

JULIANA CECCATO FERREIRA

**SÍNTESES DE ADESIVOS DE UREIA-FORMALDEÍDO COM ADIÇÃO DE
LIGNINA KRAFT E CELULOSE NANOCRISTALINA**

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*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL

2017

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa – Câmpus Viçosa**

T

Ferreira, Juliana Ceccato, 1988-

CDD 22.ed Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de
634.9824829lignina kraft e celulose nanocristalina : . / Juliana Ceccato Ferreira. -
2017 Viçosa, MG, 2017.

x, 107f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Benedito Rocha Vital.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Adesivos termofixos. 2. Painéis de madeira colada. 3.
Biopolímeros. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Engenharia Florestal. Doutorado em Ciência Florestal. II. Título.

F368s

JULIANA CECCATO FERREIRA

**SÍNTESES DE ADESIVOS DE UREIA-FORMALDEÍDO COM ADIÇÃO DE
LIGNINA KRAFT E CELULOSE NANOCRISTALINA**

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: 02 de março de 2017.



Fábio Akira Mori



Marcela Freitas Andrade



Angélica de Cássia Oliveira Carneiro
(Coorientadora)



Ana Márcia M. Ladeira Caryalho



Benedito Rocha Vital
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força, coragem e sabedoria concedidos a mim, para chegar a este momento e concluir a tese.

Aos meus pais, Olinto Ferreira e Lucimar Ceccato Ferreira e à minha irmã, Camila Ceccato Ferreira, por todo ensinamento, amor, auxílio e apoio às minhas tomadas de decisões.

Aos meus avós Maria das Dores Ferreira, Deoclécio Ferreira (*in memoriam*), Santa Oliva Ceccato (*in memoriam*) e João Ceccato (*in memoriam*).

Ao meu orientador Benedito Rocha Vital, por todo ensinamento, disposição e apoio na realização do projeto.

À minha coorientadora, Angélica de Cássia Oliveira Carneiro que não mediu esforços para me auxiliar, pelos questionamentos e desafios impostos que me fizeram crescer muito pessoal e profissionalmente.

Aos demais professores da área de Tecnologia da Madeira, que me auxiliaram no desenvolvimento da pesquisa.

Aos funcionários do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), do Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira (LPM) e do Departamento de Engenharia Florestal (DEF/UFV), que me auxiliaram, sempre com muita disposição, na realização dos trabalhos, em especial à Edna, Éder Cabral, Fernanda, Lawrence, Osvaldo, Francisco Ricardo Bizerra, Bráulio Oliveira, Leila Lopes, Sálvio Rodrigues (Moiado), Eli Braz (Fumo) e José Maria (Zé Avião).

À equipe de trabalho à qual participei, do projeto Lignina, que me auxiliou grandemente, trabalhando junto e dando força, permitindo a concretização deste trabalho, Laíssa Ferreira Carvalho, Larissa Carvalho Santos e Marcela Freitas Andrade. Vocês foram essenciais para o desenvolvimento deste projeto.

Aos amigos que, de alguma forma estiveram envolvidos no desenvolvimento do meu projeto, Larissa, Fabiana, Déborah, Márcia, Carlos Miguel, Mateus Magalhães, Matheus Perdigão, Laura, Renato, Amélia, Juliana Bianche, Walter e Diego.

A todos os amigos que formei na família LAPEM/LPM, pelos ensinamentos e convivência. Graças a vocês meus dias foram repletos de animação, alegria e, nos momentos difíceis, tanto no desenvolvimento do projeto ou na saudade da família, eram vocês que me davam forças para seguir em frente e não desistir.

Aos membros da banca, que aceitaram ao convite de compor a banca.

Ao LAPEM/LPM, por toda estrutura e equipamentos disponíveis de qualidade para a realização dos experimentos.

Às empresas Duratex e Fíbria, pelo fornecimentos dos materiais utilizados no estudo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal e aos secretários Alexandre Amorin e Dilson Garcia, que sempre foram muito solícitos e prontos para ajudar.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Sociedade de Investigações Florestais (SIF), pela oferta de recursos.

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

Não posso expressar em palavras toda a minha gratidão, mas me sinto muito honrada em ter todos vocês em minha vida. A todos, o meu muito obrigada.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	4
CAPÍTULO 1 - ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT AO ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO PARA A COLAGEM DE MADEIRA SÓLIDA E RECONSTITUÍDA	5
RESUMO	5
ABSTRACT	6
1. INTRODUÇÃO	6
2. MATERIAL E MÉTODOS	11
2.1 Propriedades da lignina kraft	11
2.2 Síntese dos adesivos	12
2.3 Propriedades dos adesivos	12
2.4 Produção e propriedades das juntas de lâminas coladas	13
2.5 Produção e propriedades de painéis MDP	14
2.6 Delineamento experimental	15
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
3.1 Propriedades da lignina kraft	16
3.2 Propriedades dos adesivos	18
3.3 Propriedades das juntas de lâminas coladas	21
3.4 Propriedades dos painéis MDP	23
4. CONCLUSÕES	26
5. AGRADECIMENTOS	26
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26
CAPÍTULO 2 - EFEITO DA RAZÃO MOLAR E TEMPO DE REAÇÃO SOBRE A SÍNTESE DO ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO	31
RESUMO	31
ABSTRACT	31
1. INTRODUÇÃO	31
2. MATERIAL E MÉTODOS	35
2.1 Síntese dos adesivos ureia-formaldeído	35
2.2 Propriedades dos adesivos	37
2.3 Produção e propriedades das juntas de lâminas coladas	37

2.4 Delineamento experimental	38
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.1 Propriedades dos adesivos	39
3.2 Propriedades das juntas de lâminas coladas.....	44
4. CONCLUSÕES	45
5. AGRADECIMENTOS.....	46
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	46

CAPÍTULO 3 - ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT METIOLADA NA SÍNTESE DE ADESIVOS UREIA-FORMALDEÍDO

49	
RESUMO	49
ABSTRACT.....	49
1. INTRODUÇÃO	50
2. MATERIAL E MÉTODOS	53
2.1 Propriedades da lignina kraft	53
2.2 Reação de modificação química da lignina kraft.....	54
2.3 Síntese do adesivo lignina-metiolada-ureia-formaldeído.....	54
2.4 Propriedades dos adesivos	55
2.5 Produção e propriedades das juntas de lâminas coladas	56
2.6 Delineamento experimental	57
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
3.1 Propriedades da lignina kraft	57
3.2 Propriedades dos adesivos	59
3.3 Propriedades das juntas de lâminas coladas.....	63
3.4 Análise dos espectros IV	65
4. CONCLUSÕES	68
5. AGRADECIMENTOS.....	68
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

CAPÍTULO 4 - EFEITO DA ADIÇÃO DE CELULOSE NANOCRISTALINA NA SÍNTESE DE ADESIVOS UREIA-FORMALDEÍDO

73	
RESUMO	73
ABSTRACT.....	73
1. INTRODUÇÃO	74
2. MATERIAL E MÉTODOS	77
2.1 Caracterização das celuloses nanocristalinas	77
2.2 Síntese dos adesivos.....	78
2.3 Propriedades dos adesivos	79

2.4 Produção e propriedades das juntas de lâminas coladas	80
2.5 Produção e propriedades de painéis MDP	81
2.6 Delineamento experimental	82
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
3.1 Caracterização das celuloses nanocristalinas	83
3.2 Propriedades dos adesivos	87
3.3 Propriedades das juntas de lâminas coladas.....	91
3.4 Propriedades dos painéis MDP	95
3.5 Análise dos espectos IV	97
4. CONCLUSÕES	100
5. AGRADECIMENTOS.....	101
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	101
CONCLUSÕES GERAIS	106

RESUMO

FERREIRA, Juliana Ceccato, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2017. **Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina.** Orientador: Benedito Rocha Vital. Coorientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

O adesivo de ureia-formaldeído é um dos adesivos sintéticos mais utilizados no mundo para a fabricação de painéis de madeira. Apesar da sua ampla importância econômica e o longo histórico de utilização, o mesmo possui baixa resistência à umidade, emissão de formaldeído e menor resistência mecânica quando comparado a outros adesivos sintéticos. Pesquisas para minimizar estes efeitos estão sendo realizadas, principalmente no que tange a adição de nanopartículas aos adesivos, com o intuito de melhorar suas propriedades e o desempenho na colagem. Em relação à síntese do adesivo ureia-formaldeído é possível trabalhar no controle de variáveis do processo como o pH, tempo e temperatura da reação, razão molar formaldeído:ureia, pureza dos reagentes, dentre outros. Entre os aditivos, a lignina kraft e a celulose nanocristalina se destacam pois são considerados biopolímeros de alta tecnologia para aplicação em diversos materiais, pela alta resistência, rigidez e alta disponibilidade na natureza. Estes materiais são renováveis e biodegradáveis, o que lhes permite competir com produtos fósseis e industrializados. Os objetivos deste trabalho foram sintetizar adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina. O trabalho está dividido em quatro capítulos, a saber: Capítulo 1 – Adição de lignina kraft ao adesivo ureia-formaldeído para a colagem de madeira sólida e reconstituída. Capítulo 2 – Efeito da razão molar e tempo de reação sobre a síntese do adesivo ureia-formaldeído. Capítulo 3 – Adição de lignina kraft metiolada na síntese de adesivos ureia-formaldeído. Capítulo 4 – Efeito da adição de celulose nanocristalina na síntese de adesivos ureia-formaldeído. A adição de 5% de lignina ao adesivo proporcionou a maior resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira, assim como boas propriedades adesivas. A redução do tempo de gelatinização e do tempo de trabalho dos adesivos com a adição da lignina é satisfatório, possibilitando a redução da adição de catalisador em contrapartida com a adição de um produto renovável. Adições de 10% de lignina kraft ao adesivo proporcionaram os melhores resultados para o conjunto dos ensaios mecânicos de painéis MDP (Capítulo 1). A razão molar formaldeído:ureia e tempo de reação na etapa de condensação afetaram significativamente as propriedades dos adesivos sintetizados. O adesivo sintetizado com razão molar de 1,26:1,0 e 20 minutos

de reação na etapa de condensação apresentou as melhores propriedades adesivas e resistência ao cisalhamento comparável ao adesivo comercial (Capítulo 2). Em relação ao aumento da reatividade da lignina kraft, a lignina metiolada tipo 1 (mistura de 29,45 g de lignina com 58,9 g de água e 27 g de formaldeído, com ajuste do pH para 12), proporcionou ao adesivo lignina-ureia-formaldeído propriedades adesivas mais adequadas quando comparadas às sínteses que utilizaram a lignina metiolada tipo 2 (mistura de lignina e formaldeído em proporções de 1:1, com ajuste do pH para 8,5). No entanto, o adesivo com adição de 10% de lignina metiolada tipo 2 na síntese do adesivo lignina-ureia-formaldeído apresentou a maior resistência ao cisalhamento na linha de cola de juntas de lâminas coladas (Capítulo 3). Adições de 2, 4 e 6% de celulose nanocristalina ao adesivo ureia-formaldeído proporcionaram um aumento gradativo da viscosidade, pH, teor de sólidos e tempo de gelatinização, em comparação à síntese adesiva sem adição de celulose nanocristalina. Acima disso houve uma redução nos valores. Adição de 4% de celulose nanocristalina ao adesivo proporcionou a maior resistência ao cisalhamento na linha de cola e a maior porcentagem de falha na madeira, entre os adesivos testados. No entanto, as sínteses adesivas de ureia-formaldeído e celulose nanocristalina-ureia-formaldeído apresentaram resultados físicos e mecânicos para os painéis inferiores aos obtidos para os painéis MDP produzidos com adesivo comercial de ureia-formaldeído (Capítulo 4).

ABSTRACT

FERREIRA, Juliana Ceccato, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2017. **Synthesis of urea-formaldehyde adhesives with the addition of kraft lignin and nanocrystalline cellulose.** Adviser: Benedito Rocha Vital. Co-adviser: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

The urea-formaldehyde adhesive is one of the most widely used synthetic adhesives in the world for the manufacture of wood panels. Despite its wide economic importance and long usage history, it has low resistance to moisture, formaldehyde emission and lower mechanical resistance when compared to other synthetic adhesives. Researches to minimize these effects are being carried out, mainly regarding the addition of nanoparticles to the adhesives, in order to improve their properties and the performance in bonding. In relation to the synthesis of the urea-formaldehyde adhesive, it is possible to work in the control of process variables such as pH, reaction time and temperature, molar ratio formaldehyde: urea, reagent purity, among others. Among the additives, kraft lignin and nanocrystalline cellulose stand out because they are considered high technology biopolymers for application in various materials, due to high strength, stiffness and high availability in nature. These materials are renewable and biodegradable, allowing them to compete with fossil and industrialized products. The objectives of this work were to synthesize urea-formaldehyde adhesives with addition of kraft lignin and nanocrystalline cellulose. The work is divided into four chapters, as follows: Chapter 1 - Addition of kraft lignin to the urea-formaldehyde adhesive for the bonding of solid and reconstituted wood. Chapter 2 - Effect of the molar ratio and reaction time on the synthesis of the urea-formaldehyde adhesive. Chapter 3 - Addition of methiolated kraft lignin in the synthesis of urea-formaldehyde adhesives. Chapter 4 - Effect of the addition of nanocrystalline cellulose on the synthesis of urea-formaldehyde adhesives. The addition of 5% lignin to the adhesive provided the highest shear strength and percentage of failure in the wood, as well as good adhesive properties. The reduction of the gelatinization time and the working time of the adhesives with the addition of the lignin is satisfactory, allowing the reduction of the addition of catalyst in return with the addition of a renewable product. Additions of 10% kraft lignin to the adhesive gave the best results for all mechanical assays of MDP panels (Chapter 1). The molar ratio formaldehyde: urea and reaction time in the condensation step significantly affected the properties of the synthesized adhesives. The 1.26: 1.0 and 20 minute molar ratio synthesized adhesive in the condensation step had the best adhesive properties and

shear strength comparable to commercial adhesive (Chapter 2). In relation to the increase in the reactivity of kraft lignin, methiolate lignin type 1 (mixture of 29.45 g of lignin with 58.9 g of water and 27 g of formaldehyde, with adjustment of pH to 12) provided the lignin- Urea-formaldehyde more suitable adhesive properties when compared to the syntheses using methiolate lignin type 2 (mixture of lignin and formaldehyde in proportions of 1: 1, with pH adjustment to 8.5). However, the adhesive with the addition of 10% methyolated lignin type 2 in the synthesis of the lignin-urea-formaldehyde adhesive showed the highest shear strength in the glue line of bonded sheet joints (Chapter 3). Additions of 2, 4 and 6% of nanocrystalline cellulose to the urea-formaldehyde adhesive provided a gradual increase in viscosity, pH, solids content and gelatinization time, compared to the adhesive synthesis without addition of nanocrystalline cellulose. Above this there was a reduction in values. Addition of 4% of nanocrystalline cellulose to the adhesive provided the highest shear strength in the glue line and the highest percentage of wood failure among the adhesives tested. However, the adhesive syntheses of urea-formaldehyde and nanocrystalline-urea-formaldehyde cellulose presented physical and mechanical results for panels lower than those obtained for MDP panels produced with commercial urea-formaldehyde adhesive (Chapter 4).

