts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 6, p. 4412-4419, 2006.
- PEREIRA, F. A.; CARNEIRO, A. D. C. O.; VITAL, B. R.; Della Lúcia, R. M.; PATRÍCIO JÚNIOR, W.; BIANCHE, J. J. Propriedades físico-químicas de briquetes aglutinados com adesivo de silicato de sódio. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, RJ, v. 16, n. 1, p. 23-29, 2009.
- PEREYRA, A. M.; GIUDICE, C. A. Flame-retardant impregnants for woods based on alkaline silicates. **Fire Safety Journal**, v. 44, n. 4, p. 497-503, 2009.
- PÉREZ, S. M.; OLIET, M.; ALONSO, M. V.; RODRÍGUES, F. Cure kinetics of lignin-novolac resins studied by isoconversional methods. **Thermochemica Acta**, v. 487, n. 1-2, p. 39-42, 2009.
- PETRIE, E.M. **Handbook of adhesives and sealants**. New York: McGraw-Hill, 2000. 764p.
- PINTO, A. T. **Introdução ao estudo dos geopolímeros**. Portugal: Editora UTAD, Universidade de Trás-Os-Montes e Alto Douro, 2006.
- PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. 3ªEd. New York: CEC press, 2018. 644p.
- PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesives technology**. 2ªEd. New York: Marcel Dekker,. 2003.
- PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesives technology**. New York: Marcel Dekker, 1994.

PIZZI, A. **Wood Adhesives: Chemistry and Technology**. New York: Marcel Dekker, 1989. 416p.

PURSER, S.; MOORE, P. R.; SWALLOW, S.; GOUVERNEUR, V. Fluorine in medicinal chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 2, p. 320-330, 2008.

QIAO, W.; LI, S.; GUO, G.; HAN, S.; REN, S.; MA, Y. Synthesis and characterization of phenol-formaldehyde resin using enzymatic hydrolysis lignin. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1417-1422, 2015.

ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. 2^oEd. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2012. 669p.

SALEM, M. Z. M.; BÖHM, M.; BARCIK, S.; BERÁNKOVÁ, J. Formaldehyde emission from wood-based panels bonded with different formaldehyde-based resins. **Dryna Industrija**, v. 62, n. 3, p. 177-183, 2011.

SANTIAGO, S. B.; GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C.; SEGUNDINHO, P.G. A.; PAES, J. B.; ARANTES, M. D. C. Colagem de madeira de eucalipto com adesivos naturais. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, RJ, v. 23, n. 3, 2018.

SANTOS, L. C. **Síntese e caracterização de adesivos lignina-fenol-formaldeído para madeira e derivados**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2016.

SHREVE, R. N.; ANDREW, J.; BRINK, Jr. **Indústrias de Processos Químicos**. 4^oEd. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan LTDA, 1980. 708 p.

SILVA, B. C.; VIEIRA, M. C.; OLIVEIRA, G. L.; GONÇALVES, F. G.; RODRIGUES, N. D.; LELIS, R. C. C.; IWAKIRI, S. Qualidade de Compensados Fabricados com Adesivos à Base de Tanino-formaldeído de *Pinus oocarpa* e Fenol-formaldeído. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, RJ, v. 19, n. 4, p. 511-519, 2012.

SILVA, J. P. P. **Mecanismo de ação do silicato de sódio como depressor em flotação**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2011.

SILVA, M. A.; SANTOS, P. V.; SILVA, G. C.; LELIS, R. C. C.; NASCIMENTO, A. M.; BRITO, E. O. Utilização de lignosulfonato e adesivo fenol-formaldeído na produção de painéis aglomerados. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, SP, v. 45, n. 115, p. 423-433, 2017.

SJÖBERG, S. Sílica in aqueous environments. **Journal of Non.Crystalline Solids**, v.196, p.51-57, 1996.

SOUZA, J. T.; MENEZES, W. M.; HASELEIN, C. R.; BALDIN, T.; AZAMBUZA, R. R.; MORAIS, W. W. C. Avaliação das propriedades físico-mecânicas de painéis de casca de arroz e adesivo tanino-formaldeído. **Ciência Florestal**, Santa Maria, RS, v. 27, n. 3, p. 1003-1025, 2017.

TANAC. Disponível em:

<https://www.tanac.com.br/sites/default/files/CT_PHENOTAN_AP_PT_0.pdf>

Acesso em: 29/01/2019.

VÁZQUEZ, G.; GONZÁLEZ, S.; FREIRE, S.; ANTORRENA, G. Effect of chemical modification of lignin on the gluebond performance of lignin-phenolic resins. **Bioresource Technology**, v. 60, n. 3, p. 191-198, 1997.

VIDAL, L.; JOUSSEIN, E.; COLAS, M.; CORNETTE, J.; SANZ, J.; SOBRADOS, I.; GELET, J. L.; ABSI, J.; ROSSIGNOL, S. Controlling the reactivity of silicate solutions: A FTIR, RAMAN and NMR study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 503, p. 101-109, 2016.

VIEIRA, M. C.; LELIS, R. C. C.; RODRIGUES, N. D. Propriedades químicas de extratos tânicos da casca de *Pinus oocarpa* e avaliação de seu emprego como adesivo. **Cerne**, Lavras, MG, v. 20, n. 1, p. 47-54, 2014.

VIEIRA, M. C.; LELIS, R. C. C.; SILVA, B. C. S.; OLIVEIRA, G. L. Tannin Extraction from the Bark of *Pinus oocarpa* var. *oocarpa* with Sodium Carbonate and Sodium Bisulfite. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, RJ, v. 18, n. 1, p. 1-8, 2011.

VILLANUEVA, F. M. E. **Recubrimientos antimicrobianos via sol-gel: Su aplicación em el control de formación de biofilms**. 2015. Tese de Doutorado (Cátedra de Química Analítica Instrumental – IQUIMEFA) – Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2015.

VOITOVICH, V. A. Curing agents of silicate based adhesives. **Polymer Science**, Series D, v. 3, n. 3, p. 174-176, 2010.

WANG, J.; JIANG, H.; JIANG, N. Study on the pyrolysis of phenol-formaldehyde (PF) resin and modified PF resin. **Thermochimica Acta**, v. 496, n. 1-2, p. 136-142, 2009.

YU, Y.; XU, P.; CHEN, C.; CHANG, J.; LI, L. Formadehyde resin modified by bio-oil under radiant floor heating condition. **Building and Environment**, v. 144, p. 565-572, 2018.

ZHANG, X. L.; WU, Y. Q.; HU, Y. C. Research on the properties of nanoparticles modified sodium silicate adhesive. **Advanced Materials Research**, v. 557, p. 1825-1829, 2012.

CAPÍTULO 2: ADESIVOS DE SILICATOS ADITIVADOS COM FLUORETO DE POTÁSSIO PARA COLAGEM DE MADEIRA

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar o efeito da adição do fluoreto de potássio (KF), em diferentes porcentagens, nas propriedades do adesivo e da linha de cola do silicato de sódio (SS). O KF foi hidratado na proporção de 35 gramas, em pó, para 65 gramas de água, e posteriormente, ele foi adicionado ao adesivo comercial de silicato de sódio nas proporções de 2, 4 ou 6%. O adesivo de ureia-formaldeído (UF) foi empregado como testemunha. Lâminas de *Pinus caribaea* medindo 0,63 x 10 x 40 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, foram coladas empregando-se a gramatura de 250 g.m⁻² de adesivo. Determinou-se o pH, o teor de sólidos, tempo de gelatinização, viscosidade, tempo de trabalho, resistência ao cisalhamento e a porcentagem de falha na madeira. Também, foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR), para identificar os tipos de ligações dos adesivos. Observou-se, que a adição de fluoreto de potássio ao silicato de sódio aumentou significativamente a viscosidade, inclusive, durante o tempo de trabalho, porém não afetou o pH, o teor de sólidos e o tempo de gelatinização. As juntas coladas com as formulações adesivas de silicato de sódio fluoretadas aumentaram a resistência ao cisalhamento e o percentual de falha na madeira. Na avaliação dos espectros infravermelhos não foi identificada nova ligação entre átomos nos adesivos fluoretados. As propriedades do adesivo de ureia-formaldeído foram significativamente diferentes dos adesivos à base de silicatos e as lâminas coladas foram mais resistentes tendo maiores percentuais de falha na madeira. Conclui-se que a aditivção de fluoreto de potássio ao silicato de sódio alterou as propriedades reológicas e aumentou a resistência na linha de cola em relação ao silicato de sódio puro. Conclui-se, também, que a adição de fluoreto de potássio não melhorou o desempenho dos adesivos de silicatos em relação ao adesivo comercial de ureia-formaldeído, necessitando de novos estudos para melhorar sua performance, principalmente, no que tange a resistência mecânica.

Palavras-chave: Silicato de sódio. Flúor. Polímeros.

ABSTRACT

The objective of this work was to determine the effect of the addition of potassium fluoride (KF), in different percentages, on the properties of the adhesive and the glue line of sodium silicate (SS). KF was hydrated in the proportion of 35 grams, in powder, to 65 grams of water, and later, it was added to the commercial sodium silicate adhesive in proportions of 2, 4 or 6%. The urea-formaldehyde (UF) adhesive was used as a control. *Pinus caribaea* blades measuring 0.63 x 10 x 40 cm in thickness, width and length, respectively, were glued using a weight of 250 g.m² of adhesive. The pH, solids content, gelatinization time, viscosity, working time, shear strength and percentage of wood failure were determined. Also, Fourier Transform (FTIR) mid-infrared spectroscopy analyzes were performed to identify the types of bonding of the adhesives. It was observed that the addition of potassium fluoride to sodium silicate significantly increased viscosity, even during working time, but did not affect pH, solids content and gelatinization time. Joints bonded with fluoridated sodium silicate adhesive formulations increased shear strength and the percentage of wood failure. In the evaluation of the infrared spectra, no new bond between atoms in the fluoride adhesives was identified. The properties of the urea-formaldehyde adhesive were significantly different from the silicate-based adhesives and the glued sheets were more resistant, with higher percentages of wood failure. It is concluded that the addition of potassium fluoride to sodium silicate changed the rheological properties and increased the strength in the glue line compared to pure sodium silicate. It is also concluded that the addition of potassium fluoride did not improve the performance of silicate adhesives in relation to the commercial urea-formaldehyde adhesive, requiring further studies to improve its performance, especially with regard to mechanical strength.

Keywords: Sodium silicate. Fluorine. Polymers.

1 INTRODUÇÃO

Os adesivos sintéticos foram essenciais para o desenvolvimento da indústria madeireira e derivados, pois unem diferentes partes da madeira possibilitando a formação de novos produtos. Porém, o seu custo é alto em relação ao preço total do produto final (PLASTER et al., 2012; CARVALHO et al., 2015). Isto se deve ao fato de que quase todas as matérias primas utilizadas para sua fabricação serem à base de produtos derivados do petróleo (SILVA et al., 2012).

Dentre os adesivos sintéticos para madeira, destaca-se o adesivo de ureia-formaldeído que possui algumas vantagens como, alta reatividade, baixo custo de produção quando comparado com outros de origem sintética, facilidade de uso sob uma ampla variedade de condições de cura, boa solubilidade em água e incolor (GADHAVE et al., 2017; NURYAWAN et al., 2017). Entretanto, a baixa resistência à umidade e a emissão de formaldeído durante a síntese, colagem e no produto acabado, limitam o seu emprego, (IWAKIRI, 2005; PARK et al., 2011), principalmente porque o formaldeído é classificado como agente causador de câncer em seres humanos (SALEM et al., 2011).

Uma das possibilidades para eliminar a emissão de formaldeído é substituí-lo por adesivos que não sejam tóxicos como, por exemplo, os adesivos de origem inorgânica. Eles podem trazer vários benefícios, incluído, baixo custo e boa resistência a fogo e produtos químicos (LIU et al., 2015).

Dentre os adesivos inorgânicos, destaca-se o silicato de sódio que além de não ter natureza tóxica, possui boa resistência a intempéries e facilidade de manuseio (ZHANG et al., 2012). Porém, resultam em linha de cola com pouca resistência (NG et al., 2018; TORKAMAN, 2010; ZHANG et al., 2012), sendo necessário melhorar esta propriedade, principalmente para colagem da madeira e seus coprodutos.

Neste contexto, buscando alternativas para melhorar o desempenho dos adesivos à base de silicatos, a aditivação com flúor é interessante devido à sua eletronegatividade, uma vez que, a sua incorporação afeta a acidez ou basicidade dos grupos funcionais das moléculas, alterando suas propriedades físico-químicas (PURSER et al., 2008). Entretanto, o flúor é gás tóxico sendo perigoso o seu manuseio, mas é possível utilizá-lo na forma de fluoretos (BOECHAT et al., 2015).

Dentre as fontes de fluoretos, o fluoreto de potássio é o mais utilizado, por ser material de fácil obtenção, baixo custo e não tem toxicidade. Além disso, o fluoreto de potássio é mais

reativo que o fluoreto de sódio e ao mesmo tempo é menos higroscópico que o fluoreto de céσιο (ANDO et al., 1987).

Assim, o objetivo principal deste trabalho foi determinar o efeito da adição do fluoreto de potássio, em diferentes porcentagens, ao adesivo de silicato de sódio, visando aumentar sua resistência para colagem de madeira.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A madeira de *Pinus caribaea*, provenientes de plantios experimentais da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG.

O adesivo de silicato de sódio com razão molar %SiO₂ / %Na₂O de 3,26:1, foi doado pela empresa PQ SILICAS BRAZIL LTDA, localizada na cidade de São Paulo, estado de São Paulo.

O fluoreto de potássio, na forma sólida, com grau de pureza de 99% P.a foi obtido comercialmente.

O adesivo de ureia-formaldeído foi doado pela empresa DURATEX, localizado na cidade de Agudos, estado de São Paulo.

2.2 Modificações do adesivo de silicato de sódio utilizando o fluoreto de potássio

Em um balão volumétrico de 200 ml, adicionou-se 35 gramas de fluoreto de potássio e 65 gramas de água. Em seguida, a solução foi agitada por 5 minutos, à temperatura ambiente. Depois a solução foi deixada em repouso, por 24 horas, para hidratação. O fluoreto de potássio hidratado foi adicionado ao silicato de sódio nas proporções de 2, 4, 6% sobre a massa total do adesivo de silicato de sódio. Estes percentuais foram definidos experimentalmente. A mistura foi homogeneizada utilizando o agitador mecânico a 60 rpm, por 5 minutos visando sua homogeneização.

2.3 Propriedades dos adesivos

O teor de sólidos dos adesivos foi determinado de acordo com a norma ASTM D 1490-01 (2013).

O pH foi determinado empregando-se um pHmetro à temperatura de 25°C, em amostras de aproximadamente 150 mL seguindo a norma E70 – 07 (ASTM, 2015).

A viscosidade dos adesivos foi determinada de acordo com a norma ASTM D 1084 – 97 (método B). Para isso, foi utilizado um viscosímetro de Brookfield com haste Spindler de número 3 e velocidade de 12 rpm. Cada amostra continha cerca de 150 ml de adesivo.

O tempo de gelatinização foi determinado conforme a norma ASTM D 2471-1999. Colocou-se 1 grama do adesivo em tubo de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro em cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro. O conjunto foi mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 140°C para os adesivos à base de silicatos e 180°C para o adesivo de ureia-formaldeído, sendo cronometrado o tempo necessário para polimerização.

O tempo de trabalho dos adesivos foi determinado com o auxílio do cronômetro e do viscosímetro tipo *Brookfield*, com haste *Spindler* de número 3 e velocidade de 12 rpm. A mensuração da viscosidade para todos os tratamentos foi feita em intervalos de sessenta minutos até que se completasse o tempo final de quatrocentos e oitenta minutos. Cada amostra continha cerca de 150 ml de adesivo.

Cabe salientar que para determinar a viscosidade, tempo de trabalho e tempo de gelatinização, foi adicionado ao adesivo de ureia-formaldeído, 2% de catalisador de sulfato de amônia, em solução a 20%, baseado no teor de sólidos resinosos.

As observações de espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier foram feitas utilizando o espectrofotômetro VARIAM 660 IR, usando o acessório de ATR da marca PIKE GLADI ART. Para isso, retirou-se uma alíquota das formulações adesivas que foi depositada sobre uma superfície de diamante do equipamento. Após a leitura, foram obtidos espectros de 16 scans (número de vezes que a amostra foi lida no comprimento de onda 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}).

2.4 Resistência ao cisalhamento e falha na madeira

Para determinação da resistência ao cisalhamento na linha de cola e porcentagem de falha na madeira, lâminas de madeira de *Pinus caribaea* medindo 0,63 x 10 x 40 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, foram previamente separadas descartando-se aquelas com resinas e defeitos. Posteriormente, foram pesadas e separadas aos pares com diferença de massa inferior à 2 gramas e secas em estufa até atingir aproximadamente 8% de umidade, base seca. Em seguida, foram coladas empregando-se

gramatura de 250 g.m⁻² de adesivo, em face dupla, com o auxílio de pincéis. Foram confeccionadas 16 juntas coladas por tratamento.

Após a colagem, as lâminas foram pré-prensadas a frio por seis minutos e, em seguida, realizou-se a prensagem em prensa hidráulica aplicando 12 Kgf.cm⁻², durante oito minutos a temperatura 140°C para os adesivos que continham silicato de sódio e 180°C para o adesivo de ureia-formaldeído, utilizado como testemunha.

Depois da prensagem, as lâminas foram acondicionadas em câmara de climatização na temperatura de 20 ± 3°C e umidade relativa de 60 ± 5% até alcançarem massa constante. Posteriormente, os corpos de prova foram seccionados conforme a norma ASTM D – 2339/1998.

A resistência ao cisalhamento foi determinada em máquina pneumática de ensaio de cisalhamento. Após a ruptura, determinou-se o percentual de falha na madeira, segundo critérios estabelecidos pela norma ASTM D-3110 (ASTM, 1994).

2.5 Delineamento experimental

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado (DIC) com 5 tipos de formulações adesivas, sendo quatro à base de silicato de sódio com 0, 2, 4 e 6% de fluoreto de potássio e o adesivo de ureia-formaldeído (testemunha).

Os valores do pH, da viscosidade, do tempo de gelatinização, do teor de sólidos, resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira foram submetidos aos testes de Lilliefors e Cochran para testar a normalidade e homogeneidade das variâncias, respectivamente. Em seguida, os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e quando estabelecidas diferenças significativas, os adesivos à base de silicatos foram comparados entre si por meio do teste Tukey, a 95% de probabilidade, e posteriormente comparado com o adesivo de ureia-formaldeído (Testemunha) pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentados os espectros FTIR dos adesivos, silicato de sódio e ureia-formaldeído.

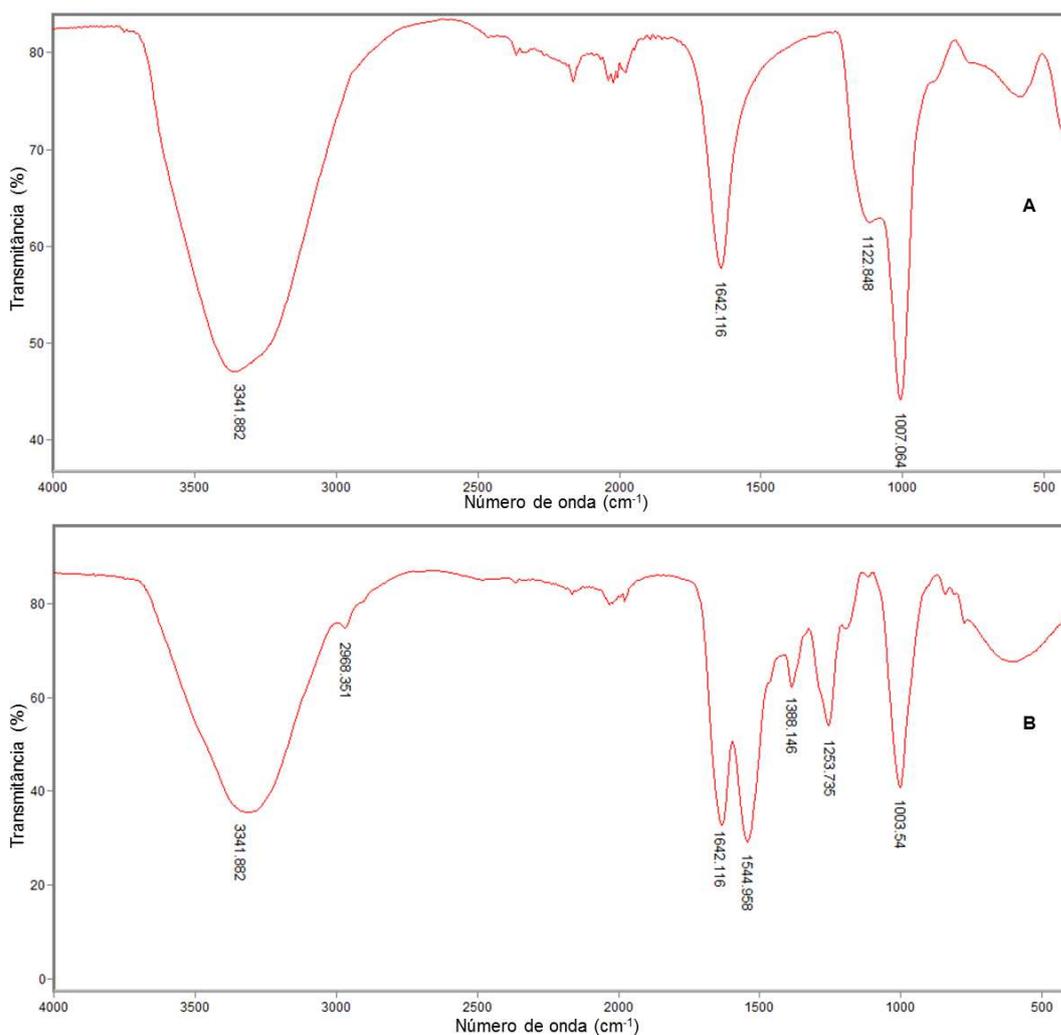


Figura 1 – Espectros obtidos a partir das análises de FTIR. A) Adesivo de silicato de sódio. B) Adesivo de ureia-formaldeído.