INTRODUÇÃO GERAL

A utilização mais racional dos materiais fibrosos, tais como a biomassa lignocelulósica que é fonte de matéria-prima renovável, abundante e de baixo custo, associados a sua valorização econômica é empregada no contexto de biorrefinaria. Biorrefinaria é um termo que se refere à utilização de matérias-primas renováveis e de seus coprodutos, de maneira integral e diversificada, para a produção, por rota química ou biotecnológica, de uma variedade de substâncias e também de energia, com a mínima geração de resíduos e de gases poluidores (PEREIRA JR., 2006). De acordo com Nali et al. (2016), o conceito de produzir produtos a partir de *commodities* agrícolas, como a biomassa, ou utilizar a biomassa como insumo na produção de vários produtos de maneira similar a uma refinaria de petróleo onde combustíveis fósseis são usados como “*input*” não é novo.

De acordo com Ree e Annevelink (2007), as atuais indústrias polpa celulósica e papel são exemplos de biorrefinarias convencionais ou *convencional biorefineries* (CBR), pois utilizam as tecnologias tradicionais para processamento da biomassa obtendo diferentes coprodutos. Entre os principais coprodutos destaca-se a nanocelulose e a lignina kraft, com potencial para aplicação em outros setores industriais e no desenvolvimento de novos produtos.

Associado a isso, tem-se um crescente desenvolvimento de produtos de madeira reconstituída, tendo em vista que a produção brasileira de painéis de partículas teve um aumento de 95%, passando de 1.762.000 m³ para 3.428.000 m³ entre os anos de 2000 e 2014 (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - FAO, 2015). Esse aumento implica em maior consumo de adesivos, dentre os quais destaca-se a ureia-formaldeído e o fenol-formaldeído para a colagem de painéis.

Os adesivos de ureia-formaldeído, termofixos ou termoendurecedores, são, há décadas, os adesivos mais utilizados na fabricação de painéis de madeira. A estimativa para a produção mundial de ureia-formaldeído em 2016 foi de 18,7 milhões de toneladas, destinado especialmente à colagem de materiais compósitos de madeira, laminados decorativos, compensados e molduras (RESEARCH AND MARKETS, 2012). Este adesivo representa mais de 90% dos adesivos utilizados para fabricação de painéis do tipo MDP (*Medium density particleboard*) e MDF (*Medium density fiberboard*), por serem de baixo custo, facilidade de uso sob uma ampla variedade de condições de cura, possui boa solubilidade em água e ser incolor, quando comparado com outros adesivos sintéticos (RESEARCH AND MARKETS, 2012). Porém,

apresenta como desvantagens ser provindo de fontes não-renováveis, emitir formaldeído, e possuir baixa resistência mecânica e baixa durabilidade em condições de alta umidade, também quando comparado aos demais adesivos sintéticos.

A adesão entre componentes de madeira, bem como entre outros materiais, depende de uma série de parâmetros relacionados às características físico-químicas do adesivo e do material a ser colado, além dos parâmetros operacionais no processo de colagem, da forma geométrica e do tamanho das peças a serem coladas e, ainda, das condições a que as peças coladas serão expostas, quando em serviço. Deste modo a estabilidade e a vida útil de uma estrutura colada dependem, em grande parte, da resistência, rigidez e durabilidade das ligações (VITAL et al., 2006). Visando melhorar a qualidade destas ligações, nanocristais de celulose e a lignina kraft surgem como alternativa para melhorar o desempenho destes adesivos.

Os nanocristais de celulose vêm se destacando na última década devido ao grande potencial de utilização, principalmente porque essas nanopartículas apresentam características consideradas únicas. Considerando as características mecânicas dos nanocristais, uma aplicação a ser explorada como nova oportunidade de mercado é a sua utilização na formulação de adesivos para o setor de painéis de madeira reconstituída. Destaca-se o módulo de elasticidade dessa classe de nanocelulose, que possui uma estrutura fortemente cristalina, sendo comparado ao de materiais extremamente rígidos como, por exemplo, o aço. A utilização do potencial dessas nanopartículas pode proporcionar grandes ganhos às propriedades dos painéis, uma vez que além da rigidez, características como transparência e biodegradabilidade estão associadas a esses nanomateriais (HABIBI, 2014).

Já a lignina kraft, proveniente do licor negro, surge como alternativa na aplicação em adesivos, por ser uma matéria-prima renovável, com estrutura fenólica, hidrofóbica, coproduto da cadeia de polpa celulósica e papel. Somado a isso, outras características satisfatórias inerentes a essa macromolécula citadas por Khan e Ashraf (2007), como a estabilidade térmica e propriedades mecânicas tornam a sua adição aos adesivos de ureia-formaldeído vantajosa, devido à maior resistência à umidade e consequente diminuição dos níveis de emissão de formaldeído. Além disso, possui grande oferta, pois mais do que 50 milhões de toneladas de lignina é produzida anualmente no mundo, nas indústrias polpa celulósica (IBRAHIM et al., 2013), e este número tende a aumentar, devido a otimização do processo industrial nas fábricas. Desse total, a maior parte produzida é utilizada como combustível e apenas 2% em

massa é utilizado para aplicações de maior valor agregado tais como biomateriais, materiais compósitos e produtos químicos (LU et al., 2000).

No entanto, a lignina tem baixa reatividade junto ao formaldeído. Porém, alguns processos podem ser aplicados a fim de aumentar a sua reatividade, destacando-se entre eles a metioloção, que envolve a modificação química da lignina (DU et al., 2014). A metioloção consiste na reação da lignina com formaldeído em um meio alcalino, resultando na introdução de grupos metílicos (-CH₂OH) nas posições reativas da molécula de lignina (GONÇALVES e BENAR, 2001). Contudo, os estudos a respeito da modificação química da lignina e sua adição na síntese de adesivos de ureia-formaldeído, assim como a adição de celulose nanocristalina na síntese, são escassos na literatura, sendo necessários novos estudos que procurem sanar as limitações existentes.

Deste modo, o objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da adição de lignina kraft proveniente do processo LignoBoost, em pó e metiolada em adesivos ureia-formaldeído comercial e sintetizado, além de verificar o efeito da adição de nanocristais de celulose também sobre a síntese de adesivos ureia-formaldeído, visando melhorar o desempenho deste adesivo para a colagem de madeira.

Com isso, este estudo foi estruturado em quatro capítulos, conforme apresentado a seguir:

- Capítulo 1: Adição de lignina kraft ao adesivo ureia-formaldeído para a colagem de madeira sólida e reconstituída.
- Capítulo 2: Efeito da razão molar e tempo de reação sobre a síntese do adesivo ureia-formaldeído.
- Capítulo 3: Adição de lignina kraft metiolada na síntese de adesivos ureia-formaldeído.
- Capítulo 4: Efeito da adição de celulose nanocristalina na síntese de adesivos ureia-formaldeído.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DU, X.; LI, J.; LINDSTROM, M. E. Modification of industrial softwood kraft lignina using Mannich reaction with and without phenolation pretreatment. **Industrial Crops and Products**, v. 54, p. 729-735, 2014.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION – FAO. **Forestry: Particle board**. 2015. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/browse/F/*/E>. Acesso em 01 de fevereiro de 2016.

GONÇALVES, A. R.; BENAR, P. Hydroxymethylation and oxidation of Organosolv lignins and utilization of the products. **Bioresource Technology**, v. 79, p. 103-111, 2001.

HABIBI, Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 1519-1542, 2014.

IBRAHIM, V.; MAMOA, G.; GUSTAFSSON, P.J.; HATTI-KAUL, R. Production and properties of adhesives formulated from laccase modified Kraft lignin. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 343-348, 2013.

KHAN, M. A.; ASHRAF, S. M. Studies on thermal characterization of lignin substituted phenol formaldehyde resin as wood adhesives. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, n. 3, p. 993–1000, 2007.

LU, Z.; WU, Q.; MC, N.S. Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: a review of coupling agents and treatments. **Wood Fiber Science**, v. 32, n. 1, p. 88-104, 2000.

NALI, E. C.; RIBEIRO, L. B. N. M.; HORA, A. B. Biorefinaria integrada à indústria de celulose no Brasil: oportunidade ou necessidade? **Papel e Celulose**, v. 43, p. 257-294, 2016.

PEREIRA JR., N. **Biotecnologia de materiais lignocelulósicos para a produção química**. EQ/UFRJ, Prêmio Abiquim de Tecnologia 2006.

REE, R.V.; ANNEVELINK, B. **Status Report Biorefinery 2007**. Wageningen: Agrotechnology and Food Sciences Group, 2007.

RESEARCH AND MARKETS. **Urea-Formaldehyde (UF): A Global Market Watch, 2011-2016**. Dublin, 2012. 956 p.

VITAL, B. R.; MACIEL, A. S.; DELLA LUCIA, R. M. Quality of wood joints glued with wood veneers from three trunk regions of *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* and *Pinuselliottii*. **Revista Árvore**, v. 30, n. 4, p. 637-644, 2006.

CAPÍTULO 1

ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT AO ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO PARA A COLAGEM DE MADEIRA SÓLIDA E RECONSTITUÍDA

RESUMO

O aumento contínuo da capacidade produtiva das indústrias de polpa celulósica tem gerado um excedente de lignina, passível de uso em outras aplicações, além da geração de energia. A lignina é um composto fenólico natural que apresenta boas propriedades adesivas, podendo ser aplicada juntamente com adesivos sintéticos. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi verificar a viabilidade técnica de adição da lignina kraft ao adesivo ureia-formaldeído comercial. As adições de lignina foram de 0% (T0), 5% (T5), 10% (T10), 20% (T20) e 30% (T30) em relação à massa total do adesivo ureia-formaldeído. Os adesivos formulados tiveram as propriedades de teor de sólidos, pH, viscosidade, tempo de gelatinização e tempo de trabalho determinadas. Foram confeccionadas juntas coladas para determinar a resistência ao cisalhamento na linha de cola. Painéis de partículas de média densidade (MDP) de *Eucalyptus* sp. foram confeccionados e tiveram suas propriedades físicas e mecânicas analisadas. O teor de sólidos dos adesivos variou de 61,9 a 64,3%, o pH variou de 5,2 a 7,9 e a viscosidade esteve entre 390 e 750 cP. O tempo de gelatinização determinado à 130°C variou de 79,0 à 106,5 s, enquanto que à 180°C a variação foi de 31,8 à 42,6 s. Foi observado efeito significativo da adição de lignina kraft sobre as propriedades dos adesivos, possibilitando o ajuste equações de segundo grau com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 82%. O tempo de trabalho reduziu significativamente com o aumento da adição de lignina kraft, variando de 0,6 à 1,2 h e de 8,0 à 20,5 h, com e sem a adição de catalisador, respectivamente. A resistência ao cisalhamento das juntas de lâminas coladas esteve entre 3,6 e 4,4 MPa na condição a seco e entre 2,4 e 4,0 MPa na condição a úmido. A porcentagem de falha na madeira média entre os tratamentos foi de 33,9% para a condição a seco e de 32,5% para a condição a úmido. Os maiores valores de resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira foram observados para o tratamento com 5% de adição de lignina kraft ao adesivo ureia-formaldeído. Quanto aos painéis MDP, verificou-se que a adição de lignina kraft ao adesivo ureia-formaldeído comercial não influenciou significativamente na densidade aparente, umidade de equilíbrio higroscópico e absorção de água após 2 e 24 horas de imersão em água, e afetou negativamente o inchamento em espessura, com adição de 20 e 30% de lignina kraft. A adição de lignina e o adesivo ureia-formaldeído manteve em valores constantes algumas propriedades mecânicas, em especial o módulo de ruptura e o módulo de elasticidade à flexão estática e reduziu as resistências à tração superficial, arrancamento de parafuso e dureza Janka. Conclui-se que a adição de até 10% de lignina kraft em relação à massa total do adesivo ureia formaldeído para o uso em juntas coladas e painéis MDP para fins não-estruturais e para ambientes secos é viável tecnicamente.

Palavras-chave: lignina kraft, painéis de madeira colada, adesivo termofixo.

ABSTRACT

The continuous increase in the production capacity of the cellulosic pulp industries has generated a surplus of lignin, which can be used in other applications, besides the generation of energy. Lignin is a natural phenolic compound that has good adhesive properties and can be applied together with synthetic adhesives. Thus, the objective of this work was to verify the technical feasibility of adding kraft lignin to commercial urea-formaldehyde adhesive. The lignin additions were 0% (T0), 5% (T5), 10% (T10), 20% (T20) and 30% (T30) relative to the total mass of the urea-formaldehyde adhesive. The formulated adhesives had the properties of determined solids content, pH, viscosity, gelatinization time and working time. Glued joints were made to determine the shear strength in the glue line. Medium density particle panels (MDP) of *Eucalyptus* sp. Were made and had their physical and mechanical properties analyzed. The solids content of the adhesives ranged from 61.9 to 64.3%, the pH ranged from 5.2 to 7.9 and the viscosity ranged from 390 to 750 cP. The gelatinization time determined at 130 ° C ranged from 79.0 to 106.5 s, while at 180 ° C the variation was from 31.8 to 42.6 s. It was observed a significant effect of the addition of kraft lignin on the adhesive properties, allowing the adjustment of second degree equations with coefficients of determination (R^2) above 82%. Working time reduced significantly with increasing kraft lignin addition, ranging from 0.6 to 1.2 h and from 8.0 to 20.5 h, with and without the addition of catalyst, respectively. The shear strength of the bonded sheet joints was between 3.6 and 4.4 MPa in the dry condition and between 2.4 and 4.0 MPa in the wet condition. The average wood failure percentage between treatments was 33.9% for the dry condition and 32.5% for the wet condition. The highest values of shear strength and percentage of wood failure were observed for the treatment with 5% addition of kraft lignin to the urea-formaldehyde adhesive. As for MDP panels, the addition of kraft lignin to the commercial urea-formaldehyde adhesive did not significantly influence apparent density, hygroscopic equilibrium moisture and water absorption after 2 and 24 hours of immersion in water, and negatively affected swelling In thickness, with addition of 20 and 30% of kraft lignin. The addition of lignin and the urea-formaldehyde adhesive maintained constant values of some mechanical properties, especially the modulus of rupture and modulus of elasticity at static bending, and reduced the tensile strength, screw pulling and Janka hardness. It is concluded that the addition of up to 10% kraft lignin relative to the total mass of the urea formaldehyde adhesive for use in bonded joints and MDP panels for non-structural purposes and for dry environments is technically feasible.

Keywords: kraft lignin, glued wooden panels, thermosetting adhesive.

1. INTRODUÇÃO

A produção de produtos de madeira reconstituída é crescente. No Brasil a produção de painéis de partículas teve um aumento de 95%, passando de 1.762.000 m³ para 3.428.000 m³ entre os anos de 2000 e 2014 (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - FAO, 2015). Esse aumento implica em maior consumo de adesivos, dentre os quais a ureia-formaldeído se destaca como o principal aglutinante

utilizado na colagem de painéis de fibras de média densidade (MDF), painéis de partículas de média densidade (MDP), painéis de aglomerados de partículas e compensados industriais.