Observa-se na Figura 1A, que o adesivo de silicato de sódio possui dois tipos de ligações importantes. A primeira corresponde ao estiramento da ligação O-H na banda 3342 e a sua deformação angular na banda 1642, e a segunda, bandas 1123 e 1007, que correspondem ao estiramento assimétrico da ligação siloxo (BARBOSA, 2013). Já os espectros do adesivo de ureia-formaldeído, Figura 1B, possuem vários tipos de ligações, como a banda 3342 cm^{-1} , correspondendo ao estiramento da ligação O-H, a banda 2968 cm^{-1} (estiramento de ligação de $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$), a banda 1642 cm^{-1} , típica da carbonila, a banda 1544 cm^{-1} (deformação angular N-H) e a banda do estiramento da ligação C-N em 1253 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 2006), responsáveis pelas ligações metilênicas das hidroximetilureias.

Apesar das forças de coesão da ligação Si-O (466 KJ mol^{-1}) serem mais resistentes que as ligações C-N (276 KJ mol^{-1}) do adesivo de ureia-formaldeído (CHANG, 1994), o adesivo

de silicato de sódio, quando em contato com o substrato, pode ter menor resistência na linha de cola. É possível, que durante a polimerização, as moléculas do adesivo de silicato de sódio podem assumir um arranjo tridimensional fazendo com que somente a parte externa deste arranjo participe da interação com a madeira, e conseqüentemente, as interações do tipo dipolo-dipolo podem ocorrer em menores frequências ao longo do substrato, resultando numa linha de cola menos resistente.

Na Figura 2 são apresentados os espectros FTIR dos adesivos à base de silicato de sódio aditivados com fluoreto de potássio.

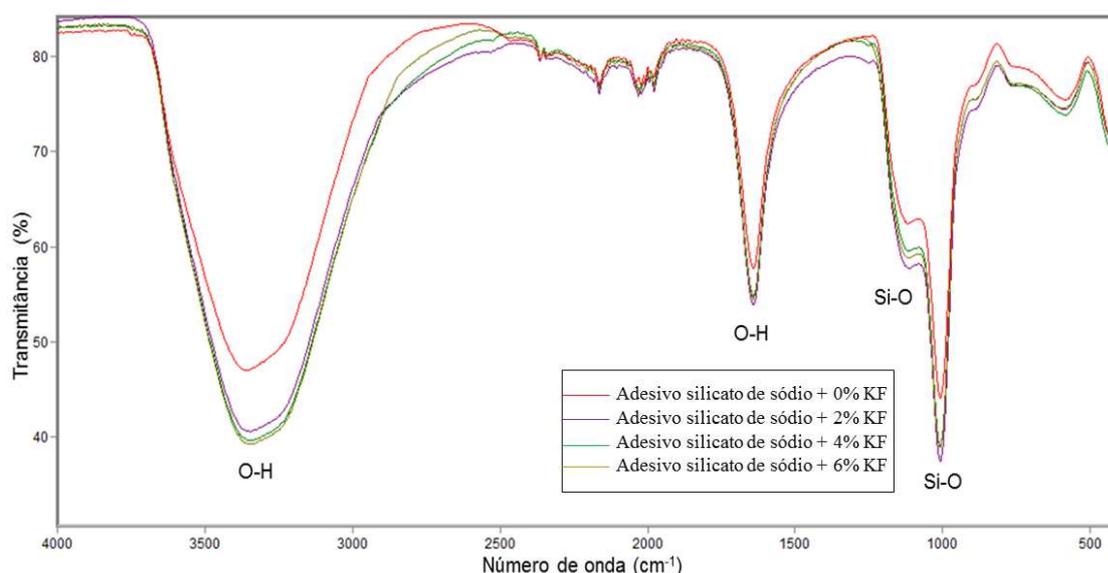


Figura 2 – Espectros de FTIR obtidos para os adesivos à base de silicato de sódio.

Verifica-se que os adesivos à base de silicatos e aditivados têm espectros com bandas de mesma natureza quando comparado ao adesivo de silicato de sódio puro, indicando que a adição de flúor, na forma de fluoreto de potássio, não formou nenhum tipo de nova ligação entre átomos.

De acordo com Kumar et al. (1961), os raios iônicos de F^- e O^{2-} são quase iguais sendo provável a substituição de um pelo outro em tetraedros de silicatos, fazendo com que as ligações siloxo sejam fragmentadas. Essa substituição é possível em altas temperaturas ($970^{\circ}C$) onde o íon fluoreto atua como um reagente nucleofílico atacando os centros mais eletropositivos nos ânios silicatos.

Apesar de não ocorrer ligações do tipo Si-F, nota-se, que os espectros dos adesivos fluoretados têm bandas mais intensas quando comparado com o adesivo de silicato de sódio puro. Esta intensidade de absorção está ligada a alguns fatores como mudança no momento de

dipolo, diferença de eletronegatividade entre os átomos e número de ligações responsáveis pela absorção (SILVERSTEIN, 2006).

Na Tabela 1 são apresentados os valores médios das propriedades dos adesivos em função dos tratamentos.

Tabela 1 – Valores médios das propriedades dos adesivos

Adesivos	pH	Teor de Sólidos (%)	Tempo de Gelatinização (s)	Viscosidade (cP)
Silicato de sódio + 0%KF	11,88 ^(0,35) _{a*}	42,99 ^(0,41) _{a*}	47 ^(1,92) _{a*}	600 ^(0,00) _d
Silicato de sódio + 2%KF	11,90 ^(0,40) _{a*}	43,20 ^(0,39) _{a*}	46 ^(2,29) _{a*}	813 ^(21,65) _{c*}
Silicato de sódio + 4%KF	11,82 ^(0,31) _{a*}	42,89 ^(0,50) _{a*}	46 ^(3,49) _{a*}	1363 ^(21,65) _{b*}
Silicato de sódio + 6%KF	11,80 ^(0,33) _{a*}	42,29 ^(0,98) _{a*}	44 ^(1,64) _{a*}	1688 ^(21,65) _{a*}
Ureia-formaldeído	7,53 ^(0,45)	63,97 ^(0,34)	68 ^(2,55)	598 ^(4,33)

Onde: KF = Fluoreto de potássio e AUF = Adesivo de Ureia-formaldeído. Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem estatisticamente entre si, pelo teste Tukey a 5% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Médias assinaladas com * diferem significativamente da testemunha pelo teste de Dunnett ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos representam o desvio padrão.

Os valores médios de pH(s) dos adesivos à base de silicato variaram entre 11,80 a 11,90, não se observando diferença significativa entre eles. Provavelmente, isso ocorreu devido à capacidade tamponante do adesivo de silicato de sódio, que mesmo após a adição do fluoreto de potássio hidratado com pH igual a 8, manteve o pH inalterado.

As formulações fluoretadas à base de silicatos não diferiram significativamente do teor de sólidos quando comparadas ao adesivo de silicato de sódio puro. Ressalta-se que o fluoreto de potássio foi adicionado, na forma hidratada, contendo 65% de água em relação a sua massa seca. Logo, esperava-se que a água adicionada junto ao fluoreto de potássio em pó reduzisse a concentração de moléculas de silanóis do adesivo de silicato de sódio e consequentemente o teor de sólidos. Provavelmente, o pequeno percentual de fluoreto de potássio adicionado nas formulações não foi suficiente para alterar esta propriedade agindo apenas como carga.

Nota-se ainda, que o teor de sólidos do adesivo comercial de ureia-formaldeído foi significativamente superior aos adesivos à base de silicatos. Essa propriedade é importante na colagem de madeira, sendo entendida como a quantidade de sólidos do adesivo na linha de cola. O alto teor de sólidos pode contribuir para maior resistência na linha de cola.

Observou-se que o valor medio do tempo de gelatinização do adesivo de ureia-formaldeído foi significativamente superior aos demais. Além disso, a adição de fluoreto de potássio ao adesivo de silicato de sódio não afetou significativamente essa propriedade. Esta característica, do ponto de vista industrial pode ser interessante, uma vez que, a reatividade

dos adesivos fluoretados não foi alterada, logo não prolongará o tempo de prensagem e consequentemente a produção fabril.

Verifica-se que à medida que se aumenta o percentual de flúor no silicato de sódio as viscosidades dos adesivos aumentam, sendo significativamente, superiores aos adesivos comerciais de ureia-formaldeído e silicato de sódio. Provavelmente, nestas formulações, o fluoreto ionizou as moléculas de silanol, abstraíndo prótons dos grupos hidróxila, desestabilizando os coloídes e induzindo a polimerização parcial do adesivo de silicato de sódio, aumentando a viscosidade. Villanueva (2015), afirma que para desestabilizar o silicato solúvel, é necessário reduzir o seu grau de hidratação, e uma das possibilidades é a troca de prótons por outros íons, o que pode ser obtido alterando a concentração e ou o tipo de eletrólito.

O tempo de trabalho está relacionado ao tempo de vida útil do adesivo, após sua preparação (BIANCHE et al., 2017). Adesivos com curto tempo de trabalho têm polimerização rápida e menor tempo de vida útil podendo ter sua comercialização restringida.

Os valores médios do tempo de trabalho dos adesivos em função do tempo de avaliação são apresentados na Figura 3.

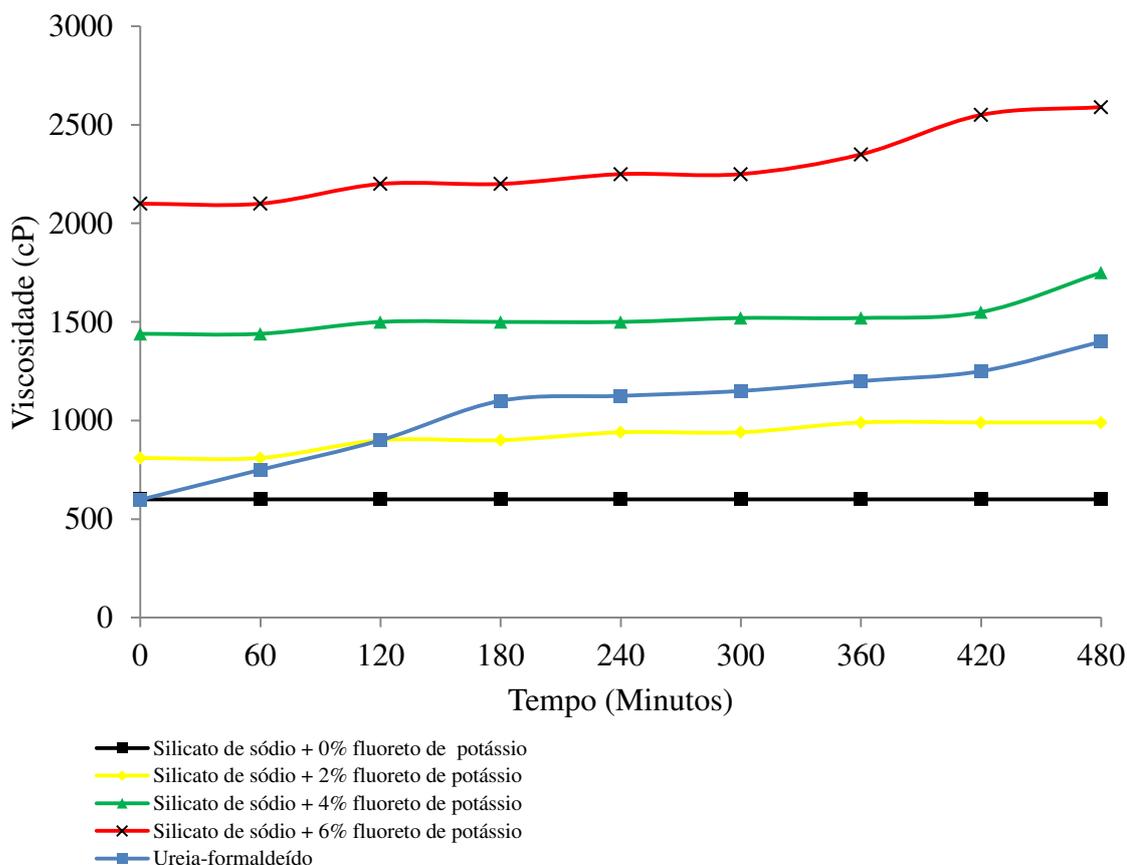


Figura 3 – Valores médios de tempo de trabalho em função do tipo de adesivo.

Verifica-se que a viscosidade do adesivo de ureia-formaldeído aumenta ao longo dos 480 minutos. Isto ocorreu devido à adição do sulfato de amônia que age como catalizador. De acordo com Pizzi (2003), o sulfato de amônia reduz o pH e acelera as reações de condensação das hidroxi-metilureias, formando polímeros de baixa massa molecular e aumentando a viscosidade.

Observa-se que a adição de 2, 4 ou 6% de fluoreto de potássio ao adesivo de silicato de sódio elevou, após 60 minutos, a viscosidade para 810, 1440 e 2100 cP, respectivamente. Provavelmente, o fluoreto, em meio alcalino, estava na forma ionizada (F^-) possibilitando que o átomo de flúor reagisse com a molécula de silanol ($SiOH$) retirando o átomo de hidrogênio (H) da mesma, resultando na formação do silanóxido (SiO^-). O silanóxido é uma molécula instável e ataca a ligação siloxo de outra molécula de silanol, por meio da reação de substituição bimolecular (S_N2), liberando como grupo abandonador a água promovendo a polimerização, conforme citado por Solomons (1999).

Nota-se ainda, que a viscosidade dos adesivos aditivados com 2, 4 ou 6% de fluoreto de potássio, continuou aumentando em 122,22, 121,53 e 123,33% até os tempos de 360, 480 e

480 minutos, respectivamente. Provavelmente, nestes períodos de tempos, as moléculas de silanol dos adesivos fluoretados não se estabilizaram acarretando a polimerização parcial do adesivo, aumentando a viscosidade e reduzindo o tempo de trabalho dos mesmos.

Em nível industrial, o aumento do percentual do fluoreto de potássio ao adesivo de silicato de sódio, pode ser uma desvantagem, uma vez que, tempos de trabalho curtos implica em maiores dificuldades de mistura, aplicação e nas funções de movimento e mobilidade do adesivo ao ser aplicado no substrato, podendo ocorrer perda de resistência na linha de cola.

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios da resistência ao cisalhamento e o percentual de falha na madeira.

Tabela 2 – Valores médios de resistência ao cisalhamento e percentual de falha na madeira de juntas coladas de lâminas de *Pinus caribea* em função do tipo de adesivo

Adesivo	Resistência ao Cisalhamento (Mpa)	Falha na Madeira (%)
Silicato de sódio + 0%KF	1,38 ^(0,02) c*	0,00 ^(0,00) c*
Silicato de sódio + 2%KF	1,87 ^(0,05) b*	0,81 ^(0,11) ab*
Silicato de sódio + 4%KF	2,32 ^(0,08) a*	1,05 ^(0,23) a*
Silicato de sódio + 6%KF	1,98 ^(0,07) b*	0,55 ^(0,15) b*
Ureia-formaldeído	4,49 ^(0,20)	62,16 ^(3,56)

Onde: KF = Fluoreto de potássio e AUF = Adesivo de Ureia-formaldeído. Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem estatisticamente entre si, pelo teste Tukey a 5% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Médias assinaladas com * diferem significativamente da testemunha pelo teste de Dunnett ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos representam o desvio padrão.

A adição de 2, 4 e 6% de fluoreto de potássio ao adesivo de silicato de sódio, aumentou cerca de 35,51, 68,12 e 43,48% respectivamente, a resistência ao cisalhamento em relação ao adesivo de silicato de sódio puro. Provavelmente, o flúor, devido a sua eletronegatividade, interagiu com os grupos hidróxidos (OH) presentes na madeira e no adesivo resultando em espectros com bandas mais intensas (Figura 2). Acredita-se, que o flúor induziu parcialmente uma carga positiva no átomo de hidrogênio e negativa no átomo de oxigênio das moléculas de silanóis do aderente. Por sua vez, estas moléculas de silanóis, ao entrar em contato com os grupos hidróxidos da madeira, reagiram mais fortemente, por interação molecular, aumentando a atração resultando em ganho de resistência.

Entretanto, apesar das juntas coladas com os adesivos fluoretados terem melhorado a resistência ao cisalhamento, a porcentagem de falha na madeira foi baixa, indicando que a ruptura ocorreu em tensões menores que as suportadas pelo substrato na maior parte do corpo de prova.

Verifica-se ainda, que a resistência ao cisalhamento e a porcentagem de falha na madeira foram reduzidas nas juntas coladas com o adesivo de silicato de sódio contendo 6% de fluoreto de potássio. Provavelmente, devido a maior viscosidade desta formulação (Tabela 1), o espalhamento do adesivo ao longo do substrato foi afetado, tendo por consequência, maior dificuldade de molhamento, umectação, fluidez e penetração, acarretando em menores frequências das interações das ligações de hidrogênio com grupos hidroxila presentes na madeira e das ligações dipolo-dipolo na superfície do substrato, resultando na perda de resistência.

A resistência ao cisalhamento e o percentual de falha na madeira das juntas coladas com o adesivo de ureia-formaldeído foram superiores às obtidas com os adesivos à base de silicato. Apesar da energia de ligação Si-O (Figura 1A) ser resistente (CHANG, 1994), provavelmente, devido à geometria tetraédrica dos silanóis, durante a polimerização, estes podem assumir um arranjo tridimensional (SJÖBERG, 1996). Assim, é possível, que as ligações siloxo mais internas fiquem impedidas de qualquer tipo de interação intermolecular, acarretando em menores frequências de ligações secundárias ao longo do substrato quando comparada ao adesivo de ureia-formaldeído, resultando numa linha de cola menos resistente. Além disso, o maior teor de sólidos presentes no adesivo de ureia-formaldeído (Tabela 1), também pode ter contribuído para o aumento da resistência.

De acordo com Rowell (2012), para a maioria dos materiais a interação mais forte ocorre quando uma ligação covalente se forma entre o adesivo e o substrato. Porém, para madeira, devido a sua complexibilidade, fica difícil determinar a ligação covalente podendo ocorrer raramente e não sendo tão importante quando comparado às ligações de hidrogênio e a interação dipolo-dipolo que apesar de mais fracas ocorrem em maior frequência.

4 CONCLUSÕES

- A adição de fluoreto de potássio ao adesivo de silicato de sódio, de modo geral, não alterou as propriedades das formulações adesivas à base de silicato de sódio, exceto o tempo de trabalho.
- Os espectros no infravermelho evidenciaram que não houve formação de nova ligação do átomo de flúor às moléculas do adesivo de silicato de sódio.
- A adição de fluoreto de potássio aumentou a resistência ao cisalhamento do adesivo de silicato de sódio.

- Entre as formulações adesivas à base de silicatos, a adição de 4% de fluoreto de potássio ao adesivo, resultou em juntas coladas com maiores resistências ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira.
- Por fim, conclui-se, que apesar do fluoreto de potássio aumentar a resistência dos adesivos à base de silicato, esses ainda continuaram menos resistentes que o adesivo de ureia-formaldeído comercial.

5 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 3110-94**: Standard specification for adhesives used in nonstructural glued lumber products. Philadelphia: ASTM International, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 2339-98**: Standard test method for strength properties of adhesives in two-ply wood construction in shear by tension boading. Annual book of ASTM standards: adhesives. West Conshohocken: ASTM International, 1998. 600 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 1084-97**: Standart test methods for viscosity for adhesives. West Conshohocken: ASTM International, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 1490-01**: Standard test method for nonvolatile content of urea-formaldehyde resin solutions. West Conshohocken: ASTM International, 2013, 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 2471-99**: Standard test method for gel time and peak exothermic temperature of reacting thermosetting resins. West Conshohocken: ASTM International, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **E70-07**: Standard test method fot pH of aqueous solutions with the glass electrode. West Conshohockem: ASTM International, 2015.

ANDO, T.; CLARK, J. H.; CORK, D. G.; HANAFUSA, T.; ICHIHARA, J.; KIMURA, T. Fluoride-alumina reagents: The active basic species. **Tetrahedron Letters**, v. 28, n. 13, p. 1421-1424, 1987.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caraterização de compostos orgânicos**. 1ªEd. Viçosa: Editora UFV, 2013. 189p.

BIANCHE, J. J.; TEIXEIRA, A. P. M.; LADEIRA, J. P. S.; CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, R. V. O.; Della Lucia, R. M. Cisalhamento na Linha de Cola de *Eucalyptus* sp. Colado com Diferentes Adesivos e Diferentes Gramaturas. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, RJ, v. 24, p. 1-9, 2017.

BOECHAT, N.; PINTO, A. C.; BASTOS, M. M. Métodos seletivos de fluoração de moléculas orgânicas. **Química Nova**, v. 38, n. 10, p. 1323-1338, 2015.

CHANG, R. **Química**, 5ª Edição, McGrawHill, 1994.

CARVALHO, A. G.; PIRES, M. R.; ZANUNCIO, A. J. V.; MENDES, R. F.; MORI, F. A.; MENDES, L. M. Desempenho de painéis OSB com adesivos comerciais e tânico de barbatimão. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 39, n. 6, p. 1155-1163, 2015.

GADHAVE, R. V.; MAHANWAR, P. A.; GADEKAR, P. T. Factor affecting gel time/processability of urea formaldehyde resin based wood adhesives. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 7, n. 2, p. 33-42, 2017.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. 2ªEd. Curitiba: FUPEF, 2005. 254p.

KUMAR, D.; WARD, R. G.; WILLIAMS, D. J. Effect of fluorides on silicates and phosphates. **Discussions of the Faraday Society**, v. 32, p. 147-154, 1961.

LIU, X.; WU, Y.; ZHANG, X.; ZUO, Y. Study on the effect of organic additives and inorganic fillers on properties of sodium silicate wood adhesive modified by polyvinyl alcohol. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 1528-1542, 2015.

NG, C. W.; YIP, M. W.; LAI, Y. C. The study on the effects of sodium silicate on particleboard made from sugarcane bagasse. **Materials Science Forum**, v. 911, p. 66-70, 2018.

NURYAWAN, A.; RISNASARI, I.; SUCIPTO, T.; HERI ISWANTO, A.; ROSMALA DEWI, R. Urea-formaldehyde resins: production, application and testing. *In: IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING*. 2017, Medan, Indonésia, Department of Forest Products Technology, Faculty of Forestry, University of Sumatera Utara, 2017. p. 1-10.

PARK, B. D.; JEONG, H. W. Hydrolytic stability and crystallinity of cured urea – formaldehyde resin adhesives with different formaldehyde/urea mole ratios. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 31, n. 6, p. 524-529, 2011.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesives technology**. 2ªEd. New York: Marcel Dekker, 2003.

PLASTER, O. B.; OLIVEIRA, J. T. S.; GONÇALVES, F. G.; MOTTA, J. P. Comportamento de adesão da madeira de um híbrido clonal de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* proveniente de três condições de manejo. **Ciência Florestal**, Santa Maria, RS, v. 22, n. 2, p. 323-330, 2012.

PURSER, S.; MOORE, P. R.; SWALLOW, S.; GOUVERNEUR, V. Fluorine in medicinal chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 2, p. 320-330, 2008.

ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. 2ªEd. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2012. 669p.

SALEM, M. Z. M.; BÖHM, M.; BARCIK, S.; BERÁNKOVÁ, J. Formaldehyde emission from wood-based panels bonded with different formaldehyde-based resins. **Dryna Industrija**, v. 62, n. 3, p. 177-183, 2011.

SILVA, B. C.; VIEIRA, M. C.; OLIVEIRA, G. L.; GONÇALVES, F. G.; RODRIGUES, N. D.; LELIS, R. C. C.; IWAKIRI, S. Qualidade de Compensados Fabricados com Adesivos à Base de Tanino-formaldeído de *Pinus oocarpa* e Fenol-formaldeído. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, RJ, v. 19, n. 4, p. 511-519, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ª Ed. Rio de Janeiro: LCT, 2006. 550p.

SJÖBERG, S. Sílica in aqueous environments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.196, p.51-57, 1996.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 7ª Ed. Limusa, 1999. 645p.

TORKAMAN, J. Improvement of bondability in rice husk particleboard made with sodium silicate. *In: PROCEEDINGS OF THE SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE CONSTRUCTION MATERIALS AND TECHNOLOGIES*, 2010, Ancona, Italy: Università Politecnica de Marche, 2010. p. 125-133.

VILLANUEVA, F. M. E. **Recubrimientos antimicrobianos via sol-gel: Su aplicación em el control de formación de biofilms**. 2015. Tese de Doutorado (Cátedra de Química Analítica Instrumental – IQUIMEFA) – Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2015.

ZHANG, X. L.; WU, Y. Q.; HU, Y. C. Research on the properties of nanoparticles modified sodium silicate adhesive. **Advanced Materials Research**, v. 557, p. 1825-1829, 2012.

CAPÍTULO 3: DESEMPENHO DE ADESIVOS DE SILICATO DE SÓDIO ADITIVADOS COM TANINO-FORMALDEÍDO

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar o efeito da adição de tanino-formaldeído (TF), em diferentes porcentagens, nas propriedades do adesivo e na linha de cola do silicato de sódio. Para o preparo da formulação adesiva, o tanino, em pó, foi hidratado na proporção de 450 gramas de tanino para 550 gramas de água. Após 24 horas, parte desta mistura foi utilizada para produzir o adesivo de tanino-formaldeído (testemunha) adicionando-se 10% de formaldeído, em solução 37%, baseado no teor de sólidos do adesivo. A outra parte adicionou-se hidróxido de sódio até que o pH se aproximasse de 12. Posteriormente, adicionou-se 10% de formaldeído, em solução 37%, baseado no teor de sólidos do tanino. Depois, o adesivo tânico foi adicionado nas proporções de 6, 8, 10 ou 12%, ao silicato de sódio. Lâminas de *Pinus caribaea* medindo 0,63 x 10 x 40 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, foram coladas empregando-se a gramatura de 250 g.m⁻² de adesivo. Determinou-se o pH, o teor de sólidos, tempo de gelatinização, viscosidade, tempo de trabalho, resistência ao cisalhamento e a porcentagem de falha na madeira. Os adesivos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR), para identificar os tipos de ligações. Observou-se, que a adição de tanino-formaldeído ao silicato de sódio não afetou o pH e teor de sólidos, entretanto, reduziu significativamente a viscosidade e elevou o tempo de gelatinização em relação ao silicato de sódio puro. A resistência ao cisalhamento e o percentual de falha na madeira das lâminas coladas com os adesivos à base de silicatos contendo tanino-formaldeído foram iguais ao silicato de sódio comercial. Na avaliação do FTIR não foi identificada nova ligação entre átomos nos silicatos de sódio aditivados com taninos. As lâminas coladas com adesivo de tanino-formaldeído puro foram significativamente mais resistentes e tiveram maiores percentuais de falha na madeira quando comparado aos demais adesivos. Conclui-se que a adição do tanino-formaldeído ao silicato de sódio afetou a viscosidade e o tempo de gelatinização. Entretanto, não aumentou a resistência nas juntas coladas. Conclui-se também, que a resistência na linha de cola do tanino-formaldeído puro foi superior aos adesivos de silicatos, necessitando de novas pesquisas para melhorar esta propriedade.

Palavras-chave: Silicato. Adesão. Flavonóides.

ABSTRACT

The objective of this work was to determine the effect of the addition of tannin-formaldehyde (TF), in different percentages, on the adhesive properties and on the glue line of sodium silicate. To prepare the adhesive formulation, the tannin powder was hydrated in the proportion of 450 grams of tannin to 550 grams of water. After 24 hours, part of this mixture was used to produce the tannin-formaldehyde adhesive (control) by adding 10% formaldehyde, in a 37% solution, based on the solids content of the adhesive. The other part was added with sodium hydroxide until the pH approached 12. Subsequently, 10% of formaldehyde was added, in a 37% solution, based on the tannin solids content. Then, the tannic adhesive was added in proportions of 6, 8, 10 or 12% to the sodium silicate. *Pinus caribaea* blades measuring 0.63 x 10 x 40 cm in thickness, width and length, respectively, were glued using a weight of 250 g.m² of adhesive. The pH, solids content, gelatinization time, viscosity, working time, shear strength and percentage of wood failure were determined. The adhesives were analyzed by Fourier Transform (FTIR) mid-infrared spectroscopy to identify the types of bonds. It was observed that the addition of tannin-formaldehyde to sodium silicate did not affect pH and solids content, however, it significantly reduced viscosity and increased gelatinization time compared to pure sodium silicate. The shear strength and the percentage of wood failure of the sheets bonded with silicate-based adhesives containing tannin-formaldehyde were equal to commercial sodium silicate. In the evaluation of FTIR, no new bond between atoms in sodium silicates with tannin additives was identified. The sheets glued with pure tannin-formaldehyde adhesive were significantly more resistant and had higher percentages of wood failure when compared to the other adhesives. It was concluded that the addition of tannin-formaldehyde to sodium silicate affected the viscosity and gelatinization time. However, it did not increase the strength in the glued joints. It is also concluded that the strength in the glue line of pure tannin-formaldehyde was superior to silicate adhesives, requiring further research to improve this property.

Keywords: Silicate. Accession. Flavonoids.

1 INTRODUÇÃO

Silicatos são compostos constituídos de silício e oxigênio (Si_xO_y), formados por tetraedros $[\text{SiO}_4]^{-4}$ isolados ou como polímeros, cuja união se dá via oxigênio que pode estar arranjados em cadeias, em camadas ou em sistemas tridimensionais (SJÖBERG, 1996; KLEIN et al., 2008).

Dentre esses compostos, destaca-se o silicato de sódio que é uma combinação de dióxido de silício com o óxido de sódio (SHREVE, 1980). A variação na razão em massa e na razão molar entre os óxidos geram produtos com especificações variadas e com características específicas para cada utilização nos diversos segmentos do mercado (LINK et al., 2013).

Entre estes segmentos, destaca-se o seu emprego como adesivo na indústria de papel, geralmente com razões molares $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ entre 2,5 até 3,8, sendo a proporção de 3,3 a mais usada (ILER, 1979).

Adesivos de silicato de sódio tem boa resistência à intempéries, facilidade de manuseio, baixo custo e não são tóxicos (LIU et al., 2015). No entanto, o baixo desempenho de adesão (TORKAMAN, 2010; ZHANG et al., 2012), restringe o seu emprego na indústria madeireira e derivados.

A baixa reatividade do silicato de sódio pode ser devido à geometria tetraédrica dos silanóis, que após a polimerização, pode assumir um arranjo tridimensional fazendo com que somente a parte externa deste arranjo participe da interação com a madeira, diminuindo o número de frequências de ligações secundárias ao longo do substrato se comparado aos adesivos fenólicos tradicionais no setor madeireiro.

Uma das possibilidades para resolver este problema é a aditivação do tanino-formaldeído ao silicato de sódio, uma vez que, adesivos tânicos tem boa adesão com a madeira podendo aumentar a frequência de ligações secundárias ao longo do substrato e assim, melhorar a resistência na linha de cola.

Desta forma, o objetivo deste trabalho foi determinar o efeito da adição do tanino-formaldeído, em diferentes porcentagens, ao adesivo de silicato de sódio.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A madeira de *Pinus caribaea*, provenientes de plantios experimentais da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG.

O adesivo de silicato de sódio com razão molar %SiO₂ / %Na₂O de 3,26:1, foi doado pela empresa PQ SILICAS BRAZIL LTDA, localizada na cidade de São Paulo, estado de São Paulo.

O adesivo de tanino PHENOTAN AP., na forma de pó, foi doado pela empresa TANAC S/A, localizada na cidade de Montenegro, estado do Rio Grande do Sul.

2.2 Preparações dos adesivos de tanino-formaldeído e silicato de sódio aditivado com tanino-formaldeído

O tanino, em pó, foi hidratado na proporção de 450 gramas de tanino e 550 gramas de água. A mistura foi feita num agitador mecânico a 60 rpm por 5 minutos. Depois, essa mistura foi deixada em repouso, por 24 horas, para melhor solubilização do tanino. Parte desta mistura foi utilizada para produzir o adesivo de tanino-formaldeído adicionando-se 10% de formaldeído, em solução 37%, baseado no teor de sólidos resinosos do adesivo. A outra parte, foi utilizada para produzir um adesivo tânico com pH próximo de 12. Para tanto, foi adicionado hidróxido de sódio, na concentração de 30%, até atingir pH desejado. Posteriormente, a esta solução, foi adicionado 10% de formaldeído, em solução 37%, baseado no teor de sólidos do tanino. Depois, essa formulação tânica foi adicionada ao adesivo de silicato de sódio nas proporções de 6, 8, 10 e 12% sobre a massa total do adesivo de silicato de sódio. Estes percentuais foram definidos experimentalmente. A mistura foi homogeneizada utilizando o agitador mecânico a 60 rpm, por 5 minutos visando sua homogeneização.

2.3 Propriedades dos adesivos

O teor de sólidos dos adesivos foi determinado de acordo com a norma ASTM D 1490-01 (2013).

O pH foi determinado empregando-se um pHmetro à temperatura de 25°C, em amostras de aproximadamente 150 mL seguindo a norma E70 – 07 (ASTM, 2015).

A viscosidade dos adesivos foi determinada de acordo com a norma ASTM D 1084 – 97 (método B). Para isso, foi utilizado um viscosímetro de Brookfield com haste Spindler de número 3 e velocidade de 12 rpm. Cada amostra continha cerca de 150 ml de adesivo.

O tempo de gelatinização foi determinado conforme a norma ASTM D 2471-1999. Colocou-se 1 grama do adesivo em tubo de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro em cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro. O conjunto foi mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 140°C para os adesivos à base de silicatos e 180°C para o adesivo de tanino-formaldeído, sendo cronometrado o tempo necessário para polimerização.

O tempo de trabalho dos adesivos foi determinado com o auxílio do cronômetro e do viscosímetro tipo *Brookfield*, com haste *Spindler* de número 3 e velocidade de 12 rpm. A mensuração da viscosidade para todos os tratamentos foi feita em intervalos de sessenta minutos até que se completasse o tempo final de quatrocentos e oitenta minutos. Cada amostra continha cerca de 150 ml de adesivo.

As observações de espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier foram feitas utilizando o espectrofotômetro VARIAM 660 IR, usando o acessório de ATR da marca PIKE GLADI ART. Para isso, retirou-se uma alíquota das formulações adesivas que foi depositada sobre uma superfície de diamante do equipamento. Após a leitura, foram obtidos espectros de 16 scans (número de vezes que a amostra foi lida no comprimento de onda 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}).

2.4 Resistência ao cisalhamento e falha na madeira

Para determinação da resistência ao cisalhamento na linha de cola e porcentagem de falha na madeira, lâminas de madeira de *Pinus caribaea* medindo 0,63 x 10 x 40 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, foram previamente separadas descartando-se aquelas com resinas e defeitos. Posteriormente, foram pesadas e separadas aos pares com diferença de massa inferior à 2 gramas e secas em estufa até atingir aproximadamente 8% de umidade, base seca. Em seguida, foram coladas empregando-se gramatura de 250 g.m^{-2} de adesivo, em face dupla, com o auxílio de pincéis. Foram confeccionadas 16 juntas coladas por tratamento.

Após a colagem, as lâminas foram pré-prensadas a frio por seis minutos e, em seguida, realizou-se a prensagem em prensa hidráulica aplicando 12 Kgf.cm^{-2} , durante oito minutos a temperatura 140°C para os adesivos que continham silicato de sódio e 180°C para o adesivo de tanino-formaldeído, utilizado como testemunha.

Depois da prensagem, as lâminas foram acondicionadas em câmara de climatização na temperatura de $20 \pm 3^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $60 \pm 5\%$ até alcançarem massa constante. Posteriormente, os corpos de prova foram seccionados conforme a norma ASTM D – 2339/1998.

A resistência ao cisalhamento foi determinada em máquina pneumática de ensaio de cisalhamento. Após a ruptura, determinou-se o percentual de falha na madeira, segundo critérios estabelecidos pela norma ASTM D-3110 (ASTM, 1994).

2.5 Delineamento experimental

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado (DIC) com 6 tipos de formulações adesivas, sendo cinco à base de silicato de sódio com 0, 6, 8, 10 e 12% de tanino-formaldeído e o adesivo de tanino-formaldeído (testemunha).

Os valores do pH, da viscosidade, do tempo de gelatinização, do teor de sólidos, resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira foram submetidos aos testes de Lilliefors e Cochran para testar a normalidade e homogeneidade das variâncias, respectivamente. Em seguida, os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e quando estabelecidas diferenças significativas, os adesivos à base de silicatos foram comparados entre si por meio do teste Tukey, a 95% de probabilidade, e posteriormente comparado com o adesivo de tanino-formaldeído (Testemunha) pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, são apresentados os espectros dos adesivos de silicato de sódio e tanino-formaldeído.

Verifica-se na Figura 1A, que o espectro do adesivo de silicato de sódio possui o estiramento de ligação O-H em 3342 cm^{-1} e a sua deformação angular em 1642 cm^{-1} . Além disso, também ficou evidenciado a ligação siloxo nas bandas 1123 e 1007 cm^{-1} (BARBOSA, 2013). Estas bandas representam os tetraedros Q^2 e Q^3 respectivamente, onde Q representa o átomo de silício, e, 2 e 3 correspondem ao número de conexões diretas de um tetraedro de silício com outros vizinhos (TOGNONVI et al., 2012).

Nota-se também, na Figura 1B, que para o adesivo de tanino-formaldeído, o estiramento da ligação O-H ocorreu na banda 3316 cm^{-1} . Além desta banda, foi possível

identificar outros tipos de ligações como a ligação $C_{sp^3}-H$ na banda 2920 cm^{-1} , a ligação $C=C$ dos grupos aromáticos na banda 1623 cm^{-1} , a deformação angular do grupo CH_2 na banda 1455 cm^{-1} , as ligações $C-O$ nas bandas 1127 e 1026 cm^{-1} e as ligações $C-C$ na banda de 1220 cm^{-1} indicando as ligações metilênicas entre as moléculas de flavonóide do adesivo de tanino-formaldeído (SILVERSTEIN, 2006).

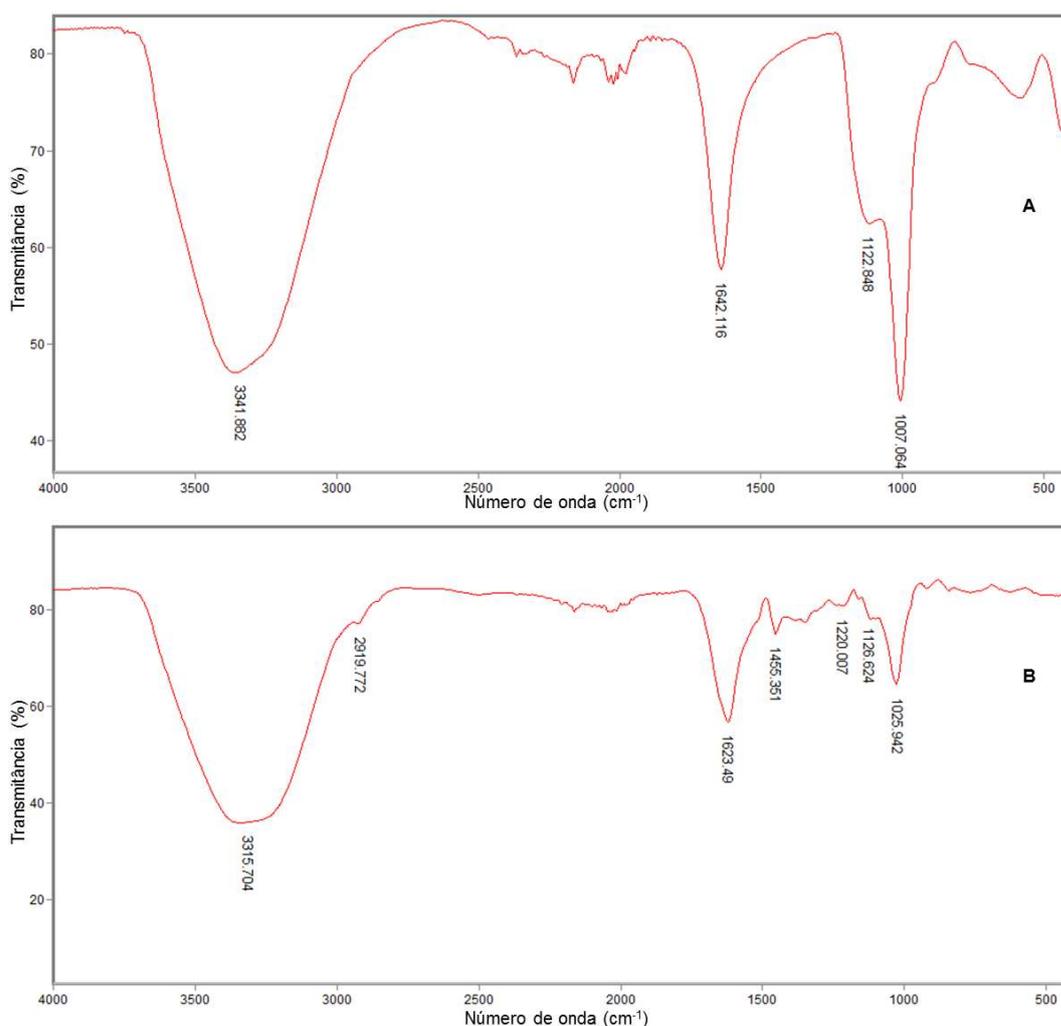


Figura 1 – Espectros obtidos a partir das análises de FTIR. A) Adesivo de silicato de sódio. B) Adesivo de tanino-formaldeído.