Em comparação com outros adesivos sintéticos, a ureia-formaldeído possui vantagens que incluem o baixo custo, facilidade de uso sob uma ampla variedade de condições de cura, requer baixas temperaturas de cura, possui solubilidade em água e, após curada apresenta excelentes propriedades térmicas, além de ser incolor. No entanto, é obtido de fonte não renovável, possui emissão de formaldeído e a baixa resistência à umidade.

Logo, o desenvolvimento de novos adesivos ou a adição de aditivos para compor as formulações já disponíveis no mercado é necessário para minimizar esses problemas e aumentar a competitividade do setor de painéis. Neste sentido, o uso da lignina proveniente do licor negro, oriundo do processo kraft é uma alternativa promissora, por ser uma matéria-prima renovável e de baixo custo. Outras características inerentes a essa macromolécula citadas por Khan e Ashraf (2007), como a estabilidade térmica e propriedades mecânicas tornam o seu uso vantajoso como substituto total ou parcial aos adesivos ureia-formaldeído.

A lignina kraft é o principal coproduto das fábricas de polpação, devido ao predomínio do processo kraft neste setor, com a geração de aproximadamente 70 milhões de toneladas por ano, cujo principal aproveitamento é como fonte de energia, pela queima, existindo uma forte tendência mundial em dar-lhes um aproveitamento mais nobre, devido à sua natureza aromática e à sua vasta oferta diária. Apenas uma pequena parte é isolada do licor negro da polpação e comercializada em uma escala de aproximadamente 1 milhão de toneladas por ano (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014; IBÁ, 2016). A lignina é um polímero complexo, amorfo e heterogêneo e tem como grupos funcionais os grupos metoxilas, fenólicos, alifáticos, carbonilas e carboxilas. A unidade principal é o fenil-propano que constitui a lignina p-hidróxi-fenil, guaiacil ou siringil, dependendo dos grupos funcionais presentes e a sua intensidade varia com a espécie vegetal da qual a lignina provem (XU et al., 2012).

Luong et al. (2012) afirmam que frente à realidade das indústrias não conseguem consumir todo o licor negro produzido, muitos estudos sobre a lignina foram e estão sendo realizados para a sua conversão em produtos de maior valor agregado. Em comparação com a lignina nativa, ainda presente na madeira, os grupos hidroxilas fenólicos estão entre os grupos funcionais mais abundantes nas ligninas kraft, determinando o aumento da sua reatividade química e, conseqüentemente maior

estabilidade. O uso da lignina como um polímero tem sido testado em diversos campos e foram realizados tanto com o uso direto da lignina kraft quanto por alterações dos seus grupos hidroxilas (CATETO et al., 2009). Entretanto, o tratamento aplicado para obtenção da lignina a partir do licor negro também influencia na sua reatividade. O uso de condições com pH e temperaturas extremos são indesejáveis, devido à sua complexidade estrutural e instabilidade térmica. A lignina exposta a elevadas temperaturas é convertida em um material rígido, condensado, não reativo e insolúvel (JAKAB et al., 1991).

A precipitação da lignina do licor negro por acidificação vem sendo investigada há muitos anos, com início da produção industrial em uma escala muito pequena durante a década de 1960 (ZHU e THELIANDER, 2015). Recentemente, um novo método, denominado LigniBoost foi introduzido e comercializado, sendo um dos processos mais promissores para a obtenção da lignina kraft, oriunda do licor negro das indústrias de polpa celulósica. O processo foi desenvolvido na Suécia, pelo laboratório STFI-Packforsk AB (THELIANDER, 2008) e possibilita a obtenção da lignina altamente purificada (< 1% de teor de cinzas). O processo básico que envolve a remoção da lignina kraft do licor negro está esquematizado na Figura 1.

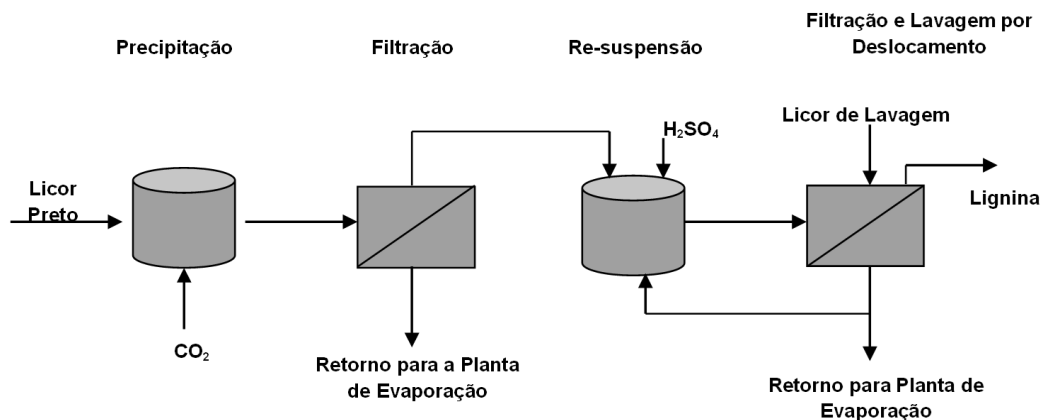


Figura 1. O processo LigniBoost (Fonte: ÖHMAN et al., 2007).

O processo inicia com a entrada do licor negro, com teor de sólidos em torno de 30-45% no sistema, passando por um conjunto de trocadores de calor, que visa elevar o teor de sólidos no licor. Na sequência, o licor concentrado e resfriado passa para um vaso de precipitação, onde ocorre a precipitação da lignina, pela redução do pH em torno de 9 a 10,5 pela injeção de dióxido de carbono (CO_2), com mistura constante do licor. O vaso também possui um sistema de lavagem dos gases gerados durante o procedimento (ÖHMAN et al., 2007). O rendimento do processo de precipitação pode

ser elevado com a redução do pH, no entanto, elevaria o consumo de gás CO₂, elevando o custo do processo (SILVA, 2010).

Após a precipitação, a lignina encontra-se na forma coloidal, que necessita passar por um processo de nucleação e cristalização, obtendo a formação dos cristais de lignina, que seguem para a filtração. A eficiência e rendimento desta tem influência direta da temperatura do licor e o grau de cristalização da lignina. Com a filtração obtêm-se a lignina precipitada que passa por um processo de lavagem para recuperar o sódio, que é reaproveitado na fábrica, no processo de polpação, seguida da purificação por re-suspensão em licor de lavagem com pH entre 2,5-4,0 e diluição, passando por nova filtração e lavagem. Por fim, ocorre a secagem da lignina, com temperaturas entre 65-70 °C para as ligninas oriundas de madeiras de coníferas e entre 50-65 °C para as de madeira de folhosas (ÖHMAN et al., 2007).

Neste processo é possível obter lignina de alta qualidade a partir do licor negro. De acordo com estudos apresentados por Silva (2010), a lignina kraft obtida a partir do licor negro por esse processo apresentou uma pureza de 99,5%, produzindo em média 219 kg de lignina a partir de uma tonelada de sólidos de licor negro. Os testes foram realizados em uma planta piloto, com capacidade de produção de 35,5 kg/hora de lignina kraft. Zhu e Theliander (2015) avaliaram a composição química da lignina kraft de coníferas obtida do licor negro por esse processo e concluíram que o peso molecular da lignina kraft precipitada reduziu a medida que o rendimento da precipitação aumentou (aplicação de pH e/ou temperatura mais baixos). E a quantidade de grupos fenólicos presentes na lignina precipitada aumentou com o aumento no rendimento da precipitação, enquanto que a quantidade de grupos metoxílicos diminuiu. Isso é favorável, devido ao aumento da reatividade da lignina.

Portanto, o processo LignoBoost é considerado um sistema completo para a extrair a lignina do licor negro, permitindo o seu uso posterior, tanto como um biocombustível quanto como matéria-prima para a produção de vários materiais ou produtos químicos de origem natural. No entanto, a lignina produzida industrialmente ainda apresenta baixo uso comercial, devido a suas estruturas heterogêneas e propriedades pouco eficientes quanto a sua aplicação. Logo, são necessárias modificações estruturais da lignina para melhorar a sua aplicabilidade (DU et al., 2014).

A lignina kraft, extraída do licor negro a partir do processo LignoBoost ou outros processos pode ser utilizada com dispersante, em aditivos de concreto, na produção de surfactantes, coque metalúrgico, liberação controlada de herbicidas, em plásticos, como fibra de carbono, agentes bioativos, briquetes e em adesivos para

madeira (MATSUSHITA, 2015). Em relação aos adesivos, Liu et al. (2015) afirmam que a lignina pode ser utilizada como substituto do fenol em adesivos fenólicos, já que em sua estrutura estão presentes anéis aromáticos do tipo fenólico, que podem reagir com o formaldeído.

Pizzi e Mittal (1994) afirmam que considerando a estrutura polifenólica da lignina na madeira, o adesivo à base desta mostra-se bastante promissor, porém, destacam que uma das grandes dificuldades na utilização da lignina kraft para produção de adesivos para madeira é sua baixa reatividade com o formaldeído. A lignina comercial possui uma estrutura heterogênea, com um peso molecular inferior ao da lignina original presente na madeira, devido à quebra da cadeia durante a sua extração extraídos da madeira, gerando um polímero que, ao ser empregado na síntese de adesivos, necessita da ação de agentes externos que sejam capazes de promover ligações entre as suas unidades, transformando-os em adesivos insolúveis (NIMZ, 1983).

Os principais estudos da lignina como adesivos para madeira têm se baseado na substituição parcial ou total dos adesivos fenol-formaldeído ou ureia-formaldeído (LEE et al., 2015). O principal desafio associado à substituição refere-se à menor reatividade da lignina devido à ausência ou pequena porcentagem de sítios reativos que se liguem aos outros componentes da formulação adesiva e proporcionem a modificação química com a constituição de um polímero (SERRANO et al., 2012), por isso, até o momento não existem formulações adesivas à base de lignina que tenham um desempenho superior ao dos adesivos convencionais. A baixa reatividade da lignina se deve à existência de ligações éter na estrutura da lignina, que ocupam a maioria dos sítios ativos nessa molécula. Estima-se que existam apenas 0,3 sítios ativos disponíveis para a condensação da lignina ao formaldeído em cada unidade de nove carbonos de lignina kraft, representando apenas 1/10 da disponibilidade em uma molécula de fenol. Além disso, mais da metade dos grupos hidroxílicos aromáticos potencialmente reativos da lignina kraft estão bloqueados por grupos metilóis (MARTON et al., 1996). Sendo assim, inicialmente as pesquisas devem avaliar o efeito direto da adição da lignina kraft ao adesivo de ureia-formaldeído e, a partir dos resultados obtidos, caso necessário, buscar o aumento da reatividade da lignina a fim de que ela se ligue quimicamente aos demais componentes do adesivo e melhore o desempenho deste.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência de adição de diferentes porcentagens de lignina kraft, proveniente do processo LignoBoost, ao adesivo ureia-formaldeído comercial para produção de juntas coladas de *Eucalyptus* sp.

e painéis tipo MDP, além de avaliar seus efeitos sobre as propriedades dos adesivos formulados e nas propriedades físicas e mecânicas dos produtos colados.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Propriedades da lignina kraft

A lignina utilizada neste trabalho foi obtida do licor negro proveniente do processo de polpação kraft, de uma indústria de polpação, oriunda da madeira de *Eucalyptus* sp. O processo utilizado para a extração da lignina foi o LignoBoost, que consiste na precipitação da lignina pela injeção de dióxido de carbono e sua purificação em licor de lavagem acidificado a pH 2,5 a 4, fornecendo uma lignina com alto grau de pureza e qualidade (AXEGARD, 2007).

O peso molecular mássico, numérico e o índice de polidispersividade da lignina kraft foram determinados por cromatografia de permeação em gel. O espectro foi obtido por espectrômetro Varian FT-IR 660, por reflectância total atenuada (ATR) na faixa de 400 – 4000 cm^{-1} .

A determinação dos carboidratos (hemiceluloses) seguiu a metodologia apresentada por Wallis et al. (1996). A determinação do teor de lignina insolúvel, em meio ácido, foi realizada de acordo com o método Klason, segundo a norma Tappi T222 om-98 (1998). O teor de lignina solúvel foi determinado empregando o filtrado da hidrólise ácida obtido no método Klason, o qual foi analisado pela espectroscopia na região do ultravioleta (GOLDSCHIMID, 1971).

A análise elementar (CHNS-O) foi realizada com 2,5 mg ($\pm 0,5$) do material com granulometria menor que 200 mesh, no equipamento CHNS-O Flash EA 1112 Series (DIAS, 2014). O teor de cinzas foi determinado segundo a norma Tappi T211 om-97 (1998). Em seguida, prosseguiu-se com digestão ácida das cinzas a fim de determinar a concentração de metais (Ca, Mg, Mn, Fe, Cu) em espectrofotômetro de absorção atômica. A determinação da concentração de metais foi realizada com base na norma Tappi 266 om-94 (1998).

O pH da lignina foi determinado misturando-se 15 gramas de lignina em 150 mL de água fervente, deixando esfriar e posteriormente levados ao banho-maria a 25°C por 30 minutos. Em seguida, as amostras foram filtradas obtendo-se os extratos, dos quais se retirou uma alíquota de 50 mL para realizar a leitura no pHmetro, em temperatura de

25°C. O pHmetro foi calibrado para 4 e 6 utilizando-se soluções tampões padronizadas (BIANCHE, 2014).

2.2 Síntese dos adesivos

As formulações adesivas foram preparadas adicionando-se ao adesivo comercial à base de ureia-formaldeído 5; 10; 20 e 30% de lignina kraft em pó, absolutamente seca, em relação à massa de adesivo ureia-formaldeído comercial, doado por uma empresa produtora de adesivos. Antes da adição ao adesivo, a lignina foi pulverizada em um pulverizador Pulverisette 14, Fritsch, na granulometria de 200 mesh, obtendo uma maior uniformização de suas partículas. O teor de sólidos do adesivo ureia-formaldeído comercial era de 64,33% (Figura 2).