De acordo com Chang (1994), a energia de ligação $C-C$ é de 347 KJ mol^{-1} , enquanto que a energia de ligação $Si-O$ é de 466 KJ mol^{-1} . Ressalta-se que, a força de coesão presente nas ligações $Si-O$ são resistentes, entretanto, durante a polimerização, as moléculas do adesivo de silicato de sódio podem assumir um arranjo tridimensional devido à sua geometria tetraédrica, fazendo com que somente a parte externa deste arranjo participe da interação com a madeira, resultando em menos interações do tipo dipolo-dipolo com o substrato podendo

formar uma linha de cola menos resistente quando comparado ao adesivo de tanino-formaldeído.

Os adesivos à base de silicatos, com e sem adição do adesivo tânico foram analisados no infravermelho (Figura 2).

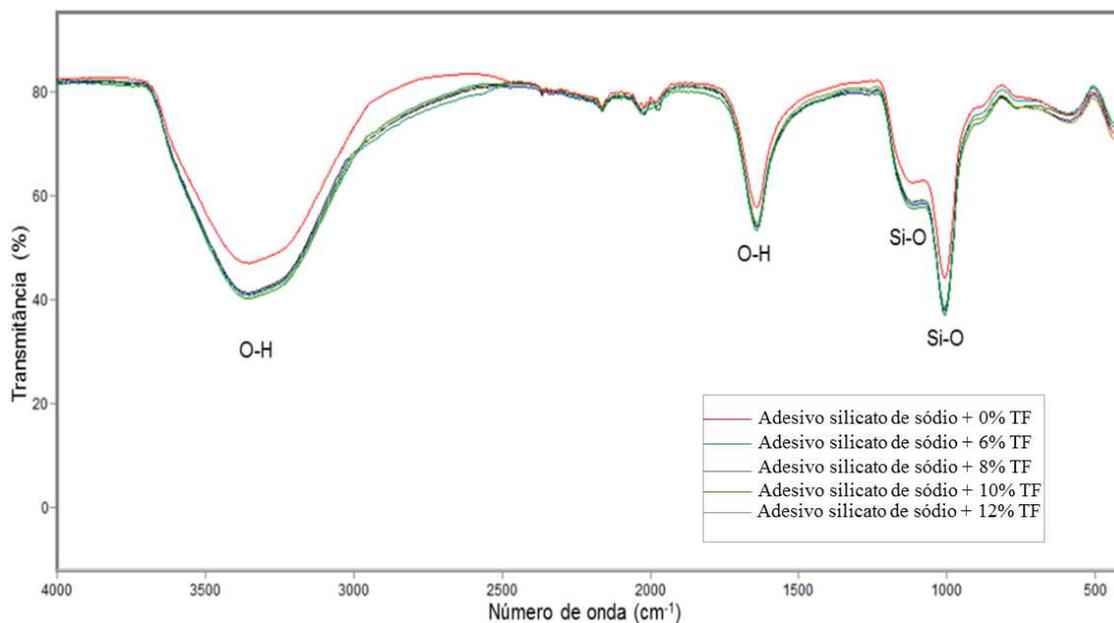


Figura 2 – Espectros de FTIR obtidos para os adesivos à base de silicato de sódio.

A adição de tanino-formaldeído ao silicato de sódio não resultou em novas ligações entre os flavonóides e os silanóis. Além disso, os grupos funcionais presentes nos espectros dos adesivos aditivados correspondem ao silicato de sódio. Provavelmente, as bandas do adesivo tânico foram sobrepostas pelo silicato de sódio não sendo possível identificá-las.

Na Tabela 1 são apresentados os valores médios das propriedades dos adesivos em função dos tratamentos.

Tabela 1 – Valores médios das propriedades dos adesivos

Adesivos	pH	Teor de Sólidos (%)	Tempo de Gelatinização (s)	Viscosidade (cP)
Silicato de sódio + 0%TF	11,88 ^(0,35) a*	42,99 ^(0,41) a	47 ^(1,92) c*	600 ^(0,00) a*
Silicato de sódio + 6%TF	11,63 ^(0,26) a*	41,52 ^(0,21) a*	52 ^(2,68) b*	520 ^(22,36) b*
Silicato de sódio + 8%TF	11,62 ^(0,27) a*	41,46 ^(0,73) a*	55 ^(1,92) ab*	520 ^(12,25) b*
Silicato de sódio + 10%TF	11,58 ^(0,33) a*	41,92 ^(0,67) a	56 ^(1,09) ab*	515 ^(22,91) b*
Silicato de sódio + 12%TF	11,85 ^(0,36) a*	41,98 ^(1,05) a	58 ^(1,92) a*	505 ^(16,58) b*
Tanino-formaldeído	6,95 ^(0,14)	43,24 ^(0,79)	68 ^(2,68)	350 ^(4,33)

Onde: ATF = Adesivo comercial de tanino-formaldeído. Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem estatisticamente entre si, pelo teste Tukey a 5% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Médias assinaladas com * diferem significativamente da testemunha pelo teste de Dunnett ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos representam o desvio padrão.

Os valores médios de pH(s) dos adesivos à base de silicato de sódio variaram entre 11,58 a 11,88, não se observando diferença significativa entre eles. Estes resultados eram esperados, uma vez que, antes de aditivar o adesivo de silicato de sódio, foi adicionado hidróxido de sódio na concentração de 30%, à solução tânica até que a mesma atingisse pH próximo de 12.

Ressalta-se que este procedimento foi necessário, uma vez que, ao adicionar o adesivo de tanino-formaldeído (pH = 6,95) no silicato de sódio, observou-se aumento excessivo da viscosidade nas formulações. Provavelmente, isso se deve, à redução da repulsão eletrostática das moléculas de silanóis, que ao se aproximarem, induziu a formação de ligações siloxo e consequentemente, aumentou a viscosidade. De acordo com Nordström et al. (2011) e Villanueva (2015), a alteração do pH está diretamente relacionado com a estabilidade dos colóides. Em pH(s) altos ocorre a repulsão eletrostática entre as moléculas de silanóis do adesivo de silicato de sódio, porém a redução desta propriedade acarreta no aumento da taxa de reações de condensação do silanol reduzindo a estabilidade dos colóides.

Observa-se que não há diferença entre os teores de sólidos dos adesivos à base de silicatos. Entretanto, nota-se que o adesivo de tanino-formaldeído puro tem percentuais de sólidos significativamente superior aos adesivos de silicatos contendo 6 e 8% de tanino-formaldeído. Acredita-se, que nestas formulações, a adição de NaOH na concentração de 30%, aumentou o volume de solvente na solução, acarretando redução desta propriedade.

Verifica-se que os adesivos à base de silicatos aditivados têm tempos de gelatinização superiores ao silicato de sódio. Além disso, o aumento no percentual do adesivo de tanino-formaldeído nas formulações acarretou em tempos de gelatinização, significativamente, mais longos em pelo menos um dos tratamentos. Possivelmente, a adição de NaOH [30%] ao

adesivo de tanino-formaldeído, tornou o meio básico resultando na desprotonação das moléculas flavonóides aumentando a reatividade. Acredita-se, também, que a adição de formaldeído induziu a formação de pontes metilênicas entre flavonóides aumentando a sua massa molecular e reduzindo a mobilidade. Com isso, é possível que os locais reativos entre as moléculas de silanóis e flavonóides ficaram mais afastadas dificultando as interações secundárias e acarretando em maiores tempos de gelatinização.

De acordo com Pizzi (2018), o anel A da unidade flavonóide tende a ser mais reativo que o anel B, sendo responsáveis pelas ligações metilênicas interflavonóides, no entanto, em pH igual a 10, o anel B pode ser ativado pela formação de ânions aumentando a reatividade do adesivo.

Nota-se também, que o tempo de gelatinização do adesivo de tanino-formaldeído comercial foi mais longo que os adesivos à base de silicatos. Provavelmente, mesmo adicionado em baixos percentuais, o adesivo de tanino-formaldeído contribuiu para o aumento no tempo de polimerização destas formulações.

As viscosidades dos adesivos à base de silicatos aditivados com taninos foram inferiores a obtida para o silicato de sódio puro. Possivelmente, ao adicionar o adesivo de tanino-formaldeído ao silicato de sódio, os constituintes desta mistura estavam em menor concentração devido ao maior volume final do solvente em função da adição da solução de NaOH, resultando na redução da viscosidade. A menor viscosidade do adesivo de tanino-formaldeído comercial, também, pode ter contribuído para redução desta propriedade.

O tempo de trabalho até 480 minutos dos adesivos são apresentados na Figura 3.

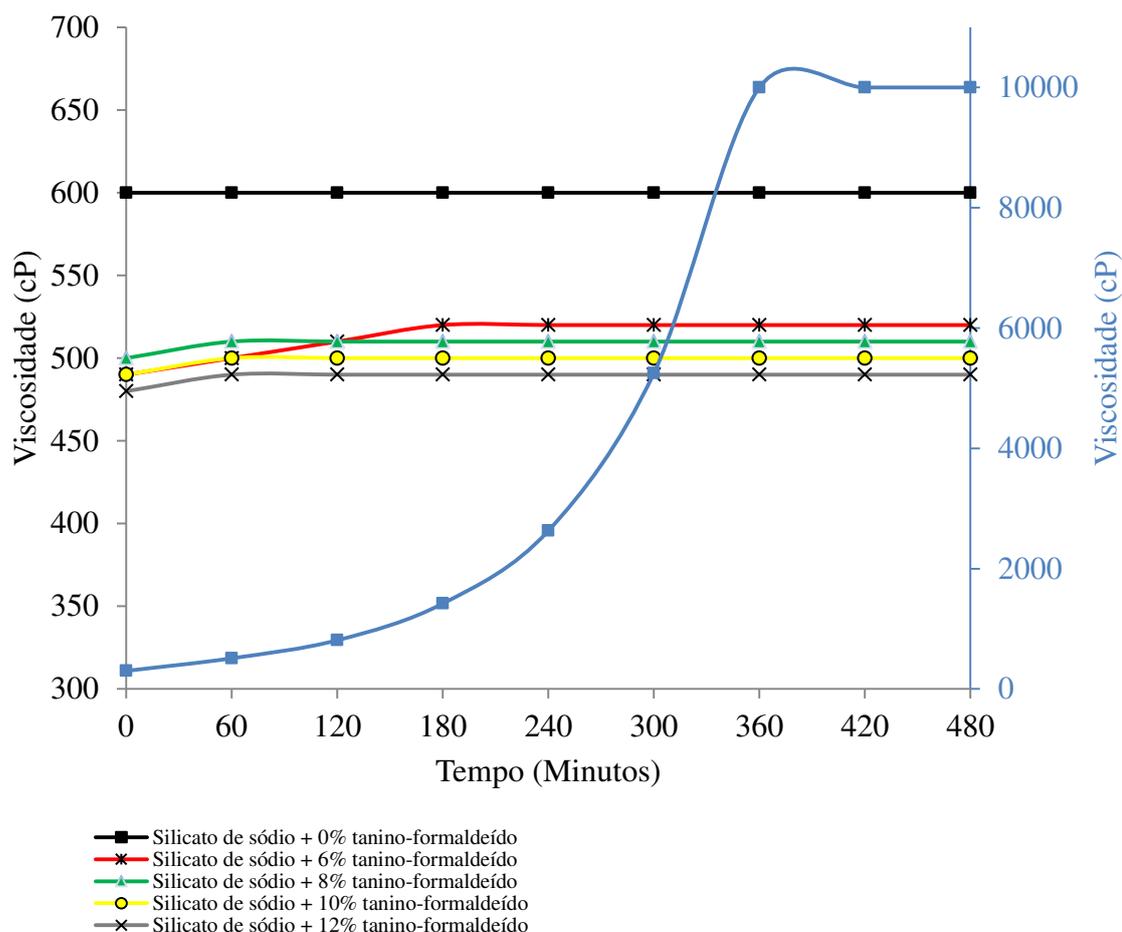


Figura 3 – Valores médios de tempo de trabalho em função do tipo de adesivo.

Observa-se que mesmo adicionando os taninos ao silicato de sódio, os adesivos se mantiveram estáveis, demonstrado pelo baixo incremento da viscosidade. Apesar da estabilidade observada, as formulações contendo 6, 8, 10 ou 12% de tanino-formaldeído tiveram um incremento de 6, 2, 2 e 2% na viscosidade nos tempos de 180, 60, 60 e 60 minutos respectivamente. Acredita-se que as moléculas flavonóides ao entrarem em contato com os silanóis ocasionaram desequilíbrio parcial da solução devido à troca de prótons por outros íons acarretando na elevação da viscosidade. Entretanto, após estes períodos, o equilíbrio foi reestabelecido não tendo alteração desta propriedade até os 480 minutos.

De acordo com Villanueva (2015), a troca de prótons por outros íons pode alterar o equilíbrio das moléculas de silanóis induzindo a polimerização da mesma aumentando a massa molecular e consequentemente a viscosidade.

Para a indústria, tempos de trabalho longo pode ser uma vantagem, uma vez que é possível programar melhor a preparação do adesivo, e posteriormente, a sua aplicação ao

substrato sem perdas de resistência devido à ausência dos movimentos de umectação, fluidez e penetração ineficiente.

Observa-se ainda, que a viscosidade do adesivo de tanino-formaldeído aumentou ao longo dos 480 minutos. Provavelmente, isto se deve a adição de formaldeído que ligou aos átomos de carbono do anel A dos flavonóides formando grupos metilol. De acordo com Pizzi (2003), esses grupos são capazes de reagir promovendo a ligação entre as moléculas de tanino, por meio, da formação de ligações metilênicas, possibilitando o surgimento de policondensados de alta massa molecular, e conseqüentemente, aumentando a viscosidade do adesivo.

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios da resistência ao cisalhamento e o percentual de falha na madeira dos adesivos à base de silicatos e tanino-formaldeído.

Tabela 2 – Valores médios de resistência ao cisalhamento e percentual de falha na madeira de juntas coladas de lâminas de *Pinus caribea* em função do tipo de adesivo

Adesivo	Resistência ao Cisalhamento (Mpa)	Falha na Madeira (%)
Silicato de sódio + 0%TF	1,38 ^(0,02) a*	0,00 ^(0,00) a*
Silicato de sódio + 6%TF	1,44 ^(0,04) a*	0,00 ^(0,00) a*
Silicato de sódio + 8%TF	1,45 ^(0,07) a*	0,00 ^(0,00) a*
Silicato de sódio + 10%TF	1,42 ^(0,03) a*	0,00 ^(0,00) a*
Silicato de sódio + 12%TF	1,41 ^(0,06) a*	0,00 ^(0,00) a*
Tanino-formaldeído	4,01 ^(0,12)	29,13 ^(6,78)

Onde: ATF = Adesivo comercial de tanino-formaldeído. Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem estatisticamente entre si, pelo teste Tukey a 5% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Médias assinaladas com * diferem significativamente da testemunha pelo teste de Dunnett ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos representam o desvio padrão.

Não houve efeito significativo da adição de tanino-formaldeído ao adesivo de silicato de sódio na resistência ao cisalhamento e falha na madeira. Provavelmente, as moléculas flavonóides presentes no tanino-formaldeído, além de não formar novas ligações entre átomos com os silanóis (Figura 2), também não contribuiu para o aumento de ligações secundárias ao longo do substrato. Assim, acredita-se que o adesivo de tanino-formaldeído agiu apenas como carga tendo apenas a função de preenchimento.

Nota-se ainda, que a resistência ao cisalhamento e o percentual de falha na madeira das juntas coladas com os adesivos à base de silicatos foram inferiores àquelas obtidas com o adesivo de tanino-formaldeído comercial. Provavelmente, o arranjo tridimensional dos silanóis durante a polimerização (SJÖBERG, 1996) pode estar influenciando esta

propriedade. Enquanto o adesivo de silicato de sódio possui ligações do tipo Si-O (Figura 1A), o adesivo de tanino-formaldeído possui moléculas com certa planalidade devido aos grupos aromáticos (Figura 1B), podendo tornar as interações dipolo-dipolo mais frequentes com os grupos funcionais da madeira resultando numa linha de cola mais resistente.

4 CONCLUSÕES

- A adição de tanino-formaldeído ao adesivo de silicato de sódio aumentou o tempo de gelatinização e reduziu a viscosidade dos adesivos.
- Os espectros no infravermelho evidenciaram que não foram formadas novas ligações entre átomos nos adesivos à base de silicatos e aditivados.
- A adição de tanino-formaldeído não aumentou a resistência ao cisalhamento e falha na madeira do adesivo de silicato de sódio.
- A resistência ao cisalhamento e o percentual de falha na madeira das juntas coladas com tanino-formaldeído foram significativamente maiores do que as lâminas coladas com os demais adesivos.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 3110-94**: Standard specification for adhesives used in nonstructural glued lumber products. Philadelphia: ASTM International, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 2339-98**: Standard test method for strength properties of adhesives in two-ply wood construction in shear by tension boading. Annual book of ASTM standards: adhesives. West Conshohocken: ASTM International, 1998. 600 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 1084-97**: Standart test methods for viscosity for adhesives. West Conshohocken: ASTM International, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 1490-01**: Standard test method for nonvolatile content of urea-formaldehyde resin solutions. West Conshohocken: ASTM International, 2013, 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 2471-99**: Standard test method for gel time and peak exothermic temperature of reacting thermosetting resins. West Conshohocken: ASTM International, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **E70-07**: Standard test method for pH of aqueous solutions with the glass electrode. West Conshohocken: ASTM International, 2015.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1ª Ed. Viçosa: Editora UFV, 2013. 189p.

CHANG, R. **Química**, 5ª Edição, McGrawHill, 1994.

ILER, K. R. **The chemistry of silica. Solubility**: polymerization, colloid and surface properties and biochemistry. New York: John Wiley & Sons, 1979. 801p.

KLEIN, H. J.; LIBEAU, F. Computerized crystal-chemical classification of silicates and related materials with CRYSTANA and formula notation for classified structures. **Journal of solid state chemistry**, Kiel, v. 181, n. 9, p. 2412-2417, 2008.

LINK M.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Influência da razão SiO₂:Na₂O do silicato de sódio na defloculação de suspensões aquosas empregadas na conformação por colagem de barbotinas. **Cerâmica Industrial**, v. 18, n. 1, p. 25-28, 2013.

LIU, X.; WU, Y.; ZHANG, X.; ZUO, Y. Study on the effect of organic additives and inorganic fillers on properties of sodium silicate wood adhesive modified by polyvinyl alcohol. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 1528-1542, 2015.

NORDSTRÖM, J.; NILSON, E.; JARVOL, P.; NAYERI, M.; PALMQVIST, A.; BERGENHOLTZ, J.; MATIC, A. Concentration and pH dependence of highly alkaline sodium silicate solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 356, n. 1, p. 37-45, 2011.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. 3ª Ed. New York: CEC press, 2018. 644p.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesives technology**. 2ª Ed. New York: Marcel Dekker, 2003.

SHREVE, R. N.; ANDREW, J.; BRINK, Jr. **Indústrias de Processos Químicos**. 4ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan LTDA, 1980. 708 p.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ª Ed. Rio de Janeiro: LCT, 2006. 550p.

SJÖBERG, S. Sílica in aqueous environments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.196, p.51-57, 1996.

TOGNONVI, M. T.; SORO, J.; ROSSIGNOL, J. Physical-chemistry of silica/alkaline silicate interactions during consolidation. Part 1: Effect of cation size. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 1, p. 81-87, 2012.

TORKAMAN, J. Improvement of bondability in rice husk particleboard made with sodium silicate. *In: PROCEEDINGS OF THE SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE CONSTRUCTION MATERIALS AND TECHNOLOGIES*, 2010, Ancona, Italy: Universita Politecnica dele Marche, 2010. p. 125-133.

VILLANUEVA, F. M. E. **Recubrimientos antimicrobianos via sol-gel: Su aplicación en el control de formación de biofilms.** 2015. Tese de Doutorado (Cátedra de Química Análitica Instrumental – IQUIMEFA) – Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2015.

ZHANG, X. L.; WU, Y. Q.; HU, Y. C. Research on the properties of nanoparticles modified sodium silicate adhesive. **Advanced Materials Research**, v. 557, p. 1825-1829, 2012.

CAPÍTULO 4: COLAGEM DE MADEIRA DE *PINUS CARIBEA* COM ADESIVOS À BASE DE SILICATO DE SÓDIO ADITIVADOS COM FENOL-FORMALDEÍDO

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar o efeito da adição do adesivo de fenol-formaldeído (FF), em diferentes porcentagens, nas propriedades do adesivo e na linha de cola do silicato de sódio (SS). O adesivo de fenol-formaldeído foi sintetizado em meio básico e, após 48 horas, foi dividido em duas partes. Na primeira, foi adicionada nas proporções de 2 e 3% ao silicato de sódio contendo 5,5% de água a mais do que a formulação comercial. Na outra parte, o adesivo de fenol-formaldeído puro foi empregado como testemunha. Lâminas de *Pinus caribaea* medindo 0,63 x 10 x 40 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, foram coladas empregando-se a gramatura de 250 g.m⁻² de adesivo. Determinou-se o pH, o teor de sólidos, tempo de gelatinização, viscosidade, tempo de trabalho, resistência ao cisalhamento e a porcentagem de falha na madeira. Os adesivos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR), para identificar os tipos de ligações. Observou-se que, para algumas das formulações, a adição do fenol-formaldeído ao silicato de sódio reduziu significativamente o teor de sólidos e aumentou o tempo de gelatinização e a viscosidade. No entanto, o pH não foi afetado. Identificou-se que não houve novas ligações entre átomos nos espectros infravermelhos dos adesivos aditivados à base de silicatos. Porém a adição de fenol-formaldeído ao silicato de sódio aumentou significativamente a resistência nas juntas coladas, no entanto, o mesmo não ocorreu com o percentual de falha na madeira. Quando comparado à testemunha, exceto o pH, as demais propriedades foram afetadas. As lâminas coladas com o adesivo de fenol-formaldeído foram significativamente mais resistentes e tiveram maiores percentuais de falha na madeira em relação aos demais adesivos. Conclui-se que a aditivção do silicato de sódio com o fenol-formaldeído alterou as propriedades do adesivo e aumentou a resistência das juntas coladas. Conclui-se, também, que a adição de fenol-formaldeído não melhorou o desempenho do adesivo de silicato em relação ao adesivo fenol-formaldeído puro, necessitando de novos estudos para melhorar seu desempenho, principalmente, no que tange a resistência mecânica.

Palavras-chave: FTIR. Adesivo inorgânico. Polímeros.

ABSTRACT

The objective of this work was to determine the effect of the addition of phenol-formaldehyde (FF) adhesive, in different percentages, on the adhesive properties and on the glue line of sodium silicate (SS). The phenol-formaldehyde adhesive was synthesized in a basic medium and, after 48 hours, it was divided into two parts. In the first, it was added in proportions of 2 and 3% to sodium silicate containing 5.5% more water than the commercial formulation. In the other part, the pure phenol-formaldehyde adhesive was used as a control. *Pinus caribaea* blades measuring 0.63 x 10 x 40 cm in thickness, width and length, respectively, were glued using a weight of 250 g.m² of adhesive. The pH, solids content, gelatinization time, viscosity, working time, shear strength and percentage of wood failure were determined. The adhesives were analyzed by Fourier Transform (FTIR) mid-infrared spectroscopy to identify the types of bonds. It was observed that, for some of the formulations, the addition of phenol-formaldehyde to sodium silicate significantly reduced the solids content and increased the gelatinization time and viscosity. However, the pH was not affected. It was identified that there were no new bonds between atoms in the infrared spectra of silicate-based additive adhesives. However, the addition of phenol-formaldehyde to sodium silicate significantly increased the strength in bonded joints, however, the same did not occur with the percentage of wood failure. When compared to the control, except for pH, the other properties were affected. The sheets glued with the phenol-formaldehyde adhesive were significantly more resistant and had higher percentages of wood failure compared to the other adhesives. It is concluded that the addition of sodium silicate with phenol-formaldehyde changed the properties of the adhesive and increased the strength of the bonded joints. It is also concluded that the addition of phenol-formaldehyde did not improve the performance of the silicate adhesive compared to the pure phenol-formaldehyde adhesive, requiring further studies to improve its performance, especially with regard to mechanical strength.

Keywords: FTIR. Inorganic adhesive. Polymers.

1 INTRODUÇÃO

Os adesivos sintéticos à base de ureia-formaldeído e fenol-formaldeído são os mais utilizados na colagem de madeira e seus derivados. Entretanto, apesar de eficientes, eles representam um componente significativo em relação ao custo final do produto (SILVA et al., 2019). Isto ocorre porque a maioria das matérias primas utilizadas para a fabricação do adesivo são derivadas do petróleo que é um recurso limitado e propenso a variações de preço podendo aumentar o custo de produção do produto acabado (QIAO et al., 2015; SILVA et al., 2012).

O emprego do silicato de sódio como substituto dos adesivos fenólicos para colagem de madeira pode ser uma alternativa para reduzir a dependência de matéria-prima dos produtos de origem petrolífera. O silicato de sódio não é tóxico, é de fácil manuseio e tem baixo custo (LIU et al., 2015; ZHANG et al., 2012). Porém possui baixo desempenho de adesão (ZHANG et al., 2012), que é atualmente um fator limitante para alavancar seu uso na indústria madeireira.

A baixa adesão do silicato de sódio pode ser devido à geometria tetraédrica de suas moléculas, que depois de polimerizado, pode ter um arranjo tridimensional possibilitando que somente a parte externa deste arranjo interaja com a madeira, resultando em menores frequências de ligações secundárias com o substrato, e conseqüentemente, diminuindo a resistência na linha de cola. No entanto, não há pesquisas que comprove esta teoria, evidenciando a necessidade de novas investigações neste sentido.

Estudos do adesivo de silicato de sódio para a colagem de madeira e seus derivados ainda são incipientes (BIANCHE et al., 2017; LIU et al., 2012; LIU et al., 2015; NG et al., 2018). Logo, é necessário buscar mecanismos que possam melhorar seu desempenho na colagem de madeira, principalmente, no que tange a resistência mecânica dos produtos acabados.

Dentre esses mecanismos, destaca-se a adição de adesivos com alto desempenho como, por exemplo, o fenol-formaldeído.

Adesivos de fenol-formaldeído é produto da condensação do fenol com o formaldeído (PILATOS, 2013). Ele possui excelente resistência à água e a produtos químicos (WANG et al., 2009), além de ter boa interação com a madeira podendo ocorrer ligações covalentes. No entanto, essa tem sido uma área de debate devido à dificuldade de determinar essa ligação. Porém, ligações de hidrogênio e interações do tipo dipolo-dipolo, apesar de mais fracas, se em

maiores frequências ao longo do substrato, pode ser as principais responsáveis pelo aumento na resistência na linha de cola (ROWELL, 2012).

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi determinar o efeito da adição do adesivo de fenol-formaldeído, em diferentes porcentagens, ao adesivo de silicato de sódio visando aumentar a resistência de juntas coladas de madeira.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A madeira de *Pinus caribaea*, provenientes de plantios experimentais da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG.

O adesivo de silicato de sódio solúvel com razão molar %SiO₂ / %Na₂O de 3,26:1, foi doado pela empresa PQ SILICAS BRAZIL LTDA, localizada na cidade de São Paulo, estado de São Paulo.

O adesivo de fenol-formaldeído foi sintetizado no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM).

2.2 Síntese do adesivo de fenol-formaldeído

A síntese do adesivo de fenol-formaldeído, razão molar de 1:2,09 mol de fenol/formaldeído e 1:0,469 mol de fenol/NaOH[50%], foi feita segundo a metodologia descrita por Khan et al. (2004). Em um balão de fundo chato com duas aberturas foi adicionado 81,08 gramas de formaldeído, 48,45 gramas de fenol e 4,80 gramas de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 50%. Estes reagentes foram aquecidos a 85°C sob agitação e após o primeiro refluxo foram adicionadas mais três cargas de NaOH [50%], nos tempos de 17, 52 e 117 minutos. Em seguida, aguardou-se por 5 minutos e retirou-se o balão que foi resfriado em banho de água gelada até o adesivo atingir a temperatura de ± 35 °C.

2.3 Aditivção do adesivo de silicato de sódio com o adesivo de fenol-formaldeído

O adesivo de silicato de sódio foi aditivado com fenol-formaldeído nas proporções de 2, e 3%, sobre a massa total do silicato de sódio. Estes percentuais foram definidos experimentalmente. Devido à alta viscosidade das formulações, fez-se necessário adicionar

5,5% de água na solução baseada na massa do silicato de sódio. Em seguida, a formulação adesiva foi misturada utilizando um agitador mecânico na velocidade de 60 rpm por 5 minutos, visando sua homogeneização.

2.4 Propriedades dos adesivos

O teor de sólidos dos adesivos foi determinado de acordo com a norma ASTM D 1490-01 (2013).

O pH foi determinado empregando-se um pHmetro à temperatura de 25°C, em amostras de aproximadamente 150 mL seguindo a norma E70 – 07 (ASTM, 2015).

A viscosidade dos adesivos foi determinada de acordo com a norma ASTM D 1084 – 97 (método B). Para isso, foi utilizado um viscosímetro de Brookfield com haste Spindler de número 3 e velocidade de 12 rpm. Cada amostra continha cerca de 150 ml de adesivo.

O tempo de gelatinização foi determinado conforme a norma ASTM D 2471-1999. Colocou-se 1 grama do adesivo em tubo de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro em cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro. O conjunto foi mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 140°C para os adesivos à base de silicatos e 180°C para o adesivo de fenol-formaldeído, sendo cronometrado o tempo necessário para polimerização.

O tempo de trabalho dos adesivos foi determinado com o auxílio do cronômetro e do viscosímetro tipo *Brookfield*, com haste *Spindler* de número 3 e velocidade de 12 rpm. A mensuração da viscosidade para todos os tratamentos foi feita em intervalos de sessenta minutos até que se completasse o tempo final de quatrocentos e oitenta minutos. Cada amostra continha cerca de 150 ml de adesivo.

As observações de espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier foram feitas utilizando o espectrofotômetro VARIAM 660 IR, usando o acessório de ATR da marca PIKE GLADI ART. Para isso, retirou-se uma alíquota das formulações adesivas que foi depositada sobre uma superfície de diamante do equipamento. Após a leitura, foram obtidos espectros de 16 scans (número de vezes que a amostra foi lida no comprimento de onda 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹).

2.5 Resistência ao cisalhamento e falha na madeira

Para determinação da resistência ao cisalhamento na linha de cola e porcentagem de falha na madeira, lâminas de madeira de *Pinus caribaea* medindo 0,63 x 10 x 40 cm de

espessura, largura e comprimento, respectivamente, foram previamente separadas descartando-se aquelas com resinas e defeitos. Posteriormente, foram pesadas e separadas aos pares com diferença de massa inferior à 2 gramas e secas em estufa até atingir aproximadamente 8% de umidade, base seca. Em seguida, foram coladas empregando-se gramatura de 250 g.m⁻² de adesivo, em face dupla, com o auxílio de pincéis. Foram confeccionadas 16 juntas coladas por tratamento.

Após a colagem, as lâminas foram pré-prensadas a frio por seis minutos e, em seguida, realizou-se a prensagem em prensa hidráulica aplicando 12 Kgf.cm⁻², durante oito minutos a temperatura 140°C para os adesivos que continham silicato de sódio e 180°C para o adesivo de fenol-formaldeído, utilizado como testemunha.

Depois da prensagem, as lâminas foram acondicionadas em câmara de climatização na temperatura de 20 ± 3°C e umidade relativa de 60 ± 5% até alcançarem massa constante. Posteriormente, os corpos de prova foram seccionados conforme a norma ASTM D – 2339/1998.

A resistência ao cisalhamento foi determinada em máquina pneumática de ensaio de cisalhamento. Após a ruptura, determinou-se o percentual de falha na madeira, segundo critérios estabelecidos pela norma ASTM D-3110 (ASTM, 1994).

2.6 Delineamento experimental

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado (DIC) com 4 tipos de formulações adesivas, sendo três à base de silicato de sódio com 0, 2 ou 3% de fenol-formaldeído e o adesivo de fenol-formaldeído (testemunha).

Os valores do pH, da viscosidade, do tempo de gelatinização, do teor de sólidos, resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira foram submetidos aos testes de Lilliefors e Cochran para testar a normalidade e homogeneidade das variâncias, respectivamente. Em seguida, os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e quando estabelecidas diferenças significativas, os adesivos à base de silicatos foram comparados entre si por meio do teste Tukey, a 95% de probabilidade, e posteriormente comparado com o adesivo de fenol-formaldeído (Testemunha) pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros FTIR dos adesivos de silicato de sódio e fenol-formaldeído são apresentados na Figura 1.

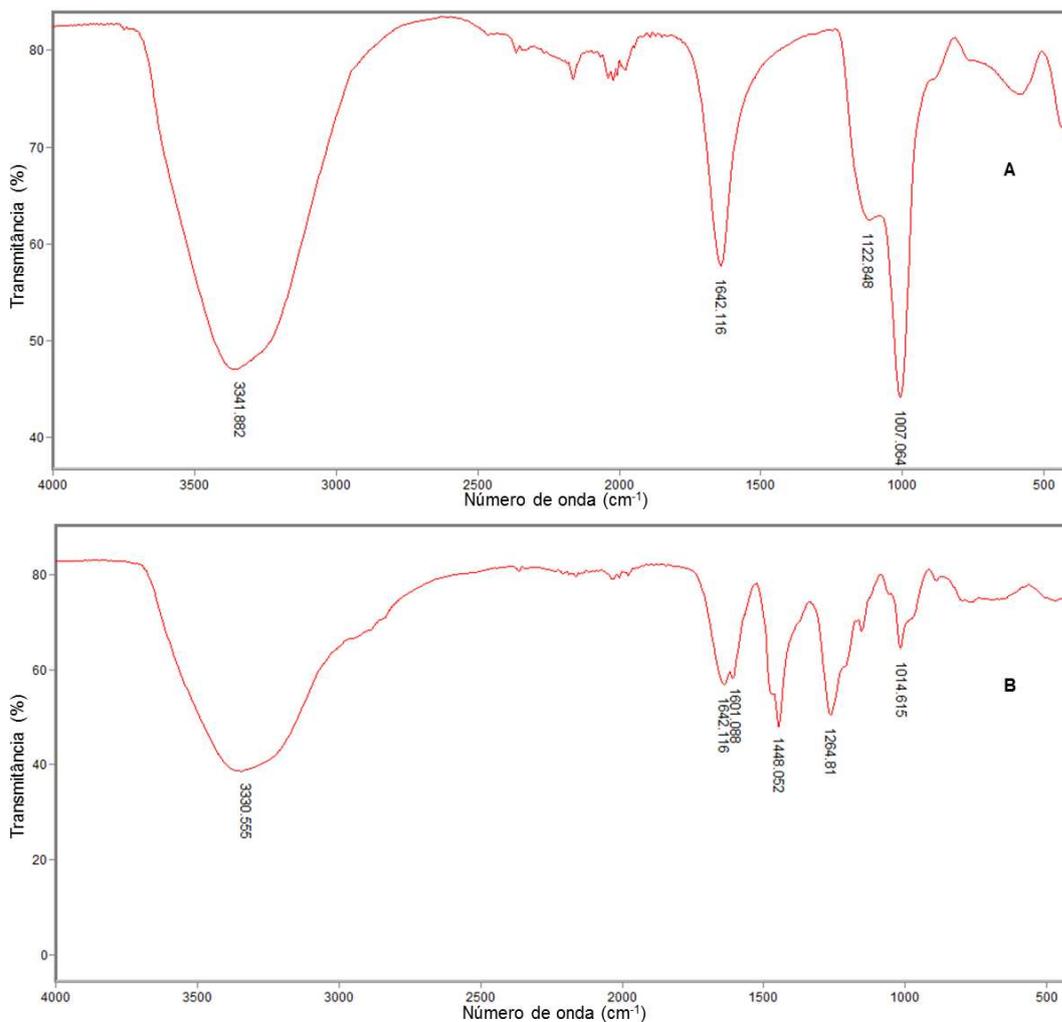


Figura 1 – Espectros obtidos a partir das análises de FTIR. A) Adesivo de silicato de sódio. B) Adesivo de fenol-formaldeído.

Na análise do infravermelho do adesivo de silicato de sódio (Figura 1A), observam-se as bandas 3342 cm^{-1} e 1642 cm^{-1} , identificadas como estiramento da ligação O-H e sua deformação angular respectivamente. Nota-se também, que as bandas com valores de 1123 cm^{-1} e 1007 cm^{-1} correspondem às ligações do tipo siloxo (BARBOSA, 2013). Estas ligações são caracterizadas por unidades $\text{SiO}_2\text{O}^{2-}$ e $\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-$, respectivamente (VIDAL et al., 2016), e provavelmente, representam os tetraedros Q^2 e Q^3 em que Q se refere ao átomo de silício, e 2

e 3 corresponde às conexões diretas de um tetraedro de silício com outros vizinhos (TOGNONVI et al., 2012)

Verifica-se também (Figura 1B), as bandas que indicam as ligações do adesivo fenol-formaldeído. É possível observar em 3331 cm^{-1} o estiramento de ligação típico de O-H e em menores números de onda, notam-se, duas bandas muito próximas em 1642 e 1601 cm^{-1} referente à ligação C=C aromática. Em 1448 cm^{-1} , observa-se uma banda referente à deformação angular CH_2 , em 1015 cm^{-1} , a banda indicando a ligação C-O, e por fim, a banda 1265 cm^{-1} indicando as ligações metilênicas entre as moléculas de fenol e seus derivados hidroximetilados (SILVERSTEIN, 2006).

De acordo com Chang (1994), a energia de ligação C-C é de 347 KJ mol^{-1} , enquanto que a energia de ligação Si-O é de 466 KJ mol^{-1} . Apesar das ligações Si-O serem resistentes, é possível que durante a polimerização do adesivo de silicato de sódio, as suas moléculas podem assumir um arranjo tridimensional fazendo com que somente a parte externa deste arranjo interaja com a madeira acarretando em menores frequências de ligações secundárias ao longo do substrato e resultando numa linha de cola menos resistente quando comparado ao adesivo de fenol-formaldeído.

Na Figura 2 são apresentados os adesivos à base de silicatos, com e sem adição de adesivo fenol-formaldeído.

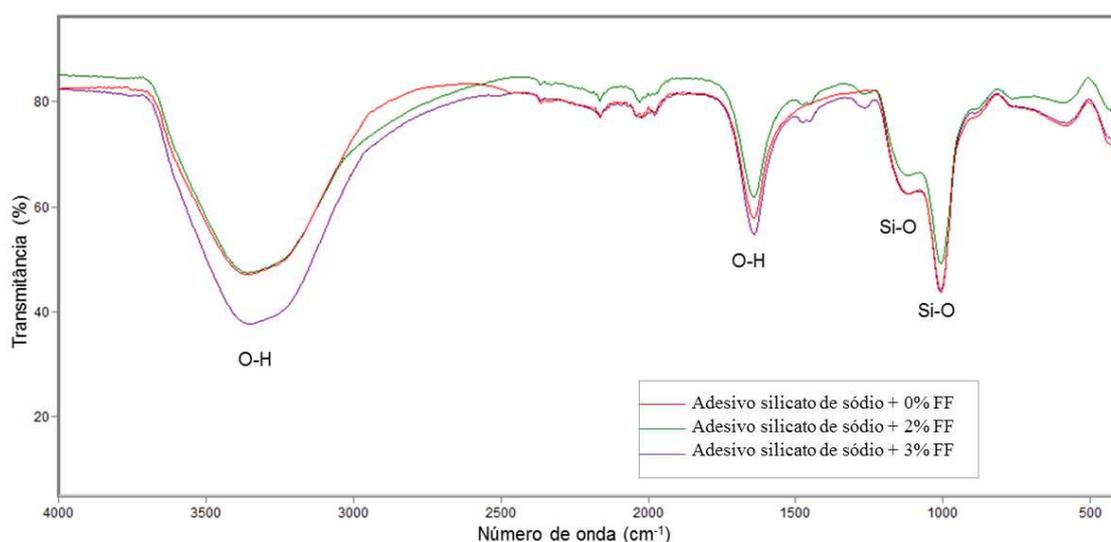


Figura 2 – Espectros de FTIR obtidos para os adesivos à base de silicato de sódio.

Não houve diferença entre os espectros dos adesivos à base de silicato. Provavelmente, as pequenas porcentagens de fenol-formaldeído adicionadas ao adesivo de silicato de sódio

ficaram abaixo do nível de detecção do infravermelho e com isso, as bandas do fenol-formaldeído foram sobrepostas pelas bandas do silicato de sódio.

Na literatura a reação entre o adesivo silicato de sódio e fenol-formaldeído ocorre em altas temperaturas (SUN et al., 2012). Entretanto, o silicato de sódio tem baixa estabilidade térmica (LIU et al., 2015), impossibilitando a elevação da temperatura em misturas quando utilizado em maiores proporções em relação ao fenol-formaldeído.