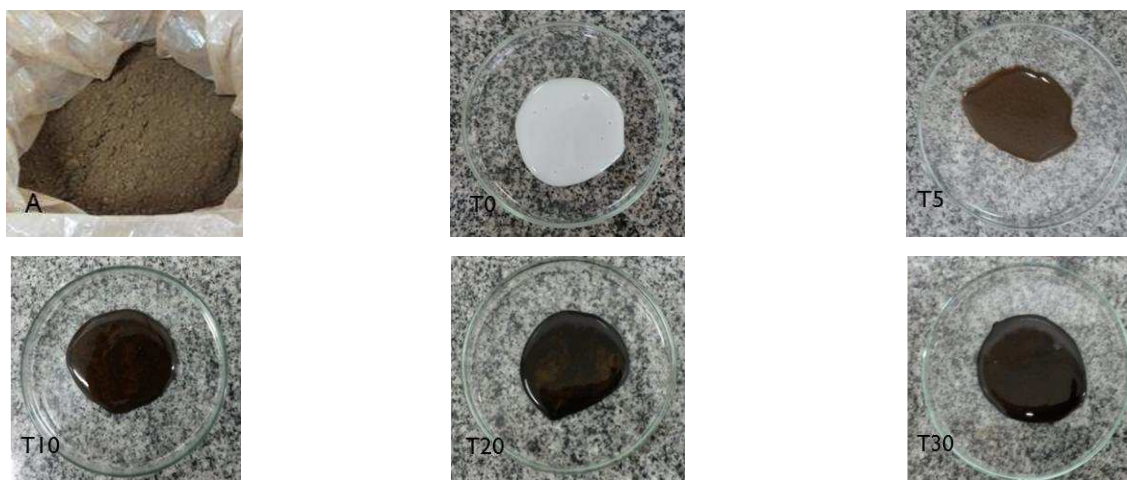


Figura 2. Lignina kraft em pó (A); adesivo ureia-formaldeído comercial (T0); adesivo ureia-formaldeído comercial com adição de 5 (T5), 10 (T10), 20 (T20) e 30% (T30) de lignina kraft.

Para homogeneizar a mistura, uma solução com lignina foi previamente preparada nas proporções de 50% de lignina em pó e 50% de água, sob agitação durante 10 minutos.

2.3 Propriedades dos adesivos

Após o preparo das formulações adesivas determinou-se o seu teor de sólidos, pH, viscosidade, tempo de gelatinização e tempo de trabalho.

O teor de sólidos foi obtido de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 1490-01 (2013), sem a adição de água destilada ao adesivo para realizar as pesagens.

A determinação do pH foi feita em pHmetro digital, a temperatura de 25°C, calibrado a pH 4 e 7, utilizando-se soluções tampão padronizadas. Utilizou-se aproximadamente 200 mL dos adesivos em três repetições, segundo a norma E70-07 (ASTM, 2015).

A viscosidade dos adesivos foi determinada segundo a norma americana ASTM D 1084-97 – método B (1998). Utilizou-se um viscosímetro de Brookfield-LV (cp), com haste (spindler) número 3, velocidade de 12 rpm e fator de conversão de 100, em amostras de aproximadamente 250 mL.

O tempo de gelatinização, determinado em duas temperaturas distintas, foi obtido com amostras de 1 g dos adesivos, que foram colocados em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro, em cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro. O conjunto tubo-bastão foi mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 130 e 180°C, cronometrando-se o tempo gasto para a polimerização do adesivo em cada temperatura, conforme a norma D 2471-99 (ASTM, 1999). Para a determinação do tempo de gelatinização, 2,0% de catalisador de sulfato de amônia, solução a 20%, foi adicionado à formulação, em relação ao seu teor de sólidos.

O tempo de trabalho dos adesivos foi determinado com o auxílio de um cronômetro, obtendo-se o tempo entre a adição do catalisador e o aumento da viscosidade do adesivo até valores não recomendados para a produção de painéis, ou seja, superior a 2000 cP (BIANCHE, 2014). Também foi cronometrado o tempo de trabalho sem adição do catalisador, a fim de verificar a influência da lignina sobre a velocidade de cura dos adesivos formulados.

2.4 Produção e propriedades das juntas de lâminas coladas

Para a determinação da resistência ao cisalhamento da linha de cola e porcentagem de falha na madeira, lâminas de madeira de *Eucalyptus* sp., com 7 anos de idade, oriunda da última tora retirada das árvores, próxima à copa, com densidade básica média de 0,40 g/cm³ e resistência média ao cisalhamento de 6,1 MPa, medindo 0,6 x 10,0 x 40,0 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, foram coladas empregando-se uma gramatura de 200 g/m² de adesivo com 2,0% de catalisador

de sulfato de amônia, solução a 20%, em relação ao seu teor de sólidos. O teor de umidade das lâminas foi de aproximadamente 8%, em base seca.

Após a aplicação do adesivo, em face dupla, as lâminas foram pré-prensadas a frio por seis minutos e, em seguida realizou-se a prensagem em prensa hidráulica à 130°C a pressão de 12 kgf/cm², durante 8 minutos.

Depois da prensagem, as lâminas foram acondicionadas em uma câmara de climatização a 20 ± 2°C de temperatura e 65 ± 3% de umidade relativa até atingir massa constante. Em seguida, os corpos de prova foram confeccionados com as dimensões de 0,32 x 2,54 x 8,26 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, para determinação da resistência ao cisalhamento a seco e porcentagem de falha na madeira, de acordo com a norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 1998). A determinação da resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira após 24 horas de imersão em água à 20 ± 3°C foi feita de acordo com os procedimentos da norma NBR ISO 12466-1 (ABNT, 2006).

2.5 Produção e propriedades de painéis MDP

Produziu-se, também, painéis MDP (*Medium density particleboard*), com partículas de madeira de *Eucalyptus* sp. fornecidas por uma empresa produtora de painéis MDP, colados com os adesivos obtidos pelo experimento. Na Tabela 1 é apresentada a distribuição granulométrica das partículas utilizadas na confecção dos painéis MDP, realizada segundo a norma NBR NM 248 (ABNT, 2003).

Tabela 1. Distribuição granulométrica das partículas utilizadas na camada interna e externa dos painéis MDP

Malha da peneira	Massa de partículas retida em cada peneira (%)	
	Camada interna	Camada externa
4,750 mm	6,0	0,0
2,360 mm	15,9	0,0
1,400 mm	27,2	0,0
0,850 mm	27,8	2,0
0,425 mm	18,9	22,8
0,300 mm	3,3	30,1
0,150 mm	1,0	36,1
< 0,150 mm	0,0	8,9

As partículas foram secas em estufa com circulação de ar forçada, em temperatura de 45°C, até teor de umidade de 3% (base massa seca). Foram aplicados 6 e 8% de sólidos de adesivo (a.s.) nas partículas que compuseram a parte interna e externa

dos painéis, respectivamente, por meio de aspersão, em uma encoladeira do tipo tambor giratório. As partículas mais finas, da camada externa foram depositadas na encoladeira, recebendo o adesivo. Após 1 minuto da aspersão de todo o do adesivo, as partículas foram retiradas da encoladeira, a qual foi limpa para o recebimento das partículas da camada externa, que seguiram o mesmo processo de aplicação do adesivo.

Após a aspersão do adesivo, as partículas foram distribuídas em uma caixa formadora de colchão, com dimensões de 40 cm x 40 cm. Os painéis MDP foram constituídos de três camadas, sendo as duas externas formadas por partículas de menor granulometria e a camada central por partícula de maior granulometria, na proporção 20:60:20, para formação das três camadas dos painéis. Após pré-prensagem de 1 minuto, o colchão foi levado para a prensa, onde passou por um ciclo de prensagem de 8 minutos, em temperatura de 180°C e pressão de 32 kgf/cm². Os painéis foram produzidos tendo como meta uma densidade de 620 kg/m³, e dimensões finais de 40 x 40 x 1 cm, para comprimento, largura e espessura, respectivamente.

Os corpos de prova foram confeccionados segundo a norma NBR 14810 (ABNT, 2002), sendo determinados a umidade de equilíbrio higroscópico (UEH), densidade aparente (DA), inchamento em espessura e absorção de água após 2 h e 24 h de imersão em água, resistência à tração perpendicular, módulo de ruptura (MOR) e de elasticidade (MOE) à flexão estática e arrancamento de parafuso. Os valores de inchamento em espessura e absorção de água foram comparados com os que constam na norma DIN 68m 761-1 (1961) (SANTANA e PASTORE, 1981), enquanto que para os demais ensaios, os valores foram comparados aos estabelecidos na norma ANSI/A1-208 (ANS, 1993). Todos foram ensaiados após atingirem a umidade de equilíbrio higroscópico (UEH) em câmara climática à temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $65 \pm 3\%$.

2.6 Delineamento experimental

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, com cinco tratamentos, sendo eles de 0% (T0), 5% (T5), 10% (T10), 20% (T20) e 30% (T30) de adição de lignina ao adesivo comercial, com três repetições para a caracterização do adesivo e três repetições para os testes físico-mecânicos realizados nos painéis MDP. Para o ensaio de resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira considerou-se um esquema fatorial, com cinco tipos de adesivos e duas condições de umidade, com seis repetições.

Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normalidade, e Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias. Depois se realizou a análise de variância (ANOVA) e, quando estabelecido efeito significativo, os tratamentos foram comparados entre si, por meio do teste de Tukey, a 95% de probabilidade. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa STATISTICA 7.0.

Para as propriedades dos adesivos que apresentaram diferença significativa, realizou-se a análise de regressão para estimativa de equações que melhor representassem o comportamento das variáveis dependentes em função da porcentagem de lignina adicionada ao adesivo. A escolha se baseou no maior coeficiente de determinação (R^2), erro padrão da estimativa e teste F significativo. A análise foi feita por meio do procedimento *stepwise*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades da lignina kraft

Na tabela a seguir estão os dados de caracterização da lignina kraft utilizada no estudo.

Tabela 2. Propriedades da lignina kraft

Propriedades	Média
Peso molecular mássico (Da)	3815
Peso molecular numérico (Da)	3028
Polidispersividade	1,26
pH	3,4
Lignina solúvel (%)	12,70
Lignina Klason insolúvel (%)	85,37
Lignina total (%)	98,06
Arabinanas (%)	0,03
Galactanas (%)	0,13
Glicanas (%)	0,00
Xilanas (%)	0,02
Mananas (%)	0,00
Ca / Fe / Mn / Mg / Cu / K / Na (mg/Kg)	768 / 121 / 31 / 197 / 18 / 492 / 1989
Sílica (%)	0,1
C / H / N / S / O (%)	66,2 / 5,6 / 0,2 / 2,4 / 23,4
Teor de cinzas (%)	1,1

O peso molecular da lignina kraft extraída do licor negro ficou acima do observado para a lignina kraft extraída diretamente da madeira em estudo realizado por

Nascimento et al. (1998), que foi de 2865 Da. O maior peso molecular indica que um menor número de grupos hidroxilas fenólicos foram liberados devido ao menor rompimento das ligações β -O-4, resultando numa menor reatividade. No entanto, em comparação com a lignina nativa presente na madeira de *Eucalyptus* sp., a sua reatividade aumentou, uma vez que o peso molecular média da lignina nativa está em torno de 8400 Da. A polidispersividade da lignina kraft ficou próxima de 1,0, o que indica a uniformidade no tamanho das cadeias das moléculas e pouca variação do peso molecular entre elas, conferindo maior estabilidade para o polímero, que contribui para uma menor reatividade. Logo, a sua alteração química pode aumentar a sua reatividade, o que é almejado.

Em relação à pureza da lignina, observa-se que o processo de extração forneceu lignina com alta pureza (98,06%), e a maior porcentagem deste total é representado pela lignina insolúvel (85,37%), seguida da lignina solúvel (12,70%). Vale ressaltar que a lignina solúvel não condensa durante a hidrólise ácida, o que dificulta a sua extração (GOMIDE, 2006).

Durante a polpação kraft a lignina é fragmentada em grupos fenólicos solúveis, constituindo o licor de cozimento, enquanto que os carboidratos provenientes da madeira são, em sua maioria degradados (FOELKEL, 2009). Segundo Almeida et al. (2000) as galactanas e mananas são as hemiceluloses mais instáveis, sendo facilmente removidas das estrutura da madeira. Observa-se baixo teor de carboidratos ou a sua inexistência indica a sua degradação e remoção durante o processo de polpação e de extração da lignina do licor negro.

A composição elementar da lignina kraft, possivelmente foi alterada após a sua extração do licor negro, em relação à lignina nativa da madeira de *Eucalyptus* sp. Segundo Nascimento et al (1998), o processo de polpação kraft é responsável por grande parte destas alterações, causando uma redução no conteúdo dos grupos metoxilas presentes na molécula. Isso pode ser observado pela redução do peso molecular da lignina kraft em relação à nativa. A porcentagem de hidroxilas fenólicas também reduz, o que mostra o quanto as ligações β -O-4 da lignina natural são rompidas durante a polpação. Além disso, a lignina kraft contém significativamente menos carbonos oxigenados alifáticos e anéis guaiacílicos, e mais carbonos carboxílicos do que a lignina natural.

Entre os minerais presentes na lignina kraft, o sódio (Na) e cálcio (Ca) estiveram em maior proporção, pois são utilizados no processo de polpação e recuperação, respectivamente, o que resulta em uma concentração residual juntamente

com a lignina, após sua extração (SOSA, 2007). No entanto, as pequenas porcentagens presentes, provavelmente não afetarão a reatividade da lignina. O baixo teor de cinzas também caracteriza o seu alto grau de pureza.

3.2 Propriedades dos adesivos

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios das propriedades dos adesivos em função dos tratamentos.

Tabela 3. Valores médios de viscosidade, pH, teor de sólidos e tempo de gelatinização dos adesivos

Tratamento	Teor de sólidos (%)	pH	Viscosidade (cP)	Tempo de gelatinização (s)	
				130°C	180°C
T0*	64,3 ± 3 a**	7,9 ± 0,3 a	390 ± 40 c	42,6 ± 2,4 a	106,5 ± 12,1 a
T5	63,3 ± 0,2 a	6,4 ± 0,2 b	407 ± 15 c	38,4 ± 1,8 ab	92,2 ± 9,5 b
T10	62,8 ± 0,6 a	6,1 ± 0,1 b	430 ± 26c	37,2 ± 1,2 b	90,9 ± 8,6 b
T20	61,9 ± 1,2 a	5,7 ± 0,1 c	600 ± 53 b	34,2 ± 2,4 bc	81,6 ± 10,3 bc
T30	62,9 ± 1,7 a	5,2 ± 0,1d	750 ± 36 a	31,8 ± 0,6 c	79,0 ± 6,4 c

Onde: * Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada coluna não diferem estatisticamente a 95% de probabilidade. ** Média ± desvio padrão.

A adição de lignina afetou significativamente as propriedades dos adesivos, exceto para teor de sólidos, com valores médios de 61,91 a 64,33%. Esse resultado era esperado, pois a quantidade de lignina kraft e água adicionada foi na proporção de 50:50 (m/m) com o propósito de manter o teor de sólido médio do adesivo comercial e não ter grandes efeitos sobre a viscosidade das formulações adesivas, pois elevados teores de sólidos prejudicam a aplicação do adesivo via aspersão, devido ao aumento da sua viscosidade, assim como também dificultam espalhamento e penetração dos adesivos na madeira (IWAKIRI, 2005).

Observa-se que a medida que se adiciona lignina à composição adesiva ocorre uma redução significativa do pH. Isso deve-se ao pH ácido (3,4) da lignina utilizada neste experimento. Todos os tratamentos diferiram entre si, a exceção da adição de 5 e 10% de lignina. Cabe salientar que o adesivo ureia-formaldeído polimeriza em condições ácidas, logo observa-se que a adição de lignina proporciona parcialmente tais condições, agindo também como um catalisador para desencadear as reações necessárias para polimerização do adesivo formulado, podendo ter como consequência uma redução no consumo do catalisador sulfato de amônia.