Na Tabela 1 são apresentados os valores médios das propriedades dos adesivos.

Tabela 1 – Valores médios das propriedades dos adesivos

Adesivos	pH	Teor de Sólidos (%)	Tempo de Gelatinização (s)	Viscosidade cP
Silicato de sódio + 0%FF	11,88 ^(0,35) _a	42,99 ^(0,41) _{a*}	47 ^(1,92) _{b*}	600 ^(0,00) _{b*}
Silicato de sódio + 2%FF	11,55 ^(0,34) _a	42,20 ^(0,38) _{b*}	51 ^(2,24) _{ab*}	243 ^(8,29) _c
Silicato de sódio + 3%FF	11,49 ^(0,39) _a	42,26 ^(0,21) _{ab*}	52 ^(1,79) _{a*}	648 ^(4,33) _{a*}
Fenol-formaldeído	11,17 ^(0,24)	49,51 ^(0,69)	72 ^(2,95)	235 ^(8,66)

Onde: AFF = Adesivo de Fenol-formaldeído. Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem estatisticamente entre si, pelo teste Tukey a 5% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Médias assinaladas com * diferem significativamente da testemunha pelo teste de Dunnett ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos representam o desvio padrão.

Observa-se que não houve diferença significativa nos pH(s) dos adesivos à base de silicatos. Isto se deve ao valor médio do pH do adesivo de fenol-formaldeído ser próximo do adesivo comercial de silicato de sódio, não havendo diferença significativa entre eles.

Apesar da análise de variância indicar efeito significativo, de modo geral, a adição de fenol-formaldeído não alterou o teor de sólidos das formulações adesivas de silicato. Possivelmente, isto se deve, ao maior percentual de sólidos presentes no adesivo de fenol-formaldeído puro, que mesmo adicionado em baixos percentuais, elevou esta propriedade após a adição de água nestas formulações.

O tempo de gelatinização dos adesivos de silicatos contendo fenol-formaldeído aumentou em pelo menos um dos tratamentos. Com a adição de água nesta formulação, formou uma solução iônica distanciando as moléculas fenólicas e os silanóis devido ao aumento do volume de solvente ocasionando o processo de solvatação (Figura 3), conforme relatado por (REICHARDT, 2003). Além disso, o tempo de polimerização do fenol-formaldeído foi igual à 72 segundos na temperatura de 180°C, enquanto que no silicato de sódio puro, foi de 47 segundos na temperatura de 140°C. Possivelmente, mesmo adicionado em baixos percentuais, o fenol-formaldeído pode ter polimerizado após o silicato de sódio acarretando no aumento desta propriedade.

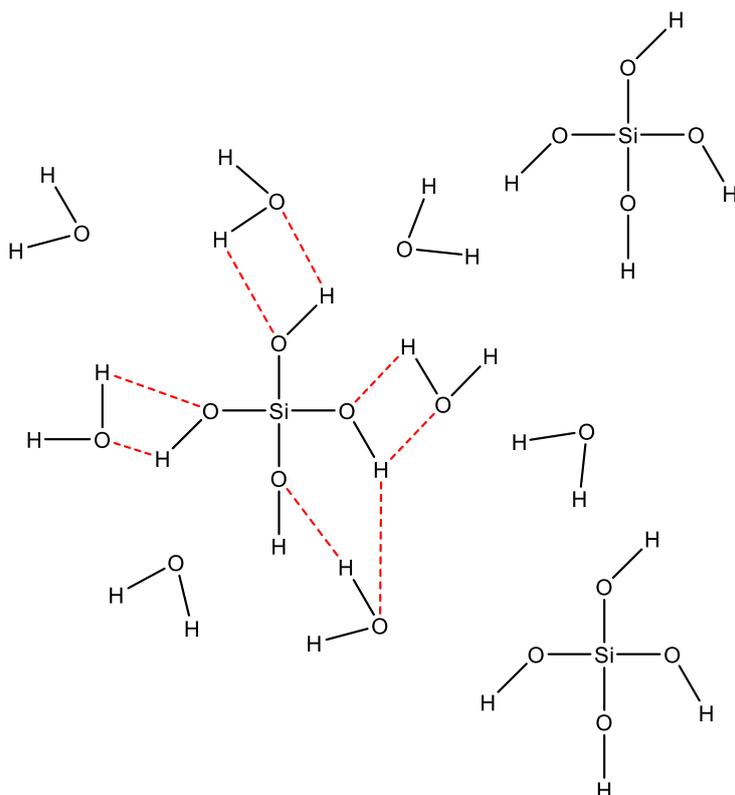


Figura 3 - Esquema da solvatação das moléculas de silanóis após adição de água ao adesivo de silicato de sódio.

Fonte: MIGUEL, 2008.

As viscosidades dos adesivos à base de silicatos aditivados com fenol-formaldeído foram significativamente diferentes do silicato de sódio puro. Provavelmente, o aumento de solvente no adesivo de silicato de sódio reduziu esta propriedade. Entretanto, a adição de fenol-formaldeído à formulação alterou a viscosidade devido ao desequilíbrio de íons, induzindo a polimerização das moléculas de silanóis e consequentemente alterando esta propriedade. Villanueva (2015), afirma que a troca de prótons por outros íons pode desestabilizar o silicato solúvel e aumentar a viscosidade.

Na Figura 4 são apresentados os valores médios de tempo de trabalho dos adesivos.

Observa-se que a viscosidade dos adesivos de silicato de sódio e fenol-formaldeído não alterou ao longo do período de avaliação, o que era esperado, visto que, são monocomponentes. Entretanto, observou-se que a adição de 2 e 3% de fenol-formaldeído aumentou a viscosidade dos adesivos de silicato até os tempos de 180 e 240 minutos, respectivamente. Provavelmente, a adição do fenol-formaldeído ao silicato de sódio, ocasionou um ligeiro desequilíbrio químico, momentâneo, entre as moléculas dos diferentes adesivos, acarretando aumento da viscosidade nas primeiras horas de avaliação. Após este

período, acredita-se que o equilíbrio entre moléculas foi reestabelecido não alterando as viscosidades dos adesivos até 480 minutos.

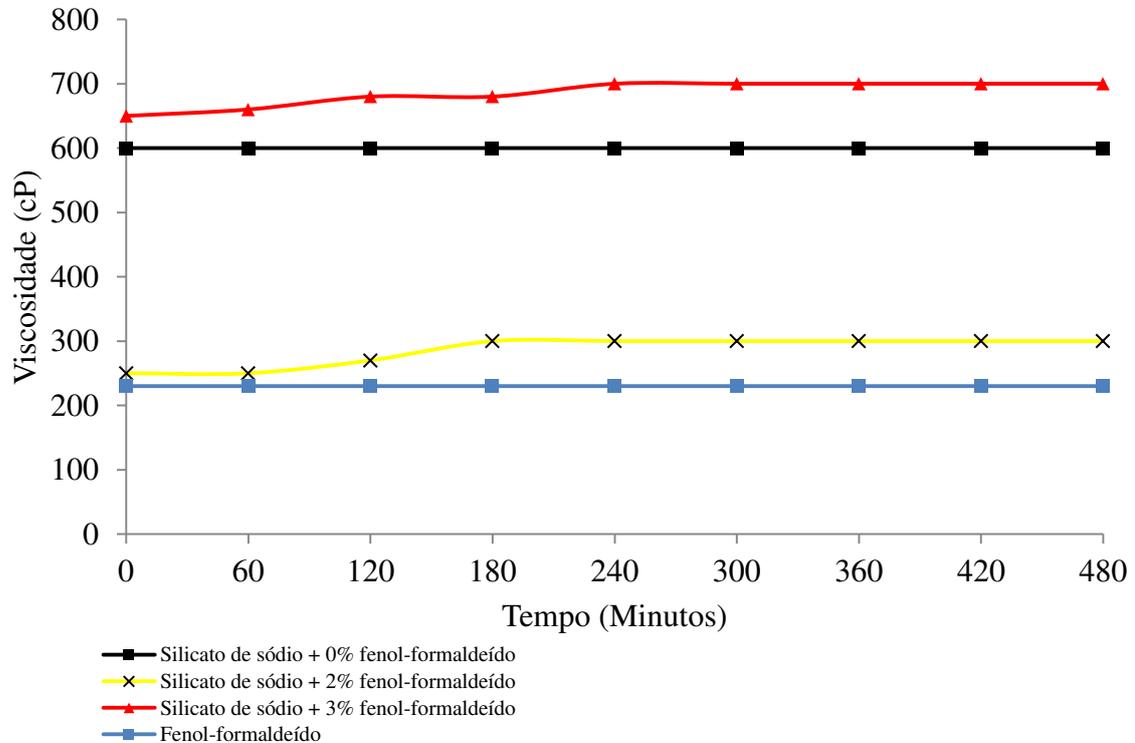


Figura 4 – Valores médios de tempo de trabalho em função do tipo de adesivo.

O tempo de trabalho está relacionado ao tempo de vida útil do adesivo, após sua preparação (BIANCHE et al., 2017). Ressalta-se, que na unidade fabril, estes resultados podem ser interessantes, uma vez que, é possível preparar, com certa antecedência, as formulações adesivas fenólicas à base de silicatos sem afetar a qualidade da colagem.

Os valores médios de resistência ao cisalhamento e percentual de falha na madeira são demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores médios de resistência ao cisalhamento e percentual de falha na madeira de juntas coladas de lâminas de *Pinus caribea* em função do tipo de adesivo

Adesivo	Resistência ao Cisalhamento (Mpa)	Falha na Madeira (%)
Silicato de sódio + 0%FF	1,38 ^(0,02) c*	0,00 ^(0,00) a*
Silicato de sódio + 2%FF	1,52 ^(0,07) b*	0,00 ^(0,00) a*
Silicato de sódio + 3%FF	1,71 ^(0,05) a*	0,00 ^(0,00) a*
Fenol-formaldeído	4,62 ^(0,25)	65,94 ^(4,80)

Onde: AFF = Adesivo de Fenol-formaldeído. Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem estatisticamente entre si, pelo teste Tukey a 5% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Médias assinaladas com * diferem significativamente da testemunha pelo teste de Dunnett ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos representam o desvio padrão.

A adição de 2 e 3% de fenol-formaldeído ao adesivo de silicato de sódio aumentou em 10,14 e 23,91%, respectivamente, a resistência ao cisalhamento. Porém, o percentual de falha na madeira não aumentou, indicando que a ruptura ocorreu em tensões menores que as suportadas pelo substrato. Apesar de não ter observado, pelo FTIR, ligações entre átomos do adesivo fenólico e o silicato de sódio (Figura 2), é provável, que as moléculas fenólicas, mesmo em baixos percentuais, ao se aproximarem dos componentes macromoleculares da madeira (celulose, hemiceluloses e lignina), podem ter aumentado a força e a frequência das ligações de hidrogênio e as interações dipolo-dipolo com o substrato, possibilitando, nestas formulações, ganho de resistência nas juntas coladas quando comparadas com adesivo de silicato de sódio puro.

Ressalta-se, que foi feita a tentativa de adicionar 4% de fenol-formaldeído ao adesivo de silicato de sódio. Porém, foi observado que a alta viscosidade desta formulação (10.000 cP), dificultou a umectação, o espalhamento e a penetração do aderente no substrato, resultando em juntas coladas com baixa resistência.

Observa-se ainda, que a resistência e o percentual de falha na madeira das juntas coladas com adesivo de fenol-formaldeído foram, significativamente, maiores quando comparada com os demais adesivos. De acordo com Rowell (2012), a intensidade e frequência das interações secundárias (Interações do tipo van der Waals), podem aumentar a resistência na linha de cola. Assim, acredita-se, que o adesivo de fenol-formaldeído, por possuir moléculas com certa mobilidade, devido aos grupos aromáticos (Figura 1B), pode ter maiores frequências de interações secundárias ao longo do substrato, resultando em juntas coladas mais resistentes quando comparado ao adesivo de silicato que contém apenas ligações do tipo Si-O (Figura 1A), que durante a polimerização, pode assumir um arranjo

tridimensional (SJÖBERG, 1996), fazendo com que somente a parte externa deste arranjo interaja com a madeira.

4 CONCLUSÕES

- A adição de fenol-formaldeído ao silicato de sódio não alterou o pH e o teor de sólidos. Entretanto, alterou as outras propriedades quando comparadas ao adesivo de silicato de sódio puro.
- Os espectros no infravermelho evidenciam que os adesivos de silicatos aditivados têm a mesma natureza quando comparado ao adesivo de silicato de sódio puro.
- A aditivação de fenol-formaldeído ao adesivo de silicato de sódio aumentou a resistência ao cisalhamento das juntas coladas, porém não aumentou o percentual de falha na madeira.
- Apesar do incremento na resistência ao cisalhamento pela adição do fenol-formaldeído, os adesivos à base de silicatos foram menos resistentes, evidenciando a necessidade de novos estudos.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 3110-94**: Standard specification for adhesives used in nonstructural glued lumber products. Philadelphia: ASTM International, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 2339-98**: Standard test method for strength properties of adhesives in two-ply wood construction in shear by tension boading. Annual book of ASTM standards: adhesives. West Conshohocken: ASTM International, 1998. 600 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 1084-97**: Standart test methods for viscosity for adhesives. West Conshohocken: ASTM International, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 1490-01**: Standard test method for nonvolatile content of urea-formaldehyde resin solutions. West Conshohocken: ASTM International, 2013, 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 2471-99**: Standard test method for gel time and peak exothermic temperature of reacting thermosetting resins. West Conshohocken: ASTM International, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **E70-07**: Standard test method for pH of aqueous solutions with the glass electrode. West Conshohocken: ASTM International, 2015.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1ª Ed. Viçosa: Editora UFV, 2013. 189p.

BIANCHE, J. J.; TEIXEIRA, A. P. M.; LADEIRA, J. P. S.; CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, R. V. O.; Della Lucia, R. M. Cisalhamento na Linha de Cola de *Eucalyptus* sp. Colado com Diferentes Adesivos e Diferentes Gramaturas. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, RJ, v. 24, p. 1-9, 2017.

CHANG, R. **Química**, 5ª Edição, McGrawHill, 1994.

KHAN, M. A., ASHRAF, S. M., MALHOTRA, V. P. Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 24, n. 6, p. 485-493, 2004.

LIU, X.; ZHANG, X.; LONG, K.; ZHU, X.; YANG, J.; WU, Y.; YANG, S. PVA wood adhesive modified with sodium silicate cross-linked copolymer. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOBASE MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING (BMSE), 2012, Changsha, China: International Conference on. IEEE, 2012. p.108-111.

LIU, X.; WU, Y.; ZHANG, X.; ZUO, Y. Study on the effect of organic additives and inorganic fillers on properties of sodium silicate wood adhesive modified by polyvinyl alcohol. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 1528-1542, 2015.

MIGUEL, J.; MORA-FONZ, C.; RICHARD, A.; CATLOW, C. R. A.; LEWIS, E. W. H-bond interactions between silicates and water during zeolite pre-nucleation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 43, p.6571-6578.

NG, C. W.; YIP, M. W.; LAI, Y. C. The study on the effects of sodium silicate on particleboard made from sugarcane bagasse. **Materials Science Forum**, v. 911, p. 66-70, 2018.

PILATOS, L. Phenolic resins: 100 years and still going strong. **Reactive & Functional Polymers**, v. 73, n. 2. p. 270-277, 2013.

QIAO, W.; LI, S.; GUO, G.; HAN, S.; REN, S.; MA, Y. Synthesis and characterization of phenol-formaldehyde resin using enzymatic hydrolysis lignin. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1417-1422, 2015.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. 3ª Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 645p.

ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. 2ª Ed. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2012. 669p.

- SILVA, B. C.; VIEIRA, M. C.; OLIVEIRA, G. L.; GONÇALVES, F. G.; RODRIGUES, N. D.; LELIS, R. C. C.; IWAKIRI, S. Qualidade de Compensados Fabricados com Adesivos à Base de Tanino-formaldeído de *Pinus oocarpa* e Fenol-formaldeído. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, RJ, v. 19, n. 4, p. 511-519, 2012.
- SILVA, G. C.; LELIS, R. C. C.; OLIVEIRA, G. L.; SILVA, B. C.; LOSSANO, W. C. S.; ABREU, H. S. Propriedades de adesivo aplicado em painéis a partir da substituição por lignossulfato do processo sulfito, **Ciência Florestal**, Santa Maria, RS, v. 29, n. 1, p. 322-335, 2019.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ªEd. Rio de Janeiro: LCT, 2006. 550p.
- SJÖBERG, S. Sílica in aqueous environments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.196, p.51-57, 1996.
- SUN, J.; LIN, R.; WANG, X.; CHU, X.; GAO, Z.; Sodium silicate as catalyst and modifier for phenol-formaldehyde resin, **Applied Mechanics and Materials**. v. 184, p. 1198-1206, 2012.
- TOGNONVI, M. T.; SORO, J.; ROSSIGNOL, J. Physical-chemistry of silica/alkaline silicate interactions during consolidation. Part 1: Effect of cation size. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 358, n. 1, p. 81-87, 2012.
- VIDAL, L.; JOUSSEIN, E.; COLAS, M.; CORNETTE, J.; SANZ, J.; SOBRADOS, I.; GELET, J. L.; ABSI, J. Controlling the reactivity of silicate solutions: A FTIR, Raman and NMR study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 503, p. 101-109, 2016.
- VILLANUEVA, F. M. E. **Recubrimientos antimicrobianos via sol-gel: Su aplicación en el control de formación de biofilms**. 2015. Tese de Doutorado (Cátedra de Química Analítica Instrumental – IQUIMEFA) – Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2015.
- WANG, J.; JIANG, H.; JIANG, N. Study on the pyrolysis of phenol-formaldehyde (PF) resin and modified PF resin. **Thermochimica Acta**, v. 496, n. 1-2, p. 136-142, 2009.
- ZHANG, X. L.; WU, Y. Q.; HU, Y. C. Research on the properties of nanoparticles modified sodium silicate adhesive. **Advanced Materials Research**, v. 557, p. 1825-1829, 2012.

CAPÍTULO 5: ADESIVOS DE SILICATO DE SÓDIO ADITIVADOS COM LIGNINA-FENOL-FORMALDEÍDO PARA COLAGEM DE MADEIRA

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar o efeito da adição de lignina-fenol-formaldeído (LFF), em diferentes porcentagens, nas propriedades do adesivo e na linha de cola do silicato de sódio. Foram misturados 10 gramas de lignina, em pó, com 90 gramas de hidróxido de sódio na concentração de 50%. A suspensão foi aquecida até a fervura e após 24 horas, foi fenolada na proporção de 70 gramas de fenol para 30 gramas da suspensão. Após esta etapa, a suspensão fenolada, foi utilizada para sintetizar o adesivo de lignina-fenol-formaldeído que foi dividido em duas partes. Na primeira adicionou-se 2, 3, 4 ou 5% da lignina-fenol-formaldeído ao adesivo de silicato de sódio contendo 5,5% de água a mais do que a formulação comercial. Na outra parte, o adesivo de lignina-fenol-formaldeído foi empregado como testemunha. Lâminas de *Pinus caribaea* medindo 0,63 x 10 x 40 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, foram coladas empregando-se a gramatura de 250 g.m⁻² de adesivo. Determinou-se o pH, o teor de sólidos, tempo de gelatinização, viscosidade, tempo de trabalho, resistência ao cisalhamento e a porcentagem de falha na madeira. Os adesivos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR), para identificar os tipos de ligações. Observou-se que a adição da lignina-fenol-formaldeído ao silicato de sódio reduziu significativamente o teor de sólidos e, para algumas formulações, aumentou o tempo de gelatinização, a viscosidade e a resistência ao cisalhamento, no entanto, o percentual de falha na madeira e o pH não foram afetados. Os espectros de FTIR não evidenciaram nova ligação entre átomos nos adesivos aditivados. As propriedades da lignina-fenol-formaldeído, de modo geral, foram significativamente diferentes dos adesivos à base de silicatos e as lâminas coladas foram mais resistentes tendo maiores percentuais de falha na madeira. Conclui-se, que as propriedades dos adesivos a base de silicatos aditivados foi alterada e para algumas das formulações a resistência aumentou em relação ao silicato de sódio. Conclui-se, também, que a adição de lignina-fenol-formaldeído não melhorou o desempenho do adesivo de silicato em comparação ao adesivo de lignina-fenol-formaldeído puro.

Palavras-chave: Lignina kraft. FTIR. Adesão.

ABSTRACT

The objective of this work was to determine the effect of the addition of lignin-phenol-formaldehyde (LFF), in different percentages, on the adhesive properties and on the glue line of sodium silicate. 10 grams of powdered lignin were mixed with 90 grams of 50% sodium hydroxide. The suspension was heated to boiling and after 24 hours it was phenolated in the proportion of 70 grams of phenol to 30 grams of the suspension. After this step, the phenolic suspension was used to synthesize the lignin-phenol-formaldehyde adhesive that was divided into two parts. In the first one, 2, 3, 4 or 5% of the lignin-phenol-formaldehyde was added to the sodium silicate adhesive containing 5.5% more water than the commercial formulation. In the other part, the lignin-phenol-formaldehyde adhesive was used as a control. *Pinus caribaea* blades measuring 0.63 x 10 x 40 cm in thickness, width and length, respectively, were glued using a weight of 250 g.m² of adhesive. The pH, solids content, gelatinization time, viscosity, working time, shear strength and percentage of wood failure were determined. The adhesives were analyzed by Fourier Transform (FTIR) mid-infrared spectroscopy to identify the types of bonds. It was observed that the addition of lignin-phenol-formaldehyde to sodium silicate significantly reduced the solids content and, for some formulations, increased gelatinization time, viscosity and shear strength, however, the percentage of failure in wood and pH were not affected. The FTIR spectra did not show new bonding between atoms in the additive adhesives. The properties of lignin-phenol-formaldehyde, in general, were significantly different from silicate-based adhesives and the glued sheets were more resistant, with higher percentages of wood failure. It is concluded that the properties of adhesives based on additive silicates was changed and for some of the formulations the resistance increased in relation to sodium silicate. It is also concluded that the addition of lignin-phenol-formaldehyde did not improve the performance of the silicate adhesive compared to the pure lignin-phenol-formaldehyde adhesive.

Keywords: Lignin kraft. FTIR. Accession.

1 INTRODUÇÃO

O silicato de sódio é produzido pela fusão do carbonato de sódio com a sílica em fornos em temperaturas acima de 1400°C (PINTO, 2006). As diferentes proporções molares entre os óxidos de silício e sódio geram produtos com especificações variadas que são destinadas a diversos segmentos (LINK, et al., 2013), dentre os quais, a fabricação de catalizadores à base de sílica-gel (LIN et al., 2019), na proteção de metais da corrosão (DIN et al., 2017) e adesivos (BIANCHE et al., 2017; LIU et al., 2012; LIU et al., 2015; NG et al., 2018; PEREYRA et al., 2009).

Adesivos de silicato de sódio são empregados para os mais variados tipos de materiais, mas atualmente, o seu principal destaque é na indústria de papel com aplicações na colagem de tubos e fechamento de embalagens (SHREVE, 1980). Eles têm como vantagens, baixo custo, boa resistência a intempéries, facilidade de manuseio e não são tóxicos. Além disso, a matéria-prima utilizada na sua produção não depende de produtos de origem petrolífera (LIU et al., 2015). Portanto são menos suscetíveis a alterações de preço em situações de crise e alta do petróleo.

Apesar destas vantagens, a baixa adesão (ZHANG et al., 2012), que se torna mais reduzida em presença de água (PETRIE, 2000), restringe o seu uso pela indústria madeireira, sendo necessário buscar novos mecanismos que possam melhorar esta propriedade.

Dentre estes mecanismos, o uso da lignina-fenol-formaldeído pode ser uma alternativa. Estudos da lignina como substituto parcial do fenol na síntese do adesivo de fenol-formaldeído têm demonstrado boas propriedades de adesão junto à madeira (GHORBANI et al., 2016; QIAO et al., 2015; ZHAO et al., 2016).

A boa adesão dos adesivos fenólicos pode ser devido ao número e frequências de ligações secundárias ao longo do substrato (ROWELL, 2012), e sua adição a adesivos com baixa adesão, como por exemplo, ao silicato de sódio, pode melhorar a resistência na linha de cola.

Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar o efeito da adição do adesivo de lignina-fenol-formaldeído, em diferentes porcentagens, ao adesivo de silicato de sódio.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

A madeira de *Pinus caribaea*, provenientes de plantios experimentais da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG.

O adesivo de silicato de sódio solúvel com razão molar %SiO₂ / %Na₂O de 3,26:1, foi doado pela empresa PQ SILICAS BRAZIL LTDA, localizada na cidade de São Paulo, estado de São Paulo.

O adesivo de lignina-fenol-formaldeído foi sintetizado no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM).

A lignina Kraft, em pó, oriunda da madeira de *Eucalyptus sp.*, foi doada pela empresa SUZANO PAPEL E CELULOSE, localizada na cidade de Suzano, estado de São Paulo. A sua caracterização físico-química foi realizada no Laboratório de Celulose e Papel (LCP) da Universidade Federal de Viçosa.

O pH da lignina foi determinado de acordo com a metodologia descrita pela norma E70 – 07 (ASTM, 2015), o teor de lignina solúvel em ácido (GOMIDE e DEMUNER, 1986), o teor de lignina insolúvel (TAPPI T222 om-98, 1998), teor de carboidratos (WALLIS et al., 1996), metais (SCAN N 38:01), composição elementar e cinzas (TAPPI 211 om-97, 1998).

Na Tabela 1 estão os dados de caracterização da lignina Kraft utilizada no estudo.

Tabela 1: Propriedades da lignina Kraft.

Propriedades	Valores médios
pH	4,91
Lignina Solúvel (%)	8,43
Lignina Insolúvel (%)	88,44
Lignina Total (%)	96,86
Arabinanas (%)	0,1
Galactanas (%)	0,1
Glicanas (%)	0,4
Xilanas (%)	0,8
Mananas (%)	0,0
Ca/Fe/Mn/Mg/Cu/K/Na (mg/kg)	1152 / 277 / 62 / 502 / 5 / 1422 / 10329
C/H/N/S/O (%)	63,6 / 5,30 / 0,12 / 2,22 / 27,20
Teor de Cinzas (%)	1,63

2.2 Síntese do adesivo lignina-fenol-formaldeído

Para hidrolisar a lignina, foram misturados 10 gramas de lignina em pó, com 90 gramas de hidróxido de sódio (NaOH [50%]). Em seguida, a suspensão foi aquecida até a fervura. Posteriormente, a lignina hidrolisada foi fenolada, misturando 70 gramas de fenol com 30 gramas da lignina hidrolisada, por uma hora em banho maria à 60 °C. Depois a lignina fenolada foi resfriada até a temperatura de ± 25 °C, para posterior síntese do adesivo de lignina-fenol-formaldeído. Para isso, utilizou-se um balão de fundo chato com duas aberturas, no qual foram adicionados 81,08 gramas de formaldeído, 48,45 gramas de lignina hidrolisada e fenolada, 15 mL de álcool metílico e 4,80 gramas NaOH [50%]. Estes reagentes foram aquecidos à 85 °C sob agitação e após o primeiro refluxo foram adicionadas duas cargas de NaOH [50%], nos tempos 17 e 30 minutos. Em seguida, aguardou-se a por 5 minutos e o balão foi resfriado em banho de água gelada até o adesivo atingir a temperatura de ± 35 °C.

Para calcular a razão molar, considerou-se que 1 mol de C9 unidades de lignina tem-se o peso de 194,667 gramas (GHORBANI et al., 2016). A razão molar do adesivo de lignina-fenol-formaldeído sintetizado foi de 1:1,008 (fenol/NaOH[50%]), 1:0,020 (fenol/lignina C9 unidades), 1:3 (fenol/formaldeído).

2.3 Aditivação do adesivo de silicato de sódio com a lignina-fenol-formaldeído

O adesivo de silicato de sódio foi aditivado com lignina-fenol-formaldeído nas proporções de 2, 3, 4 e 5%, sobre a massa total do silicato de sódio. Estes percentuais foram definidos experimentalmente. Devido à alta viscosidade das formulações, fez-se necessário adicionar 5,5% de água na solução baseada na massa do silicato de sódio. Em seguida, a formulação adesiva foi misturada utilizando um agitador mecânico na velocidade de 60 rpm por 5 minutos, visando sua homogeneização.

2.4 Propriedades dos adesivos

O teor de sólidos dos adesivos foi determinado de acordo com a norma ASTM D 1490-01 (2013).

O pH foi determinado empregando-se um pHmetro à temperatura de 25°C, em amostras de aproximadamente 150 mL seguindo a norma E70 – 07 (ASTM, 2015).

A viscosidade dos adesivos foi determinada de acordo com a norma ASTM D 1084 – 97 (método B). Para isso, foi utilizado um viscosímetro de Brookfield com haste Spindler de número 3 e velocidade de 12 rpm. Cada amostra continha cerca de 150 ml de adesivo.

O tempo de gelatinização foi determinado conforme a norma ASTM D 2471-1999. Colocou-se 1 grama do adesivo em tubo de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro em cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro. O conjunto foi mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 140°C para os adesivos à base de silicatos e 180°C para o adesivo de lignina-fenol-formaldeído, sendo cronometrado o tempo necessário para polimerização.

O tempo de trabalho dos adesivos foi determinado com o auxílio do cronômetro e do viscosímetro tipo *Brookfield*, com haste *Spindler* de número 3 e velocidade de 12 rpm. A mensuração da viscosidade para todos os tratamentos foi feita em intervalos de sessenta minutos até que se completasse o tempo final de quatrocentos e oitenta minutos. Cada amostra continha cerca de 150 ml de adesivo.

As observações de espectroscopia na região do infravermelho médio por transformada de Fourier foram feitas utilizando o espectrofotômetro VARIAM 660 IR, usando o acessório de ATR da marca PIKE GLADI ART. Para isso, retirou-se uma alíquota das formulações adesivas que foi depositada sobre uma superfície de diamante do equipamento. Após a leitura, foram obtidos espectros de 16 scans (número de vezes que a amostra foi lida no comprimento de onda 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}).

2.5 Resistência ao cisalhamento e falha na madeira

Para determinação da resistência ao cisalhamento na linha de cola e porcentagem de falha na madeira, lâminas de madeira de *Pinus caribaea* medindo 0,63 x 10 x 40 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, foram previamente separadas descartando-se aquelas com resinas e defeitos. Posteriormente, foram pesadas e separadas aos pares com diferença de massa inferior à 2 gramas e secas em estufa até atingir aproximadamente 8% de umidade, base seca. Em seguida, foram coladas empregando-se gramatura de 250 g.m⁻² de adesivo, em face dupla, com o auxílio de pincéis. Foram confeccionadas 16 juntas coladas por tratamento.

Após a colagem, as lâminas foram pré-prensadas a frio por seis minutos e, em seguida, realizou-se a prensagem em prensa hidráulica aplicando 12 Kgf.cm⁻², durante oito minutos a temperatura 140°C para os adesivos que continham silicato de sódio e 180°C para o adesivo de lignina-fenol-formaldeído, utilizado como testemunha.

Depois da prensagem, as lâminas foram acondicionadas em câmara de climatização na temperatura de 20 ± 3°C e umidade relativa de 60 ± 5% até alcançarem massa constante. Posteriormente, os corpos de prova foram seccionados conforme a norma ASTM D – 2339/1998.

A resistência ao cisalhamento foi determinada em máquina pneumática de ensaio de cisalhamento. Após a ruptura, determinou-se o percentual de falha na madeira, segundo critérios estabelecidos pela norma ASTM D-3110 (ASTM, 1994).

2.6 Delineamento experimental

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado (DIC) com 6 tipos de formulações adesivas, sendo cinco à base de silicato de sódio com 0, 2, 3, 4 e 5% de lignina-fenol-formaldeído e o adesivo de lignina-fenol-formaldeído (testemunha).

Os valores do pH, da viscosidade, do tempo de gelatinização, do teor de sólidos, resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira foram submetidos aos testes de Lilliefors e Cochran para testar a normalidade e homogeneidade das variâncias, respectivamente. Em seguida, os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e quando estabelecidas diferenças significativas, os adesivos à base de silicatos foram comparados entre si por meio do teste Tukey, a 95% de probabilidade, e posteriormente

comparado com o adesivo de lignina-fenol-formaldeído (Testemunha) pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros no infravermelho dos adesivos de silicato de sódio e lignina-fenol-formaldeído são apresentados na Figura 1.

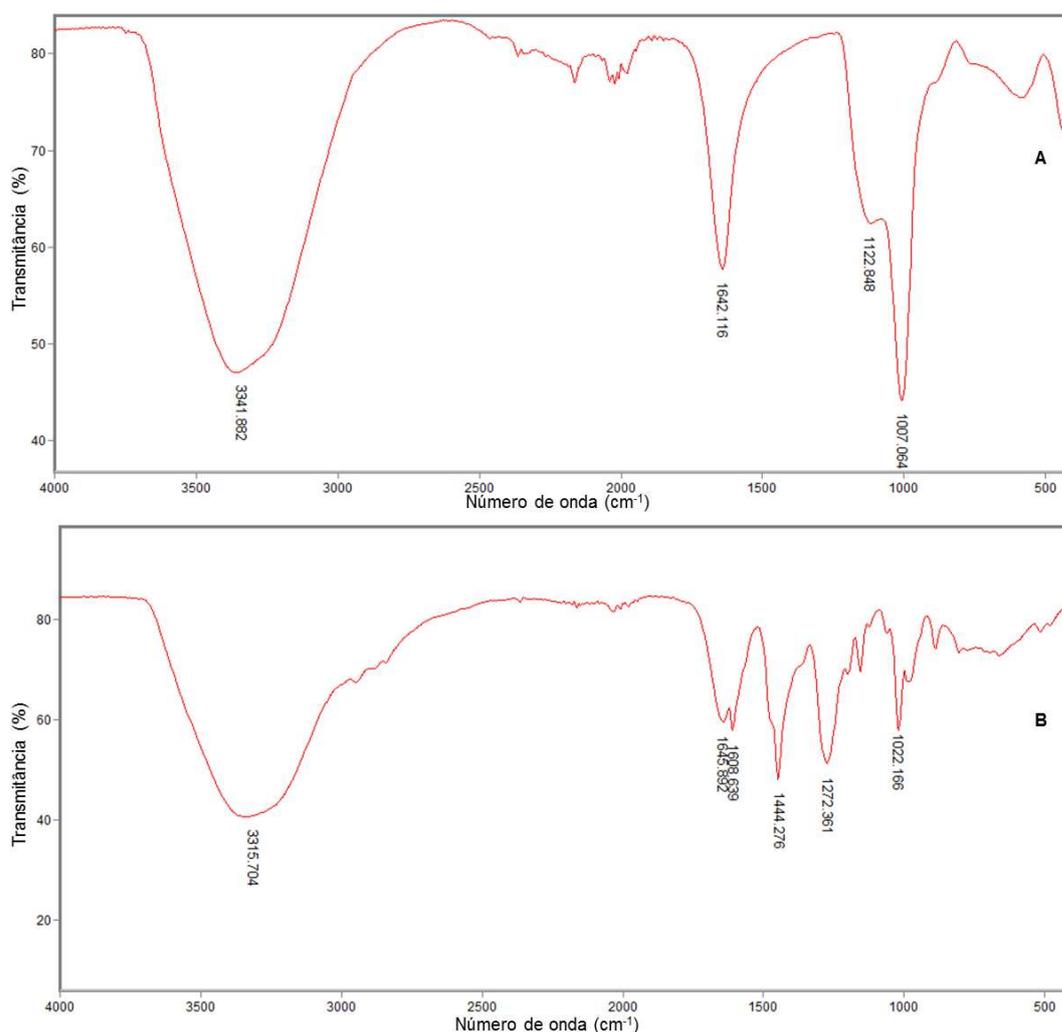


Figura 1 – Espectros obtidos a partir das análises de FTIR. A) Adesivo de silicato de sódio. B) Adesivo de lignina-fenol-formaldeído.

Verificam-se, na Figura 1A, as ligações do tipo O-H correspondendo ao estiramento assimétrico e a sua deformação angular identificadas nas bandas 3342 cm⁻¹ e 1642 cm⁻¹, respectivamente. Também pode ser observada a ligação do tipo siloxo nas bandas 1123 cm⁻¹ e 1007 cm⁻¹ (BARBOSA, 2013).

Nota-se ainda, os espectros do adesivo de lignina-fenol-formaldeído (Figura 1B). Em 3316 cm^{-1} é observada a banda de O-H, também é possível ver em 1646 cm^{-1} a banda referente à carbonila C=O e logo depois, em 1609 cm^{-1} , a banda de C=C. A deformação angular do grupamento CH_2 também foi verificada em 1444 cm^{-1} , as ligações C-O em 1022 cm^{-1} e a ligação C-C responsáveis pelas pontes metilênicas entre as moléculas de lignina em 1272 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 2006).

A energia de ligação do Si-O é de 466 KJ mol^{-1} , enquanto que a energia de ligação C-C é igual a 347 KJ mol^{-1} (CHANG, 1994). Apesar das forças de coesão ser maior nas ligações Si-O, é possível, que durante a polimerização do adesivo de silicato de sódio, as moléculas de silanóis, devido a sua forma tetraédrica, possam assumir um arranjo tridimensional complexo fazendo com que somente a parte externa participe das interações secundárias com a madeira, diminuindo a frequências de ligações com o substrato. Enquanto que no adesivo de lignina-fenol-formaldeído, por possuírem maior liberdade rotacional, possivelmente, durante a polimerização, as moléculas podem assumir uma forma mais linear resultando em maiores frequências de ligações junto ao substrato e resultando numa linha de cola mais resistente.

Os espectros dos adesivos à base de silicatos, com e sem adição de lignina-fenol-formaldeído são apresentados na Figura 2.

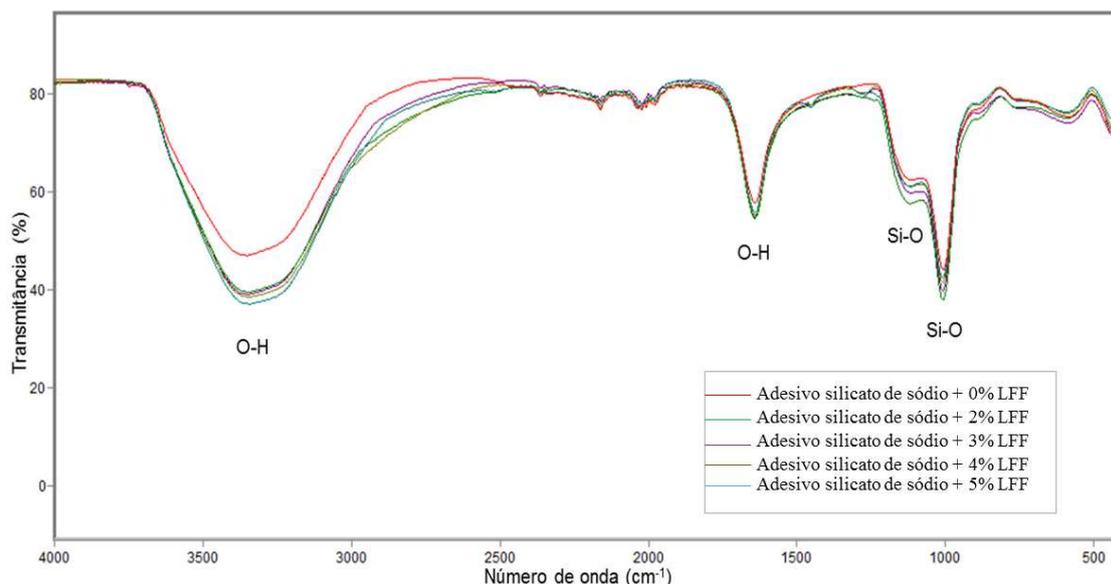


Figura 2 – Espectros de FTIR obtidos para os adesivos à base de silicato de sódio.

A adição do adesivo de lignina-fenol-formaldeído, em diferentes porcentagens, ao adesivo de silicato de sódio não resultou em novas ligações entre átomos. Provavelmente, o baixo percentual do adesivo de lignina-fenol-formaldeído incorporado ao adesivo de silicato

de sódio está abaixo do nível de detecção do infravermelho ou então, essas bandas foram sobrepostas pelas bandas do adesivo de silicato de sódio, não sendo possível identificar as novas ligações. Acredita-se que os adesivos de lignina-fenol-formaldeído e o silicato de sódio, quando em contato com o substrato, possam interagir de forma separada com a madeira.

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios das propriedades dos adesivos em função do tratamento.

Tabela 2 – Valores médios das propriedades dos adesivos em função dos tratamentos

Adesivos	pH	Teor de Sólidos (%)	Tempo de Gelatinização (s)	Viscosidade (cP)
Silicato de sódio + 0%LFF	11,88 ^(0,35) _a	42,99 ^(0,41) _{a*}	47 ^(1,92) _{b*}	600 ^(0,00) _{b*}
Silicato de sódio + 2%LFF	11,39 ^(0,52) _a	41,22 ^(0,35) _{b*}	52 ^(2,49) _{ab*}	103 ^(4,33) _{e*}
Silicato de sódio + 3%LFF	11,82 ^(0,42) _a	41,42 ^(0,69) _{b*}	52 ^(1,87) _{ab*}	353 ^(4,33) _{d*}
Silicato de sódio + 4%LFF	11,58 ^(0,57) _a	40,99 ^(0,48) _{b*}	53 ^(1,92) _{a*}	545 ^(8,66) _{c*}
Silicato de sódio + 5%LFF	11,42 ^(0,56) _a	41,10 ^(0,61) _{b*}	53 ^(1,09) _{a*}	1338 ^(21,65) _{a*}
Lignina-fenol-formaldeído	11,36 ^(0,12)	45,14 ^(0,95)	58 ^(1,58)	1495 ^(5,00)

Onde: ALFF = Adesivo de lignina-fenol-formaldeído. Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem estatisticamente entre si, pelo teste Tukey a 5% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Médias assinaladas com * diferem significativamente da testemunha pelo teste de Dunnett ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos representam o desvio padrão.