Segundo Iwakiri (2005), o pH do adesivo não deve ultrapassar a faixa de 2,5 a 11, pois pode resultar em degradação das fibras da madeira. Além disso, pH muito baixo pode provocar uma formação excessiva de espuma na mistura, prejudicando sensivelmente a aplicação do adesivo. Observa-se que todos os adesivos formulados ficaram com valores médios de pH dentro da faixa referenciada pelo autor.

A viscosidade é uma das propriedades mais importantes dos adesivos, sendo um fator limitante na definição de uso e aplicação. Observa-se que adições de lignina em até 10% não causaram mudanças significativas na viscosidade dos adesivos quando comparadas ao adesivo comercial (T0). Por outro lado, as viscosidades dos adesivos T20 e T30 foram significativamente superiores aos demais tratamentos. Ressalta-se que a viscosidade observada para o adesivo com 30% de lignina à sua composição limitou o seu espalhamento na superfície da madeira, o que pode ter afetado suas ações de mobilidade, gerando uma linha de cola espessa e de baixa resistência.

Isso está associado ao efeito da redução do pH, que potencializa o processo de polimerização. Em consonância com a redução do pH e aumento da viscosidade observou-se a redução gradual do tempo de gelatinização, tanto a 130°C quanto a 180°C, com o aumento da adição de lignina ao adesivo comercial de uréia-formaldeído. O tempo de gelatinização para o adesivo com adição de 30% de lignina kraft reduziu entre 25 e 26% quando comparado com o adesivo sem adição de lignina, na temperatura de 180 e 130°C, respectivamente.

Pizzi e Mittal (1994) também verificaram o aumento da velocidade de cura na reação entre a lignina e o adesivo de ureia-formaldeído. Isso é importante, pois menores tempos de gelatinização são almejados para reduzir o tempo de prensagem, tendo como consequência aumento da produtividade fabril e redução no consumo de energia. Salienta-se que o tempo de gelatinização não pode ser muito baixo para não ocorrer a pré-cura do adesivo.

De modo geral, observou-se que a adição da lignina kraft ocasionou a redução do pH dos adesivos formulados, passando de básico (T0) para ácido (T5, T10, T20 e T30) e, conseqüentemente, aumento da viscosidade e redução do tempo de polimerização dos adesivos. Isso evidenciou que a presença da lignina provavelmente, atuou, também, como um catalisador, pois durante a síntese, na etapa de condensação em meio ácido, ocorre a ligação entre os monômeros por ligações éter ou metilênicas que, em seguida, é interrompida, permitindo o aumento da vida útil do adesivo. No entanto, a presença de grupos metilol terminais possibilita a continuação lenta da reação de polimerização do adesivo quando armazenado. Por outro lado, a cura rápida do

adesivo se processa em condições ácidas, obtidas a partir da adição de um catalisador, comumente sais de amônia, que reagem com o formaldeído e acidificam o meio, e as ureias-metilol formadas copolimerizam por catálise ácida e produzem polímeros altamente ramificados quando curados e com alto peso molecular.

Na Tabela 4 estão os dados das análises de regressão, mostrando o efeito da adição de lignina nas propriedades dos adesivos, exceto para o teor de sólidos que não foi afetado pelos tratamentos.

Tabela 4. Parâmetros da análise de regressão para estimativa dos valores das propriedades dos adesivos lignina-ureia-formaldeído

Propriedades	b0	b1	b2	R ²	F	Erro padrão
pH	7,6630	-0,1859	0,0036	91,12	61,62*	0,31
Viscosidade (cP)	381,1834	-	0,2767	95,52	128,12*	33,51
Tempo de gelatinização 130°C (s)	104,6213	-1,8893	0,035	84,06	31,64*	4,60
Tempo de gelatinização 180°C (s)	41,2379	-0,3414	-	82,43	60,99*	1,82

Onde: * Significativo a 95% de probabilidade, pelo teste F.

Os coeficientes das equações foram significativos e as regressões apresentaram R² superiores a 82%. O modelo quadrático foi o que melhor explicou a alteração de pH e viscosidade dos adesivos e tempo de gelatinização à 130°C. Para o tempo de gelatinização a 180°C a relação foi linear.

Para confirmar o efeito da lignina sobre a velocidade de cura do adesivo ureia-formaldeído, determinou-se os tempos de trabalho dos adesivos testados, com e sem adição de catalisador. Observou-se que quanto maior a porcentagem de lignina adicionada, menores foram os tempos de trabalho (Tabela 5).

Tabela 5. Tempo de trabalho dos adesivos

Tratamento	Tempo de trabalho (horas)	
	Sem catalisador	Com catalisador
T0*	NA	1,2 a
T5	20,5 a	0,9 b
T10	13 b	0,8 bc
T20	8,9 c	0,7 c
T30	8 c	0,6 c

Onde: * Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada coluna não diferem estatisticamente a 95% de probabilidade. NA= não se aplica.

Observou-se que a adição de lignina diminuiu o tempo de trabalho do adesivo. Isso se deve especialmente ao caráter ácido da lignina (pH 3,36), atuando também como um catalisador no processo. Para os adesivos sem adição de catalisador, houve diferença significativa entre os tempos de trabalho, com redução de 39% do tempo entre as adições de 5 e 30% de lignina. Para os adesivos com adição de catalisador, o tempo de trabalho reduziu em 50% entre os tratamentos com 0 e 30% de adição de lignina. Com a adição de lignina, de 5% para mais, os tempos de trabalho foram inferiores à 1 h, o que pode limitar a quantidade de adesivo preparado na empresa ou vai exigir uma maior velocidade de produção da fábrica.

Vale ressaltar que o tempo de trabalho relaciona-se à viabilidade de se trabalhar com o adesivo antes de um aumento excessivo de sua viscosidade. No entanto, tempos de trabalho menores dificultam a mistura, aplicação e as funções de movimento e mobilidade do adesivo na madeira, o que pode ocasionar perda de resistência.

3.3 Propriedades das juntas de lâminas coladas

Na Tabela 6 são apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento em função dos tratamentos. A análise de variância indicou efeito significativo da interação entre a porcentagem de lignina e condição de umidade.

Tabela 6. Valores médios de resistência ao cisalhamento, nas condições seco e úmido, das juntas coladas de lâminas de *Eucalyptus* sp. em função dos tratamentos

Tratamento	Resistência ao cisalhamento (MPa)	
	Condição - seco	Condição - úmido
T0*	4,0 ± 0,4 Aa**	3,4 ± 0,4 Aab
T5	4,4 ± 0,7 Aa	4,0 ± 0,5 Aa
T10	3,6 ± 0,4 Aa	2,4 ± 0,4 Bb
T20	4,0 ± 0,5 Aa	2,5 ± 0,7 Bb
T30	3,6 ± 0,5 Aa	3,4 ± 0,8 Aab

Onde: * Médias seguidas pela mesma letra maiúscula ao longo de cada linha e minúscula ao longo de cada coluna não diferem entre si a 95% de probabilidade; ** Média ± desvio padrão.

Observa-se que a resistência ao cisalhamento, em condição seca, não foi afetada pela adição de lignina na composição dos adesivos, apresentando variação de resistência de 23,1% entre os tratamentos. A adição de lignina não causou alteração significativa da resistência das juntas coladas, o que é almejado, devido à possibilidade de substituição de parte da ureia-formaldeído pela lignina, sem afetar as propriedades adesivas e

interação do adesivo com a madeira, permitindo aplicação em ambientes com pouca umidade.

Na condição a úmido, observa-se que os adesivos contendo 0, 5 e 30% de lignina produziram juntas coladas mais resistentes que as demais formulações adesivas. Nesta condição a variação média entre os resultados passou a ser de 66,8%.

Entre as condições a seco e a úmido, observou-se redução de 32 a 38% de resistência ao cisalhamento para os tratamentos T10 e T20. Os dados apresentaram baixo coeficiente de variação, sendo de 15% para o ensaio a seco e 24% para o ensaio a úmido, indicando boa representatividade dos dados.

A resistência média ao cisalhamento da madeira sólida utilizada para a confecção das juntas de madeira coladas foi de 6,1 MPa, estando acima das resistências obtidas para as linhas de cola adesivas. De modo geral, os valores de resistência observados para as juntas coladas ficaram abaixo do observado por Boa et al. (2014), que testaram juntas de madeira coladas de *Eucalyptus* sp. utilizando adesivo ureia-formaldeído comercial. Segundo estes autores, a resistência média ao cisalhamento para as juntas de madeira coladas com granulometria de adesivo 200 g/m² foi de 8,36 MPa, estando próxima à resistência da própria madeira, que foi de 10,67 MPa. A madeira utilizada no estudo destes pesquisadores possuía densidade básica média de 0,50 à 0,65 g/cm³.

Esperava-se que a baixa densidade observada para a madeira usada neste estudo (0,40 g/cm³) contribuísse para a maior absorção de adesivo, devido à maior porosidade presente na madeira. No entanto, a baixa densidade da madeira, associada à baixa resistência da madeira, referente a madeiras de lenho juvenil, resultou nos baixos valores de resistência observados.

A porcentagem de falha da madeira não diferiu significativamente entre os tratamentos, com média de 33 % entre os tratamentos, com coeficiente de variação superior à 70%. Apesar de não ter verificado efeito significativo dos tratamentos, de modo geral, verificou-se que aqueles tratamentos que tiveram maiores valores médios de resistência também obtiveram os maiores percentuais de falha na madeira. A maior porcentagem de falhas na madeira é um indício de boa qualidade da adesão, pois demonstra que a coesão do adesivo e a resistência na interface adesivo-madeira são mais altas que a resistência da própria madeira. Já um baixo percentual de falha na madeira indica que a ruptura ocorreu com tensões menores que as suportadas pela madeira (ASTM, 2000).

De acordo com a norma ASTM D2559 e D5771, as juntas coladas devem apresentar pelo menos 75 e 60% de falha na madeira, considerando o uso estrutural e não estrutural, respectivamente (ASTM, 2000). O tratamento T5 foi o que apresentou porcentagem de falha mais próxima ao normatizado para o uso não estrutural (43,75% e 56,25%, para a condição a seco e a úmido, respectivamente), estando associada à resistência ao cisalhamento deste tratamento que apresentou, também, os maiores valores, para ambas as condições avaliadas.

3.4 Propriedades dos painéis MDP

Nas Tabelas 7 e 8 são apresentados os valores médios das propriedades físicas e mecânicas, respectivamente, dos painéis MDP em função dos tratamentos.

Tabela 7. Valores médios das propriedades físicas dos painéis MDP produzidos com diferentes adições de lignina ao adesivo lignina- ureia-formaldeído

Tratamento	Inchamento em espessura (%) - 2h	Inchamento em espessura (%) - 24h
T0*	14,6 ± 2,3 c**	18,5 ± 2,3 c
T5	15,4 ± 1,3 c	20,4 ± 2,0 c
T10	15,9 ± 2,1 c	20,8 ± 0,7 c
T20	19,8 ± 2,9 b	26,2 ± 2,5 b
T30	24,3 ± 2,6 a	32,4 ± 4,6 a
Norma ¹	< 6%	< 15%

Onde: * Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada coluna não diferem significativamente a 5% de probabilidade de erro; ** Média ± desvio padrão; ¹ Norma DIN 68m 761-1 (1961) (SANTANA e PASTORE, 1981).

Observa-se que entre as propriedades físicas apenas o inchamento após 2 h e 24 h de imersão foram afetados pelos tratamentos. O valor médio de densidade aparente entre os tratamentos foi de $0,59 \pm 0,04$ g/cm³ e estiveram dentro do limite estabelecido pela norma DIN 68m 761-1 (1961) (SANTANA e PASTORE, 1981) para painéis de média densidade (0,55-0,75 g/cm³). A umidade de equilíbrio higroscópico média entre os painéis foi de $11,0 \pm 0,3$ %. A absorção de água pelos painéis não foi afetada pelos tratamentos após 2h e 24h de imersão, no entanto, a absorção de água foi elevada estando acima do estabelecido pela norma, equivalente a 10 e 15%, respectivamente. A absorção média de água após 2 horas de imersão foi igual a $65,0 \pm 10,6$ % e após 24 horas foi de $97,5 \pm 10,0$ %.

De acordo com Hillig et al. (2002), a densidade do painel tem influência da densidade da madeira, da taxa de compactação aplicada na prensagem e do teor de

umidade das partículas. Em todos os tratamentos utilizou-se a mesma taxa de compactação e mesma quantidade de partículas, que contribuíram para a uniformidade dos resultados.

O inchamento em espessura dos painéis, após 2h e 24h foi acima do estabelecido pela norma, com valores máximos atingindo 24,3 e 32,4%, para 2h e 24h, respectivamente, ambos para os painéis produzidos com adesivo contendo 30% de lignina na sua formulação. Verifica-se que não houve diferenças significativas entre os tratamentos T0, T5 e T10, e entre os tratamentos T20 e T30, os quais diferiram dos demais apresentando os maiores inchamentos, provavelmente devido a uma pré-cura do adesivo, em função da redução do seu pH.

Salienta-se que os painéis produzidos neste trabalho não receberam parafina. Optou-se por não adicionar a parafina para verificar possíveis ganhos nas propriedades físicas dos painéis com a adição da lignina. Mesmo com a adição de lignina ao adesivo, a resistência à umidade não reduziu, de modo que os adesivos formulados de lignina-ureia-formaldeído não são recomendados para uso em ambiente externo, com alto teor de umidade.

Entre as propriedades mecânicas dos painéis verificou-se efeito significativo da adição de lignina somente para tração perpendicular, arrancamento de parafuso e dureza Janka, conforme apresentado na Tabela 8.

Tabela 8. Valores médios das propriedades mecânicas dos painéis MDP em função dos tratamentos

Tratamento	Tração perpendicular (MPa)	Arrancamento de parafuso (N)	Dureza Janka (MPa)
T0*	0,46 ± 0,08 a**	1043,8 ± 68,0 a	28,6 ± 6,9 a
T5	0,29 ± 0,06 b	826,0 ± 109,9 b	21,3 ± 4,3 b
T10	0,35 ± 0,10 ab	876,0 ± 97,1 ab	22,9 ± 3,5 ab
T20	0,29 ± 0,08 b	859,3 ± 122,6 b	23,4 ± 4,0 ab
T30	0,20 ± 0,04 b	782,8 ± 76,5 b	24,1 ± 4,1 ab
Norma ¹	> 0,40 MPa	> 900 N	> 22,7 MPa

Onde: * Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada coluna não diferem significativamente a 95% de probabilidade; ** Média ± desvio padrão; ¹ Norma ANSI/A1-208 (ANS, 1993).

Não foram observadas diferenças significativas no MOR e MOE decorrente dos tratamentos experimentais. O valor de MOR médio entre os tratamentos foi de 88,7 ± 1,3 MPa, enquanto que para o MOE a média foi de 3410 ± 553 MPa, estando acima do estabelecido na norma ANSI/A1-208 (ANS, 1993), com valores mínimos de 12,5 e 1900 MPa, respectivamente. Segundo Lehmann (1974), Wu (1999) e Hillig et al.