Os valores médios de pH(s) dos adesivos variaram entre 11,36 a 11,88, não observando diferença significativa entre eles. Estes resultados eram esperados, uma vez que, após a síntese, o pH do adesivo de lignina-fenol-formaldeído foi igual 11,36, ou seja, próximo ao obtido para o adesivo de silicato de sódio puro.

A aditivação do adesivo de silicato de sódio com lignina-fenol-formaldeído reduziu ligeiramente o teor de sólidos. Provavelmente, a adição de 5,5% de água nestas formulações, aumentou o percentual de solvente, no meio, acarretando na redução desta propriedade. Ressalta-se ainda, que mesmo o adesivo de lignina-fenol-formaldeído contendo 45,14% de sólidos resinosos, sendo significativamente maior que os demais adesivos, a sua adição em diferentes porcentagens, no adesivo de silicato de sódio, não foi suficiente para elevar o teor de sólidos.

A adição de 2 e 3% de lignina-fenol-formaldeído ao silicato de sódio não alterou o tempo de polimerização em relação ao silicato de sódio puro. Entretanto, observa-se, que o tempo de gelatinização aumentou, significativamente, nos silicatos aditivados com 4 e 5% de lignina-fenol-formaldeído. Provavelmente, a adição de 5,5% de água ao silicato de sódio, reduziu a concentração de moléculas silanóis no adesivo, ocasionado num maior

distanciamento das mesmas devido à solvatação (Figura 3), conforme relatado por (REICHART, 2003). Acredita-se, que este distanciamento continuou prevalecendo, mesmo após a aditivção do silicato de sódio com o adesivo de lignina-fenol-formaldeído, resultando num retardamento parcial das interações secundárias entre as moléculas de lignina e silanóis. Com isso, a velocidade de polimerização foi reduzida resultando em tempos de gelatinização mais longos. Além disso, observou-se que o tempo de gelatinização do adesivo de lignina-fenol-formaldeído foi significativamente superior aos demais e possivelmente, mesmo adicionado em baixos percentuais, pode ter contribuído para a redução da velocidade de polimerização.

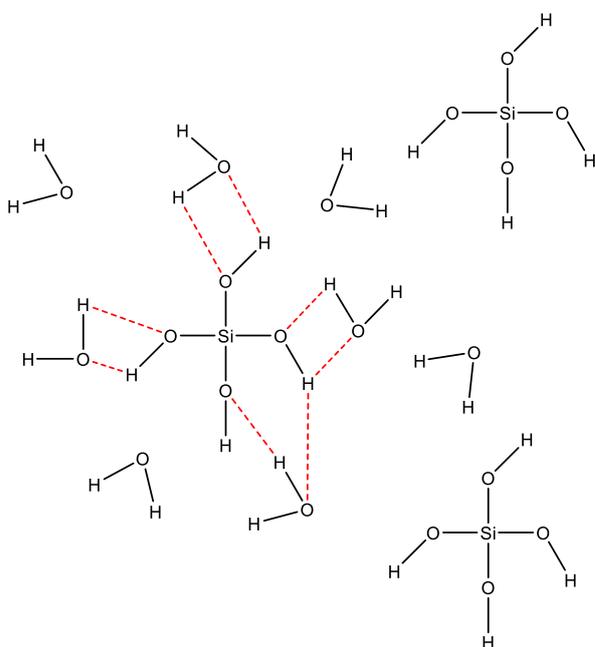


Figura 3 - Esquema da solvatação das moléculas de silanóis após adição de água ao adesivo de silicato de sódio.

Fonte: MIGUEL, 2008.

As viscosidades dos adesivos à base de silicatos aditivados foram significativamente diferentes do adesivo comercial de silicato de sódio puro. Observa-se que à medida que aumenta o percentual de adição no adesivo de silicato de sódio, as viscosidades também aumentam. Provavelmente, a adição de 5,5% de água ao adesivo de silicato de sódio provocou, inicialmente, a distância entre as moléculas de silanóis, e, com isso, a viscosidade do adesivo foi reduzida. Entretanto, é possível, que as moléculas de lignina fenolada estavam desprotonadas, induzindo, parcialmente, as ligações siloxo entre silanóis, aumentando a massa molecular e resultando no aumento desta propriedade. De acordo com Villanueva (2015), a troca de prótons por outros íons desestabiliza o silicato solúvel e aumenta a viscosidade.

Ressalta-se ainda, que a viscosidade do adesivo de lignina-fenol-formaldeído foi igual a 1495 cP, enquanto que o adesivo de silicato de sódio foi igual a 600 cP. Possivelmente, esta diferença observada nesta propriedade pode ter contribuído, também, para elevação da viscosidade.

Os tempos de trabalho dos adesivos em função do tempo de avaliação são apresentados na Figura 4.

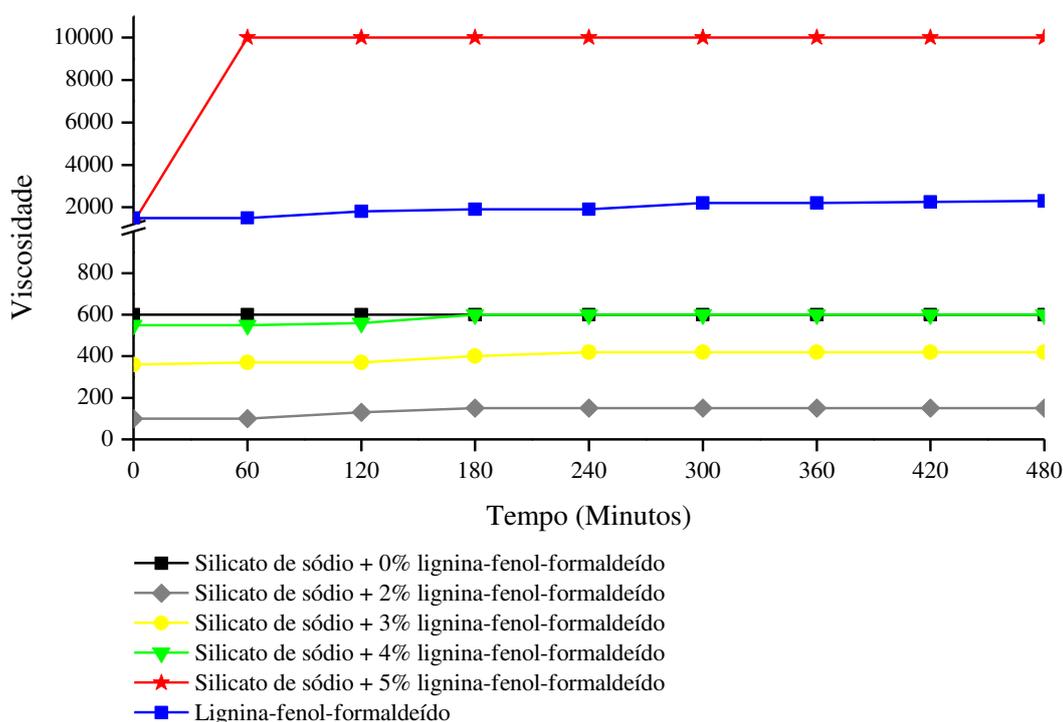


Figura 4 – Valores médios de tempo de trabalho em função do tipo de adesivo.

A viscosidade dos adesivos de silicato de sódio e lignina-fenol-formaldeído não alterou ao longo do período de avaliação, o que era esperado, visto que, são monocomponentes. Entretanto, observou-se que a adição de 2, 3 e 4% de lignina-fenol-formaldeído aumentou, ligeiramente, a viscosidade dos adesivos de silicato até os tempos de 180, 240 e 360 minutos, respectivamente. Após este período, os adesivos estabilizaram.

Observa-se, que a aditivação do silicato de sódio com 5% de lignina-fenol-formaldeído aumentou a viscosidade de 1300 para 10.000 cP em 60 minutos e depois ficou estável. Acredita-se que a adição de lignina-fenol-formaldeído ao silicato de sódio ocasionou o desequilíbrio momentâneo nas moléculas de silanóis induzindo a polimerização das mesmas

e conseqüentemente, aumentando a viscosidade. Provavelmente, isto se deve a troca de prótons por íons (VILLANUEVA, 2015).

Os valores médios de resistência ao cisalhamento e o percentual de falha na madeira dos adesivos à base de silicatos e lignina-fenol-formaldeído são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores médios de resistência ao cisalhamento e percentual de falha na madeira de juntas coladas de lâminas de *Pinus caribea* em função do tipo de adesivo

Adesivo	Resistência ao Cisalhamento (Mpa)	Falha na Madeira (%)
Silicato de sódio + 0%LFF	1,38 ^(0,02) b*	0,00 ^(0,00) a*
Silicato de sódio + 2%LFF	1,54 ^(0,05) b*	0,00 ^(0,00) a*
Silicato de sódio + 3%LFF	1,84 ^(0,13) a*	0,00 ^(0,00) a*
Silicato de sódio + 4%LFF	1,87 ^(0,05) a*	0,00 ^(0,00) a*
Silicato de sódio + 5%LFF	1,44 ^(0,07) b*	0,00 ^(0,00) a*
Lignina-fenol-formaldeído	4,25 ^(0,27)	59,64 ^(5,86)

Onde: ALFF = Adesivo de lignina-fenol-formaldeído. Médias seguidas pela mesma letra nas colunas não diferem estatisticamente entre si, pelo teste Tukey a 5% de probabilidade ($\alpha = 0,05$). Médias assinaladas com * diferem significativamente da testemunha pelo teste de Dunnett ($\alpha = 0,05$). Valores sobrescritos representam o desvio padrão.

A resistência na linha de cola ao cisalhamento dos adesivos aditivados com 3 e 4% de lignina-fenol-formaldeído foram significativamente superior as demais formulações adesivas à base de silicatos. Entretanto, não houve alteração no percentual de falha na madeira. Apesar dos espectros FTIR não evidenciar novas ligações entre átomos (Figura 2). É possível, que as moléculas de lignina-fenolada, devido a maior mobilidade, possam ter maior interação com a madeira, possibilitando maiores frequências das ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo ao longo do substrato, e conseqüentemente, contribuindo, mesmo em baixo percentuais, para o aumento da resistência na linha de cola dos adesivos de silicatos aditivados.

Observa-se também, que a adição de 2 e 5% de adesivo de lignina-fenol-formaldeído ao adesivo de silicato de sódio não afetou significativamente a resistência ao cisalhamento e o percentual de falha na madeira. Provavelmente, na formulação aditivada com o menor percentual, a quantidade de moléculas de lignina fenolada presentes no adesivo, não foram suficientes para aumentar a frequência de ligação de hidrogênio e interações do tipo dipolo-dipolo com o substrato a ponto de superar, significativamente, a resistência na linha de cola quando comparado ao adesivo de silicato de sódio puro. Já na formulação contendo 5% de lignina-fenol-formaldeído, devido à alta viscosidade, foi observado que o molhamento,

espalhamento e a penetração do aderente ao substrato não foram eficientes ocasionando menores interações intermoleculares ao longo do substrato acarretando numa linha de cola menos resistente.

A resistência ao cisalhamento e o percentual de falha na madeira nas lâminas coladas com o adesivo de lignina-fenol-formaldeído foram significativamente maiores quando comparadas aos demais tratamentos. Provavelmente, devido à intensidade e a frequência de ligações secundárias. É possível, que as juntas coladas com o adesivo de lignina-fenol-formaldeído, por possuírem moléculas com certa planalidade, devido à presença de grupos aromáticos (Figura 1B), possam ter aumentado a intensidade e a frequência de ligações ao longo do substrato resultando numa linha de cola mais resistente. Além disso, os adesivos à base de silicatos possuem ligações do tipo Si-O (Figura 1A e Figura 2), sendo possível, que durante a polimerização, as moléculas de silanóis se liguem formando um arranjo tridimensional (SJÖBERG, 1996), fazendo com que somente a parte externa deste arranjo interaja com a madeira diminuindo a frequência de ligações secundárias com o substrato e resultando em linhas de colas menos resistentes.

De acordo com Rowell (2012), de modo geral, é difícil determinar o tipo de ligação entre o adesivo e a madeira devido a sua alta complexibilidade. Porém, ligações de hidrogênio e interações do tipo dipolo-dipolo, apesar de mais fracas, se em maiores frequências ao longo do substrato, pode ser as principais responsáveis pelo aumento na resistência na linha de cola entre o adesivo e o substrato.

4 CONCLUSÕES

- A adição de lignina-fenol-formaldeído ao silicato de sódio alterou, de modo geral, as propriedades dos adesivos à base de silicatos aditivados em relação ao adesivo de silicato de sódio puro.
- Os espectros no infravermelho evidenciaram que os adesivos à base de silicatos aditivados têm a mesma natureza em relação ao silicato de sódio puro.
- A adição de 3 e 4% de lignina-fenol-formaldeído melhorou a resistência ao cisalhamento do adesivo de silicato de sódio, mas não afetou o percentual de falha na madeira.

- Apesar da melhora da resistência dos adesivos à base de silicatos aditivados, esta não foi o suficiente para igualar ao adesivo de lignina-fenol-formaldeído puro, sendo necessários novos estudos para melhorar esta propriedade.

5 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 3110-94**: Standard specification for adhesives used in nonstructural glued lumber products. Philadelphia: ASTM International, 1994.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 2339-98**: Standard test method for strength properties of adhesives in two-ply wood construction in shear by tension boading. Annual book of ASTM standards: adhesives. West Conshohocken: ASTM International, 1998. 600 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 1084-97**: Standart test methods for viscosity for adhesives. West Conshohocken: ASTM International, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 1490-01**: Standard test method for nonvolatile content of urea-formaldehyde resin solutions. West Conshohocken: ASTM International, 2013, 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 2471-99**: Standard test method for gel time and peak exothermic temperature of reacting thermosetting resins. West Conshohocken: ASTM International, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **E70-07**: Standard test method fot pH of aqueous solutions with the glass electrode. West Conshohockem: ASTM International, 2015.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caraterização de compostos orgânicos**. 1ªEd. Viçosa: Editora UFV, 2013. 189p.

BIANCHE, J. J.; TEIXEIRA, A. P. M.; LADEIRA, J. P. S.; CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, R. V. O.; Della Lucia, R. M. Cisalhamento na Linha de Cola de *Eucalyptus* sp. Colado com Diferentes Adesivos e Diferentes Gramaturas. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, RJ, v. 24, p. 1-9, 2017.

CHANG, R. **Química**, 5ª Edição, McGrawHill, 1994.

DIN, R. U.; BORDO, K.; TABRIZIAN, N.; JELLESEN, M. S.; AMBAT, R. Steam based conversion coating on AA6060 alloy: Effect of sodium silicate chemistry and corrosion performance. **Applied Surface Science**, v. 423, p. 78-89, 2017.

GHORBANI, M.; LIEGNER, F.; VAN HERWIJNEN, H. W. G.; PFUNGEN, L.; KRAHOFER, M.; BUDJAV, E.; KONNERTH, J. Lignin phenol formaldehyde resoles: The impact of lignin type on adhesive properties. **Bioresources**, v. 11, n. 3, p. 6727-6741, 2016.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado. **O Papel** – revista Mensal de Tecnologia em Celulose e Papel, ano XLVII, n. 8, p. 36-38, 1986.

LIN, Y. F.; SYU, C. R.; HUANG, K. W.; LIN, K. Y. A. Syntheses of silica aerogel membranas using low-cost silicate precursors for carbon dioxide capture. **Chemical Physics Letters**, v. 726, p. 13-17, 2019.

LINK M.; BRAGANÇA, S. R.; BERGMANN, C. P. Influência da razão SiO₂:Na₂O do silicato de sódio na defloculação de suspensões aquosas empregadas na conformação por colagem de barbotinas. **Cerâmica Industrial**, Rio Grande do Sul, v. 18, n. 1, p. 25-28, 2013.

LIU, X.; ZHANG, X.; LONG, K.; ZHU, X.; YANG, J.; WU, Y.; YANG, S. PVA wood adhesive modified with sodium silicate cross-linked copolymer. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOBASE MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING (BMSE)*, 2012, Changsha, China: International Conference on. IEEE, 2012. p.108-111.

LIU, X.; WU, Y.; ZHANG, X.; ZUO, Y. Study on the effect of organic additives and inorganic fillers on properties of sodium silicate wood adhesive modified by polyvinyl alcohol. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 1528-1542, 2015.

MIGUEL, J.; MORA-FONZ, C.; RICHARD, A.; CATLOW, C. R. A.; LEWIS, E. W. H-bond interactions between silicates and water during zeolite pre-nucleation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 10, n. 43, p.6571-6578.

NG, C. W.; YIP, M. W.; LAI, Y. C. The study on the effects of sodium silicate on particleboard made from sugarcane bagasse. **Materials Science Forum**, v. 911, p. 66-70, 2018.

PEREYRA, A. M.; GIUDICE, C. A. Flame-retardant impregnants for woods based on alkaline silicates. **Fire Safety Journal**, v. 44, n. 4, p. 497-503, 2009.

PETRIE, E.M. **Handbook of adhesives and sealants**. 1^oEd. New York: McGraw-Hill, 2000. 764p.

PINTO, A. T. **Introdução ao estudo dos geopolímeros**. Portugal: Editora UTAD, Universidade de Trás-Os-Montes e Alto Douro, 2006.

QIAO, W.; LI, S.; GUO, G.; HAN, S.; REN, S.; MA, Y. Synthesis and characterization of phenol-formaldehyde resin using enzymatic hydrolysis lignin. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1417-1422, 2015.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and solvent effects in organic chemistry**. 3^oEd. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 645p.

ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. 2^oEd. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2012. 669p.

SCAN, Scandinavian Pulp, Paper, and Board Testing committee. (Finland, Norway and Sweden).

SHREVE, R. N.; ANDREW, J.; BRINK, Jr. **Indústrias de Processos Químicos**. 4ªEd. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan LTDA, 1980. 708 p.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 7ªEd. Rio de Janeiro: LCT, 2006. 550p.

SJÖBERG, S. Sílica in aqueous environments. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.196, p.51-57, 1996.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. **Ash in wood, pulp, paper and paperboard: Combustion at 525°C: T 211 om-97**. Atlanta, 1998/1999.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **Acid – insoluble lignin and pulp: T 222 om-98**. Atlanta, 1998/1999.

VILLANUEVA, F. M. E. **Recubrimientos antimicrobianos via sol-gel: Su aplicación en el control de formación de biofilms**. 2015. Tese de Doutorado (Cátedra de Química Analítica Instrumental – IQUIMEFA) – Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, 2015.

WALLIS, A. F. A.; WEARNE, R. H.; WRIGHT, P. J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. **Apita**, v. 49, n, 4, p. 258-262, 1996.

ZHANG, X. L.; WU, Y. Q.; HU, Y. C. Research on the properties of nanoparticles modified sodium silicate adhesive. **Advanced Materials Research**, v. 557, p. 1825-1829, 2012.

ZHAO, M.; JING, J.; ZHU, Y.; YANG, X.; WANG, Z. Preparation and performance of lignin-phenol-formaldehyde adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 64, p. 163-167, 2016.

CONCLUSÕES GERAIS

- De modo geral, a adição de adesivos fenólicos ao silicato de sódio alterou as propriedades reológicas e contribuiu significativamente para melhorar o seu desempenho para colagem de madeira em relação ao silicato de sódio.
- A adição de fluoreto de potássio melhorou a resistência ao cisalhamento de juntas coladas com adesivo de silicato de sódio.
- As resistências na linha de cola dos adesivos fenólicos puros foram significativamente maiores que os adesivos à base de silicatos aditivados, necessitando de novos estudos para melhorar esta propriedade.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Baseado nos resultados encontrados no presente trabalho sugere-se que para futuras pesquisas, busquem compostos que possibilite a união de moléculas inorgânicas às orgânicas que tenham geometria mais plana. Com isso, espera-se que a frequência de ligações secundárias entre o adesivo e o substrato aumente obtendo maiores resistências na linha de cola. Uma das possibilidades seria a utilização de silanos.
- Junto ao silano, sugere-se utilizar fluoretos, uma vez que, o átomo de flúor aumenta a força de ligação de hidrogênio entre aderente e substrato acarretando na melhora da resistência na linha de cola.
- Com relação ao adesivo de silicato de sódio, sugere-se buscar formulações que tenham relação molar $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ de 2,5 a 3. Desta forma, espera-se que o adesivo de silicato de sódio tenha maiores percentuais de moléculas do tipo Q^1 e Q^2 que provavelmente, facilitaria a sua modificação química.
- Realizar a ressonância magnética nuclear do silício para poder quantificar os percentuais dos tipos de moléculas Q presentes no adesivo de silicato de sódio, uma vez que, o mercado atual tem vários tipos de silicato de sódio disponível com diferentes formulações.