(2002), a densidade do painel, assim como a densidade da madeira, tem influência direta sobre as propriedades mecânicas, estando associado principalmente com o MOR e MOE dos painéis.

A maior resistência à tração perpendicular foi observada para os painéis produzidos com o adesivo testemunha, ou seja, sem adição de lignina, os quais tiveram valores acima do estabelecido pela norma ANSI/A1-208 (ANS, 1993). Os painéis produzidos com 10% de lignina adicionada ao adesivo ureia-formaldeído não diferiu significativamente das demais adições, os quais se apresentaram com valores abaixo do estabelecido pela norma. No entanto, o mesmo também não diferiu significativamente do tratamento testemunha.

Observa-se que apenas o tratamento com adesivo comercial sem adição de lignina teve um valor médio de resistência ao arrancamento de parafuso acima do especificado pela norma. Isso mostra que a adição de lignina pode ter interferido no grau de adesão entre as partículas, que está diretamente relacionada à essa resistência, pois, quanto menor for a resistência à ligação interna, menor será a força exigida para a retirada do parafuso (CARNEIRO, 2009).

Quanto à dureza Janka observa-se que os painéis apresentaram valores acima do estabelecido pela norma ANSI/A1-280 (ANS, 1993), exceto para aqueles produzidos com 5% de lignina. De modo geral, a adição de lignina reduziu a dureza dos painéis em relação à testemunha. Mas, observa-se, também, que a partir de 5% de adição de lignina os valores médios de dureza aumentaram apesar de não apresentarem diferenças significativas entre si.

Os resultados para os ensaios mecânicos não foram satisfatórios quanto à adição de lignina kraft ao adesivo comercial. Porém, o painel colado com o adesivo ureia-formaldeído comercial também apresentou baixos valores de resistência. Isso pode ser resultado de uma pré-cura dos adesivos ocorrida antes da prensagem do colchão, resultado das etapas de montagem do mesmo. Na aplicação dos adesivos às partículas, inicialmente foi aplicado adesivo nas partículas finas e, na sequência, nas partículas grossas, que compõem a parte interna do painel. Após esse período é que o painel foi montado e seguiu para a prensagem, sendo que o tempo de espera após aplicação do adesivo pode ter resultado numa pré-cura do adesivo e limitado a sua absorção pelas partículas, reduzindo, conseqüentemente a sua resistência mecânica. O ideal seria a aplicação simultânea do adesivo nas partículas grossas e finas, utilizando duas encoladeiras, o que contribuiria para a maior absorção dos adesivos pelas partículas e traria maiores resultados de resistência mecânica.

4. CONCLUSÕES

- Em relação às propriedades adesivas, a adição de lignina ao adesivo ureia-formaldeído teve efeito direto sobre o pH, viscosidade, tempo de gelatinização e tempo de trabalho. Maiores adições de lignina kraft elevaram a viscosidade e reduziram o pH, o tempo de gelatinização e o tempo de trabalho dos adesivos.
- Para as juntas coladas, a adição de lignina não ocasionou redução da resistência ao cisalhamento para o ensaio a seco. Para o ensaio a úmido, o mesmo foi observado para o adesivo testemunha e para os com adição de 5 e 30% de lignina kraft.
- Os maiores valores de resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira foram observados para o tratamento com 5% de adição de lignina kraft ao adesivo ureia-formaldeído.
- Nos painéis MDP a adição de lignina ao adesivo resultou no aumento da absorção de água e inchamento em espessura, após 2 horas e 24 horas de imersão em água.
- A adição de lignina ao adesivo não alterou o MOR e MOE dos painéis MDP, mas reduziu as resistências à tração superficial, arrancamento de parafuso e dureza Janka.
- Os adesivos testemunha e com adição de 10% de lignina kraft tiveram os melhores resultados para o conjunto dos ensaios mecânicos.
- Considerando o conjunto de todas as propriedades analisadas, recomenda-se a adição de 5% de lignina kraft ao adesivo ureia-formaldeído comercial.
- A lignina kraft apresentou baixa reatividade ao adesivo ureia-formaldeído comercial, sendo necessários estudos que melhorem a sua reatividade.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Sociedade de Investigações Florestais (SIF).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J.M.de; GOMIDE, J.O.; SILVA, D. de J. Dissolução dos constituintes da madeira de eucalipto ao longo dos processos kraft contínuo convencional e aditivado. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 24, n. 2, p. 215-222, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 14810-3**: Chapas de madeira aglomerada - métodos de ensaio. São Paulo: ABNT, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR ISO 12466-1**: Madeira Compensada – Qualidade de colagem. Parte 1: Métodos de ensaio. São Paulo: ABNT, 2006, 9p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 248**: Agregados – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2003, 6 p.

AMERICAN NATIONAL STANDARD – ANS. **ANSI/A 208.1.1993**: Mat-formed wood particleboard: specification. Gaithersburg: National Particleboards Association, 1993. 9p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM. **Annual book of ASTM standards**. Section 20. Volume 15.06 – Adhesives. West Conshohocken, 2000. 600 p.

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 loading. Annual book of ASTM standards: adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 1998. 600 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 1084-97**: Standard test methods for viscosity of adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 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 Internacional, 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 Internacional, 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 Internacional, 2015.

AXEGARD, P. **The kraft pulp mill as a biorefinery**, STFI-Packforsk AB, 2007.

BIANCHE, J. J. Interface madeira-adesivo e resistência de juntas coladas com diferentes **adesivos e gramatura**. 2014. 85 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

BOA, A. C.; GONÇALVES, F. G.; OLIVEIRA, J. T. S.; PAES, J. B.; ARANTES, M. D. C. Resíduos madeireiros de eucalipto colados com resina ureia formaldeído à temperatura ambiente. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 102, p. 279-288, 2014.

CARNEIRO, A. de C.O.; VITAL, B.R.; FREDERICO, P.G.U.; CARVALHO, A.M.M.L.; VIDAURRE, G.B. Propriedades de chapas de aglomerado fabricados com adesivo tânico de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*) e ureia-formaldeído. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 33, n. 3, p. 521-531, 2009.

CATETO, C. A.; BARREIRO, M. F.; RODRIGUES, A. E.; BELGACEM, M. N. Optimization study of lignin oxypropylation in view of the preparation of polyurethane rigid foams. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 5, p. 2583-2589, 2009.

DIAS, L.M.S. **Síntese e caracterização de adesivos de lignin kraft de eucalipto**. 2014. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

DU, X.; LI, J.; LINDSTROM, M. E. Modification of industrial softwood kraft lignina using Mannich reaction with and without phenolation pretreatment. **Industrial Crops and Products**, v. 54, p. 729-735, 2014.

FOELKEL, C. **Individualização das fibras da madeira de eucalipto para a produção de cellulose kraft**. 2009. Disponível em: <www.celso-foelkel.com.br> Acesso em 12 de julho de 2016.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION – FAO. **Forestry: Particle board**. 2015. Disponível em: <http://faostat3.fao.org/browse/F/*/E>. Acesso em 01 de fevereiro de 2016.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. H. **Lignins**. New York: Wiley Interscience, 1971, p. 241-266.

GOMIDE, J.L. **Tecnologia e química da produção de celulose**. Viçosa: Laboratório de Celulose e Papel, Universidade de Viçosa, 2006. 235 p.

HILLIG, E.; HASELEIN, C.R.; SANTINI, E.J. Propriedades mecânicas de chapas aglomeradas estruturais fabricadas com madeiras de pinus, eucalipto e acácia-negra. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 12, n. 1, p. 59-70, 2002.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **Relatório anual de 2015**. Brasília: IBÁ, 2016. 100 p.

JAKAB, E.; FAIX, O.; TILL, F.; SZÉ KELY, T. Thermogravimetry/mass spectrometry of various lignosulfonates as well as of a kraft and acetosolv lignin. **Holzforschung**, v. 45, n. 5, p. 355-360, 1991.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. FUPEF. 247p. Curitiba. 2005.

KHAN, M. A.; ASHRAF, S. M. Studies on thermal characterization of lignin substituted phenol formaldehyde resin as wood adhesives. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 89 , n. 3, p. 993–1000, 2007.

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**, n. 72, p. 1056-1062, 2015.

LEHMANN, W.F. Properties of structural particleboards. **Forest Products Journal**, v. 24, n. 1, p. 19-26, 1974.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266-1290, 2014.

LIU, Z.; ZHANG, Y.; WANG, X.; RODRIGUE, D. Reinforcement of lignin-based phenol-formaldehyde adhesive with nano-crystalline cellulose (NCC): curing behavior and bonding property of plywood. **Materials Sciences and Application**, v. 6, p 567-575, 2015.

LUONG, N. D.; BINH, N. T. T.; DUONG, L. D.; KIM, D. O.; KIM, D.; LEE, S. H.; KIM, B. J.; LEE, Y. S.; NAM, J. An eco-friendly and efficient route of lignin extraction from black liquor and a lignin-based copolyester synthesis. **Polymer Bulletin**, v. 68, n. 3, p. 879-890, 2012.

MARTON, J.; MARTON, T.; FALKCHAG, S. I.; ADLER, E. Alkali-catalyzed reactions of formaldehyde with lignins. In: MARTON, J., Ed. **Advances in Chemistry**. Washington: American Chemical Society, 1996. Series 59, p125-144.

MATSUSHITA, Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. **Journal of Wood Science**, v. 61, p. 230-250, 2015.

NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L.; AQUINO, F. J. T.; VELOSO, D. P. Ozonólise das ligninas organosolve e kraft eucalipto. Parte 2: cinética nos meios ácido e básico. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 578-583, 1998.

NIMZ, H. H. **Wood Adhesives Chemistry and Technology**. In: Pizzi, A. (ed.), New York: Marcel Dekker, 1983.

ÖHMAN, F.; WALLMO, H.; THELIANDER, H. Precipitation and filtration of lignin from black liquor of different origin. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 22, n. 2, p. 188-193, 2007.

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

SANTANA, M. A. E.; PASTORE J. F. Adesivo de tanino-formaldeído para aglomerados. **Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, Série Técnica**, Brasília, n. 2, 1981.

SERRANO, L.; TOLEDANO, A.; GARCÍA, A.; LABIDI, J. In: PATERSON, R.J. **Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy**, Nova Science Publishers, Hauppauge, NY, 2012, pp. 139–182.

SILVA, F. A. **Alternativa para redução do consumo de combustível fóssil em fábrica de celulose kraft de eucalipto**. 2010. 38 f. Dissertação (Magister Scientiae), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

SOSA, I.R.H. **Sistemas multiagentes para controle inteligente da caldeira de recuperação**. 2007. 177 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **Determination of sodium, calcium, copper, iron, and manganese in pulp and paper by atomic absorption spectroscopy**: T 266 om-94. Atlanta, 1998/1999.

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.

THELIANDER, H. **Withdrawing lignin from black liquor by precipitation, filtration and washing**. In: Nordic Wood Biorefinery Conference, Stockholm, Sweden, pp. 36-42, 2008.

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

WU, Q. In-plane dimensional stability of oriented strand panel: effect of processing variables. **Wood and Fiber Science**, Madison, v. 31, n. 1, p. 28-40, 1999.

XU, C.; CHENG, S.; YUAN, Z.; LEITCH, M.; ANDERSON, M. Production of bio-phenols and bio-based phenolic resins from lignin and lignocellulosic biomass. 2012. p. 183-210. In: PATERSON, R.J. **Lignin: Properties and Applications in Biotechnology and Bioenergy**. Nova Science Publishers, Hauppauge, NY, 2012, 558 p.

ZHU, W.; THELIANDER, H. Precipitation of lignin from softwood black liquor: An investigation of the equilibrium and molecular properties of lignin. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 1696-1714, 2015.

CAPÍTULO 2

EFEITO DA RAZÃO MOLAR E TEMPO DE REAÇÃO SOBRE A SÍNTESE DO ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a resistência de juntas de madeira coladas com adesivos ureia-formaldeído sintetizados com diferentes razões molares e tempos de reação na etapa de condensação. Para as sínteses foram utilizadas razões molares finais de formaldeído:ureia de 1,48:1,0 e 1,26:1,0 e tempos de reação de 10 e 20 minutos na etapa de condensação, mantendo-se as mesmas condições nas demais etapas de síntese. Os adesivos sintetizados tiveram suas propriedades analisadas e comparadas com o adesivo ureia-formaldeído comercial. As propriedades adesivas variaram entre 7,8 e 9,1 para o pH, de 48,0 a 64,3% para o teor de sólidos, de 46 a 390 cP para a viscosidade e de 43 a 133 s para o tempo de gelatinização. A resistência ao cisalhamento variou de 2,8 a 4,2 MPa, com falha na madeira entre 13,7 e 64%. Conclui-se que o adesivo sintetizado com razão molar de 1,26:1,0 e 20 minutos de reação na etapa de condensação apresentou as melhores propriedades adesivas e resistência ao cisalhamento comparável ao adesivo comercial.

Palavras-chave: adesivo termofixo; juntas coladas; produção de adesivo.

ABSTRACT

The goal of this study was to evaluate the resistance of wood joints bonded with adhesives urea formaldehyde synthesized with different molar ratios and reaction times in the condensation step. For the syntheses were used final molar ratios of formaldehyde:urea of 1.48:1,0 and 1.26:1,0 and reaction times of 10 and 20 minutes in the condensation step, maintaining the same conditions in all other synthesis steps. The synthesized adhesives had its properties analyzed and compared with a commercial urea formaldehyde adhesive. The adhesive properties ranged from 7.8 to 9.1 for pH, from 48.0 to 64.3% for the solids content, 46 to 390 cP for viscosity and from 43 to 133 seconds for the gel time. The shear strength ranged from 2.8 to 4.2 MPa, with wood failure being between 13.7 and 64%. It was concluded that the 1.26:1.0 molar ratio synthesized adhesive and 20 minutes in the condensation reaction step had the best adhesive properties and shear strength comparable to the commercial adhesive.

Keywords: thermosetting adhesive; bonded joints; adhesive production.

1. INTRODUÇÃO

O adesivo ureia-formaldeído (UF) é uma amino resina, produto da condensação polimérica da reação química do formaldeído com ureia, sendo um dos mais

importantes adesivos da indústria de painéis de madeira (PARK e JEONG, 2011), com aplicações especialmente na colagem de painéis de fibras de média densidade (MDF), painéis de partículas de média densidade (MDP). Estes que consomem 68% da produção de adesivo ureia-formaldeído do mundo. Além deles, a fabricação de compensados industriais para uso não estrutural consome 23% (SRI CONSULTING, 2007; BORAN et al., 2011).

Em comparação com outros adesivos sintéticos, a ureia-formaldeído possui vantagens que incluem o baixo custo, facilidade de uso sob uma ampla variedade de condições de cura. Requer baixas temperaturas de cura, possui solubilidade em água, resistência à microorganismos e à abrasão e, polimeriza em uma ampla variedade de temperaturas, além de ser incolor após polimerizado (BORAN et al., 2011). No entanto, a resistência limitada à água e emissão de formaldeído são fatores que podem limitar o seu uso, requerendo novos estudos que melhorem suas propriedades (YE et al., 2013). Estes estudos podem incluir a adição de diferentes tipos de catalisadores, aditivos, melamina, assim como o controle dos processos envolvidos na síntese adesiva, como o pH, tempo e temperatura da reação, razão molar formaldeído: ureia (F:U), entre outros.

A reação entre a ureia e o formaldeído é complexa e dividida em três etapas. A combinação entre estes compostos químicos resultam em um polímero de cadeia ramificada, assim como uma rede tridimensional, no adesivo polimerizado. Na primeira ocorre a metilação ou hidróximetilação alcalina da ureia, com a adição de até três moléculas (quatro em teoria, pois não se consegue obter tetrametiluréias isoladas) de formaldeído a uma molécula de ureia, obtendo as mono, di e trimetiluréias (ou hidroximetiluréias) (Figura 1). Ligações secundárias de metileno-éter também podem ocorrer nesta etapa. A razão molar F:U inicial usada é em torno de 2,0:1,0 à 2,2:1,0. A metilação é conduzida em um curto espaço de tempo, entre 10 à 50 minutos, com temperatura entre 90 e 95°C e pH levemente alcalino (PIZZI e MITTAL, 1994).

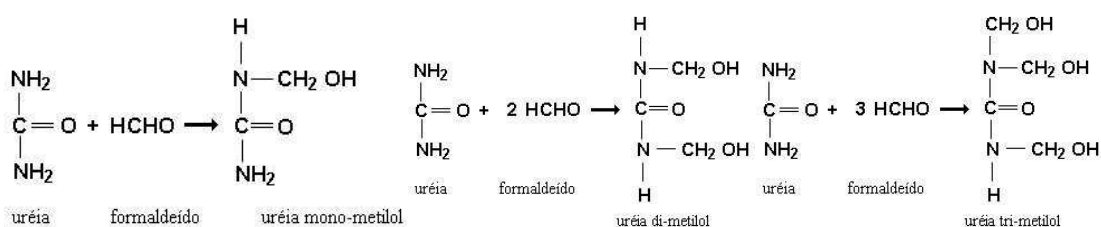


Figura 1. Reações na etapa de metilação da síntese do adesivo de ureia-formaldeído (Fonte: PIZZI e MITTAL, 1994).

Após esse período, o pH da solução é reduzido a um valor inferior à 5,5, podendo chegar à 2,0 em algumas sínteses, dando início à segunda etapa, de condensação em meio ácido. Nestas condições ocorre a formação de pontes de metileno-éter (-CH₂-O-CH₂-) entre as metiloluréias. Em seguida, estas pontes éter sofrem rearranjo formando pontes metilênicas (-CH₂-), liberando moléculas de formaldeído livres na solução. As metiloluréias, ureia livre e formaldeído livre reagem formando moléculas lineares ou parcialmente ramificadas, com médio a alto peso molecular, tendo água como um sub-produto e formaldeído livre. Nesta etapa ocorre o aumento da viscosidade e quando atinge um valor desejado a reação é interrompida, caso contrário formaria o polímero em sua forma sólida e rígida (Figura 2) (PIZZI e MITTAL, 1994).

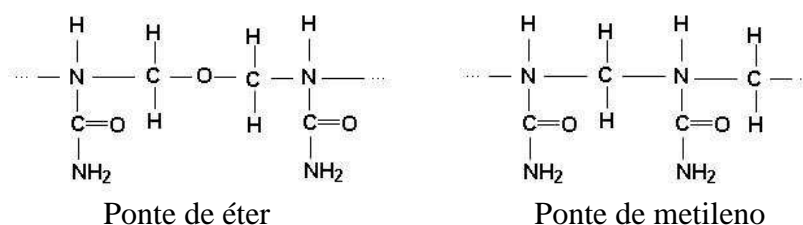


Figura 2. Reações na etapa de condensação da síntese do adesivo de ureia-formaldeído. (Fonte: PIZZI e MITTAL, 1994).

Para manter a viscosidade desejada, inicia-se a terceira etapa. O pH é novamente ajustado para levemente alcalino, e acrescenta-se uma nova porção de ureia, que reage com o formaldeído livre produzindo mais metiloluréias. Com isso, a razão molar F:U final do adesivo fica entre 1,1: 1 até 1,7:1, com aproximadamente 0,3% de formaldeído livre. Com a nova adição de ureia ocorre uma redução significativa da viscosidade, conferindo também maior estabilidade para o seu armazenamento, no entanto, eleva o tempo necessário para a polimerização do adesivo. A última adição de ureia não é realizada em algumas sínteses, no entanto, o adesivo produzido possui menor vida útil. O excesso de água é eliminado pela destilação à vácuo até uma concentração de sólidos de resina de 64-65% (Figura 3) (PIZZI e MITTAL, 1994).

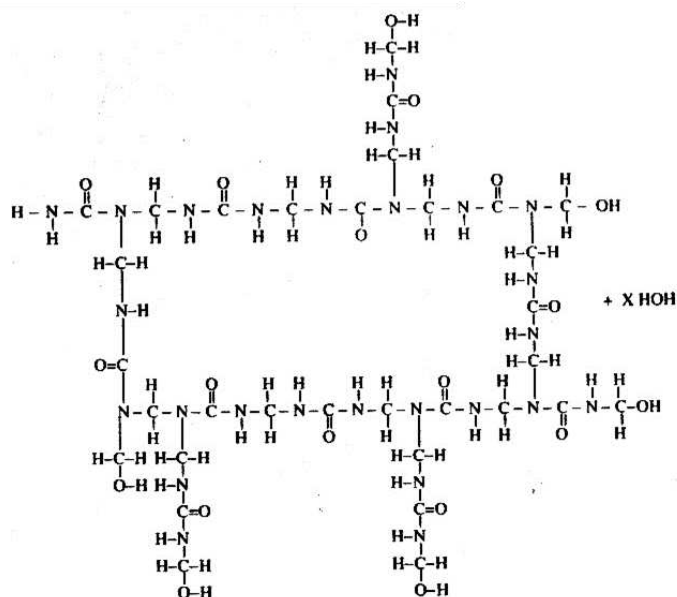


Figura 3. Adesivo de ureia-formaldeído polimerizado (Fonte: PIZZI e MITTAL, 1994).

Ao longo do processo de síntese do adesivo, diferentes condições de reação e modo de preparo podem ser aplicados fornecendo uma variedade de adesivos ureia-formaldeído. Os principais parâmetros que podem ser controlados durante a síntese do adesivo são: o grau de pureza do formaldeído e da ureia; a razão molar F:U; e controle das variáveis do processo de síntese, tais como pH, temperatura, tipo e quantidade de catalisador ácido e alcalino, sequência de adições das porções dos materiais e duração de cada etapa (PARK et al., 2003; FERRA, 2010).

A viscosidade, solubilidade em água, retenção de água e velocidade de polimerização do adesivo variam em função do peso molecular do adesivo, que é influenciado pelo controle dos parâmetros de síntese. Isso mostra o grau de dificuldade de sintetizar um adesivo ureia-formaldeído que apresente estabilidade e boas propriedades adesivas. Isto ocorre em função da dificuldade em controlar as reações individualmente e obter a produção esperada ou pela complexidade de identificar os produtos intermediários da reação de síntese do adesivo ureia-formaldeído, como derivados cíclicos e estruturas ramificadas: uronas, triazonas, monometiloluronas e dimetiloluronas (PIZZI E MITTAL, 1994; FERRA et al., 2010; DENG et al., 2014).

Entre as variáveis do processo, o controle sobre a emissão de formaldeído livre que ocorre em peças coladas presente no adesivo ureia-formaldeído se tornou um dos aspectos mais importantes da pesquisa de adesivos de ureia-formaldeído, devido aos riscos que a emissão representa à saúde (BORAM et al., 2011; PARK e JEONG, 2011). Nesse sentido, Boran et al. (2011) indicaram que um dos métodos mais efetivos para

reduzir a emissão de formaldeído do adesivo ureia-formaldeído é mudar a razão molar F:U.

Kim (1999) observou que adesivos de ureia-formaldeído sintetizados com razão molar F:U final de 1,15:1,0 e 0,75:1,0 tiveram menor emissão de formaldeído em relação ao sintetizado com razão molar final de 2,10:1,0. Verificou-se também que a baixa razão molar reduziu a resistência à água quando comparado com um adesivo de maior razão molar. Park e Jeong (2011) observaram que adesivos de ureia-formaldeído sintetizados com razões molares de 1,0:1,0 e 1,2:1,0 tiveram maior estabilidade hidrolítica que os sintetizados com razões molares de 1,4:1,0 e 1,6:1,0. No entanto, estes proporcionaram maior resistência mecânica, como resistência de ligação interna e módulo de ruptura aos painéis de partículas colados com tais adesivos.

As sínteses de ureia-formaldeído realizadas industrialmente possuem sigilo quanto a descrição da síntese, limitando muitas vezes as pesquisas para a melhoria do desempenho dos adesivos. Estudos devem ser realizados para avaliar a qualidade das sínteses adesivas e definir procedimentos e controle das etapas de síntese que resultem em adesivos com elevada qualidade.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi de avaliar as propriedades de adesivos de ureia-formaldeído formulados com diferentes razões molares F:U e tempos de reação na etapa de condensação, bem como obter a resistência mecânica de juntas de madeira coladas com as diferentes formulações adesivas, visando obter um adesivo com boas propriedades adesivas e de baixo custo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Síntese dos adesivos ureia-formaldeído

Foram utilizados formaldeído (peso molecular= 30,03 g/mol) diluído a 37%, ureia em pó (peso molecular= 60,06 g/mol), hidróxido de sódio (NaOH) diluído à 20% e ácido fórmico diluído 30%. A síntese se baseou nos trabalhos apresentados por Pizzi e Mittal (1994), No e Kim (2004), Park e Jeong (2011) e Ye et al. (2013).

A síntese seguiu as etapas descritas a seguir, alterando-se a razão molar e os tempos de reação na etapa de condensação. A determinação da razão molar entre os elementos considerou a relação entre o peso molecular de cada elemento e a quantidade adicionada, em massa de cada um.

Para a síntese dos adesivos, considerou-se duas razões molares iniciais F:U, de 2,46:1 e 2,09:1, para obter razões molares finais de 1,48:1 e 1,26:1, respectivamente, adicionando-se 200 ou 170 g de formaldeído, respectivamente, com 60 g de ureia em um balão bitubulado de fundo chato de 500 mL. Essa mistura foi levada a uma placa aquecedora, com agitação mecânica constante, em capela de fluxo laminar, equipado com um condensador e termômetro. Aqueceu-se a solução até atingir temperatura de 90°C. Neste momento ajustou-se o pH da solução para 9,0, utilizando NaOH, mantendo-se o aquecimento a 90°C por 45 minutos.

Transcorrido esse tempo, o pH da solução foi ajustado para 5,0, com aplicação de ácido fórmico. A reação continuou sob temperatura de 90°C por mais 15 minutos. Na sequência, 30 g de ureia foram adicionadas à solução e manteve-se a temperatura à 90°C, por 10 ou 20 minutos, dependendo do tratamento. Depois, o pH da mistura foi ajustado para 8,0 aproximadamente, com adição de NaOH e acrescentou-se mais 10 g de ureia à solução. Nesta etapa de síntese, a temperatura foi reduzida para 70°C e a reação mantida por 45 minutos. Após a síntese, o adesivo obtido foi resfriado até a temperatura ambiente. A adição total de ureia nas sínteses foi de 100 g, enquanto que a adição de formaldeído foi de 200 ou 170 g, o que resultou nas razões molares finais do experimento de 1,48:1 e 1,26:1, respectivamente. Ao final da síntese, não houve a remoção do excesso de água presente na solução, comumente realizado na síntese de adesivos comerciais e que elevaria a concentração de sólidos do adesivo.

Na Tabela 1 são descritos os tratamentos utilizados para a síntese dos adesivos ureia-formaldeído, juntamente com o adesivo testemunha (T0), referente a um adesivo de ureia-formaldeído comercial que foi doado por uma empresa fabricante de adesivos, e na Figura 4, está a imagem dos adesivos de ureia-formaldeído comercial e sintetizados.

Tabela 1. Descrição das sínteses de adesivo ureia-formaldeído

Tratamento	Tempo de condensação (min)	Razão molar final F:U
T0 (ureia-formaldeído comercial)	-	1,40:1
T1	10	1,48:1
T2	10	1,26:1
T3	20	1,26:1
T4	20	1,48:1

Onde: F:U= formaldeído:ureia.

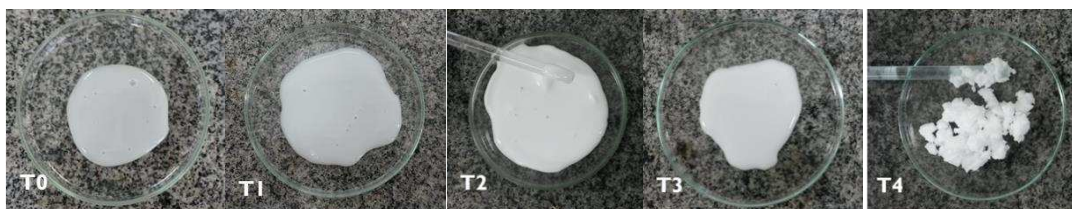


Figura 4. Adesivos de ureia-formaldeído comercial (T0) e as sínteses de ureia-formaldeído (T1, T2, T3 e T4).

2.2 Propriedades dos adesivos

A determinação do pH foi feita em pHmetro digital, a temperatura de 25°C, calibrado em pH 4 e 7, utilizando-se soluções tampão padronizadas. Utilizou-se aproximadamente 200 mL dos adesivos em três repetições, segundo a norma E70-07 (ASTM, 2015).

O teor de sólidos foi obtido de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 1490-01 (2013), sem a adição de água destilada ao adesivo para realizar as pesagens.

A viscosidade dos adesivos foi determinada segundo a norma americana ASTM D 1084-97 – método B (1998). Utilizou-se um viscosímetro de Brookfield-LV (cp), com haste (spindler) número 3, velocidade de 12 rpm e fator de conversão de 100, em amostras de aproximadamente 250 mL.

O tempo de gelatinização foi obtido com amostras de 1 g dos adesivos, que foram colocados em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro, em cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro. O conjunto tubo-bastão foi mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 130°C, cronometrando-se o tempo gasto para a polimerização do adesivo, momento em que o bastão se desprende do adesivo, conforme a norma D 2471-99 (ASTM, 1999). Ressalta-se que para a determinação do tempo de gelatinização acrescentou-se 2% do catalisador sulfato de amônia a 20% em relação ao teor de sólidos do adesivo.

2.3 Produção e propriedades das juntas de lâminas coladas

Para a determinação da resistência ao cisalhamento da linha de cola e porcentagem de falha na madeira, lâminas de madeira de *Eucalyptus* sp., com 7 anos de idade, oriunda da última tora retirada das árvores, próxima à copa, com densidade básica média de 0,40 g/cm³ e resistência média ao cisalhamento de 6,1 MPa, medindo 0,6 x 10,0 x 40,0 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, foram

coladas empregando-se uma gramatura de 200 g/m² de adesivo com 2,0% de catalisador de sulfato de amônia, solução a 20%, em relação ao seu teor de sólidos. O teor de umidade das lâminas foi de aproximadamente 8%, em base seca. O pH da madeira foi de 4,7.

Após a aplicação do adesivo, em face dupla, as lâminas foram pré-prensadas a frio por seis minutos e, em seguida realizou-se a prensagem em prensa hidráulica à 130°C a pressão de 12 kgf/cm², durante 8 minutos. Depois da prensagem, as lâminas foram acondicionadas em uma câmara de climatização a 20 ± 2°C de temperatura e 65 ± 3% de umidade relativa até atingir massa constante. Em seguida, os corpos de prova foram confeccionados com as dimensões de 0,32 x 2,54 x 8,26 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, para determinação da resistência ao cisalhamento a seco e porcentagem de falha na madeira, de acordo com a norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 1998).

2.4 Delineamento experimental

Os adesivos sintetizados tiveram suas propriedades comparadas entre si e com as de um adesivo ureia-formaldeído comercial, doado por uma empresa produtora de adesivos. O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, com quatro tratamentos e três repetições para a caracterização dos adesivos e seis repetições para a resistência ao cisalhamento.

Para a análise estatística utilizou-se o *software* Statistica 7.0. Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normalidade, e Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias. Em seguida foi realizada a análise de variância (ANOVA) e quando verificadas diferenças significativas, aplicou o teste Tukey, ao nível de 95% de probabilidade, para comparação entre as médias.

O coeficiente de correlação de Pearson (*r*) foi empregado para determinar o grau de correlação entre as variáveis dependentes (pH, teor de sólidos, viscosidade e tempo de gelatinização) com as variáveis independentes (razão molar e tempo de reação da etapa de condensação). Quando as correlações foram significativas os efeitos foram analisados com auxílio da análise de regressão. A seleção dos modelos se baseou no coeficiente de determinação (*R*²) e na significância dos coeficientes da equação pelo teste *F* (5% de probabilidade de erro).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades dos adesivos

A análise de variância indicou efeito significativo dos tratamentos nas propriedades dos adesivos. Os valores médios de pH, teor de sólidos, viscosidade e tempo de gelatinização dos adesivos estão dispostos na Tabela 2. Salienta-se que o adesivo sintetizado com 20 minutos na etapa de condensação e razão molar F:U de 1,48:1 (T4) solidificou após a síntese, inviabilizando a sua caracterização.

Tabela 2. Caracterização dos adesivos sintetizados e ureia-formaldeído comercial

Tratamentos	pH	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (cP)	Tempo de gelatinização (s)
T0*	7,9 ± 0,27 bc**	64,3 ± 0,4 a	390 ± 20 a	43 ± 2,4 c
T1	7,8 ± 0,1 c	48,0 ± 0,3 c	100 ± 5 c	133 ± 1,3 a
T2	9,1 ± 0,1 a	50,7 ± 0,2 b	46 ± 6 d	61 ± 3,2 b
T3	8,5 ± 0,3 b	50,2 ± 0,5 b	250 ± 10 b	66 ± 5,8 b
T4	ND	ND	ND	ND

Onde: * Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade de erro. ND= não disponível. ** Média ± desvio padrão.

A amplitude do pH entre os adesivos foi de 17 %. O ajuste do pH é efetuado na última etapa da síntese, estipulado para estar entre 7,8 e 8,5, sendo este o padrão para os adesivos de ureia-formaldeído. Observa-se que apenas o adesivo T2 ficou com um pH acima deste padrão, diferindo significativamente dos demais. A variação no pH pode interferir na velocidade de polimerização do adesivo e na quantidade de catalisador adicionado.

Na etapa final de síntese do adesivo, a maior estabilidade é obtida pelo ajuste do pH para valores alcalinos, reduzindo as reações de polimerização que ocorrem em meio ácido. Contudo, pH acima de 11 pode resultar na degradação das fibras da madeira. O pH da madeira usada no estudo foi de 4,7, o que pode, também, ter influenciado na velocidade de polimerização do adesivo. De acordo com Bianche (2014), na colagem de madeiras é importante considerar a influência do pH tanto da madeira como do adesivo, pois a polimerização da maioria dos adesivos para madeira acontece por meio de uma reação físico-química, muitas vezes influenciada pelo pH.

Segundo Pizzi e Mittal (1994), o teor de sólidos médio de um adesivo ureia-formaldeído convencional está entre 60 e 65%. O teor de sólidos de todas as sínteses

adesivas ficaram abaixo do observado para o adesivo comercial em virtude de não haver a remoção do excesso de água das sínteses adesivas ao final da etapa das sínteses, como ocorre com a síntese do adesivo comercial, fazendo com que o teor de sólidos atinja os valores em torno de 65%. Como consequência, o baixo teor de sólidos afetou as demais propriedades adesivas, especialmente causando o aumento do tempo de gelatinização. Entre as sínteses adesivas, o menor teor de sólidos foi observado para o adesivo T1, diferindo significativamente dos demais. Não houve diferença significativa entre T2 e T3, por possuírem a mesma razão molar (1,26:1). Salienta-se que a razão molar final F:U deste adesivo foi de 1,48:1, e observou-se após a síntese que o adesivo não formou solução verdadeira (formação de fase), evidenciada pelo elevado tempo de gelatinização e baixo teor de sólidos.

Um dos fatores que pode ter contribuído para isso foi o menor tempo de reação na etapa de condensação, pois, de acordo com Ferra (2010), durante a etapa de condensação ocorre a agregação molecular e aglomeração das partículas, aumentando o grau de condensação e, conseqüentemente, o teor de sólidos e a viscosidade. Logo, intensidade de reação entre os grupos hidróximetilados e menor é o número de ligações formadas. Cabe salientar que um baixo teor de sólidos pode comprometer a adesão entre a madeira e o adesivo, visto que é ele que formará a linha de cola (BIANCHE, 2014). Park e Jeong (2011) observaram que o teor de sólidos de adesivos aumentou com a redução da razão molar F:U, sendo ajustada pela quantidade da segunda carga de ureia adicionada, na etapa de condensação, ou seja, maiores adições de ureia em relação ao formaldeído tendem a elevar o teor de sólidos.

Aliada ao teor de sólidos, a viscosidade é uma propriedade importante, pois afeta as funções de movimento e mobilidade do adesivo atuando diretamente na qualidade da linha de cola (PIZZI, 1983). Adesivos com baixa viscosidade resultam no melhor espalhamento sobre a superfície da madeira, no entanto em casos extremos poderá resultar em linha de cola “faminta”. Em contrapartida, adesivos com elevada viscosidade não penetram adequadamente na estrutura da madeira, originando linha de cola espessa (PIZZI e MITTAL, 1994; BIANCHE, 2014).

Observa-se neste estudo, variação significativa da viscosidade entre todos os tratamentos. De modo geral, o aumento do tempo de reação na etapa de condensação proporcionou um aumento considerável da viscosidade dos adesivos. Entre as sínteses adesivas, a maior viscosidade de T3 pode ser explicada pelo maior tempo de reação na fase de condensação em meio ácido, que favorece a formação de maior número de ligações de metileno e metileno-éter entre as unidades de ureia, resultando em

moléculas polimerizadas de adesivo ureia-formaldeído. Silva (2008) encontrou para síntese do adesivo ureia-formaldeído uma viscosidade entre 160 e 200 cP, corroborando com os resultados obtidos para o tratamento T3. A menor viscosidade observada para o adesivo T2 pode estar associado ao menor tempo de reação aplicado para este adesivo, associado à menor razão molar F:U, resultando em menor reticulação cruzada entre as moléculas. Os adesivos T2 e T3 possuem a mesma razão molar, porém tempos de reação diferentes. Estes resultados corroboram com Silva (2008) que ao sintetizar diferentes adesivos ureia-formaldeído verificou a maior viscosidade dos mesmos quando a etapa de condensação foi mais longa, resultando em maior reticulação cruzada entre as suas moléculas.

A determinação do tempo de gelatinização é uma importante característica dos adesivos, pois está relacionada com a sua reatividade, que por sua vez, influenciará no tempo de prensagem e, conseqüentemente, a produtividade da fábrica. Observa-se que o tempo de gelatinização dos adesivos foi inversamente proporcional ao teor de sólidos, indicando que quanto maior o teor de sólidos, maior a ligação entre as moléculas e menor o tempo necessário para que ocorra a polimerização final dos adesivos (FERRA, 2010). O maior tempo de gelatinização foi observado para a síntese adesiva T1, sendo 211% superior ao tempo observado para o adesivo comercial, diferindo significativamente das demais. O menor tempo de gelatinização entre as sínteses adesivas foi observado para T2, que não diferiu significativamente de T3, sendo 44 % superior ao tempo de gelatinização do adesivo comercial.

Na Tabela 3 está a correlação (r) entre as variáveis pH, teor de sólidos, viscosidade e tempo de gelatinização com o tempo de reação da etapa de condensação e a razão molar F:U.

Tabela 3. Correlação entre as propriedades dos adesivos e as variáveis controladas na síntese dos adesivos ureia-formaldeído

Parâmetros	Tempo de reação (min)	Razão molar	pH	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (cP)	Tempo de gelatinização (s)
Tempo de reação (min)	1,0**	-1,0	0,0	0,1	0,8*	-0,2
Razão molar	-	1,0	0,0	-0,1	-0,8*	0,2
pH	-	-	1,0	0,9*	-0,5	-0,8*
Teor de sólidos (%)	-	-	-	1,0	-0,4	-0,8*
Viscosidade (cP)	-	-	-	-	1,0	0,3
Tempo de gelatinização (min)	-	-	-	-	-	1,0

Onde: * correlação significativa ao nível de 5% de probabilidade de erro. ** Coeficiente de correlação de Pearson – r.

Observa-se que o teor de sólidos apresentou correlação positiva e significativa com o pH; a viscosidade apresentou correlação significativa com o tempo de reação e a razão molar, sendo diretamente proporcional ao tempo de reação e inversamente proporcional à razão molar; e o tempo de gelatinização foi inversamente proporcional ao pH e teor de sólidos.

Na Figura 5 são apresentadas as equações, os valores observados e estimados da viscosidade, tempo de gelatinização e pH.

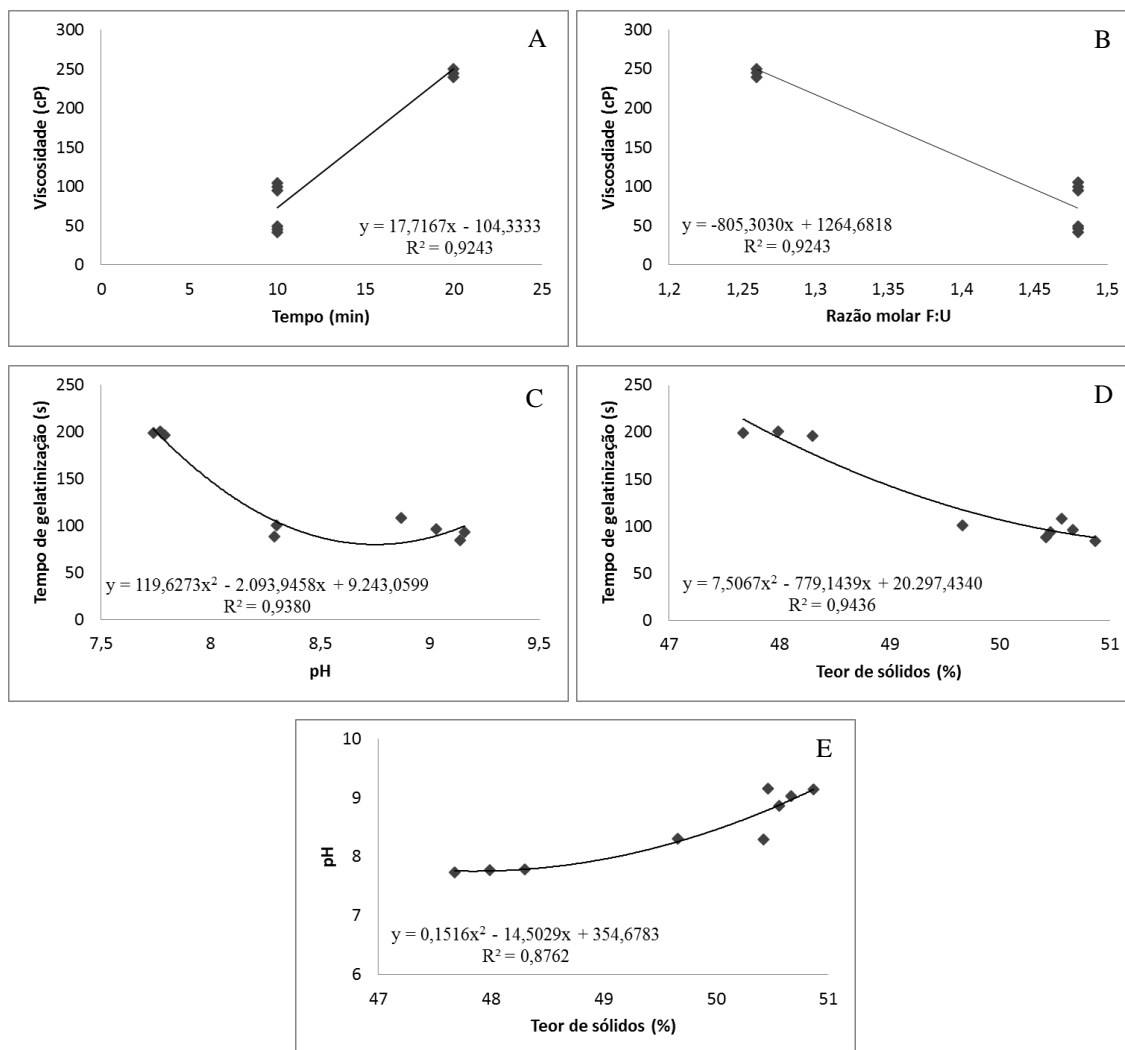


Figura 5. Valores médios observados e estimados pelas equações que melhor explicaram as correlações existentes entre as variáveis dependentes e independentes.

O modelo linear foi o que melhor se adequou ao comportamento das variáveis viscosidade em função do tempo e da razão molar. O modelo quadrático foi o mais indicado para expressar o comportamento do tempo de gelatinização em função do pH e do teor de sólidos, e do pH em função do teor de sólidos. Todas as equações foram significativas, com R^2 superior a 87%.

Quanto maior o tempo na etapa de condensação ácida e menor razão molar, maior foi a viscosidade dos adesivos (Figura 1-A e 1-B), visto que maiores razões molares requerem mais tempo na etapa de condensação para aumentar a viscosidade dos adesivos.

O tempo de gelatinização reduziu com o aumento do pH e do teor de sólidos (Figura 1-C e 1-D). Assim como a discussão da Tabela 2, o maior teor de sólido pode estar associado ao maior grau de polimerização do adesivo, conferindo menor tempo para que ocorra a polimerização do mesmo. No entanto, deve-se avaliar o que elevou o teor de sólidos, uma vez que maiores teores de sólidos podem ocorrer devido à maior

quantidade de carga presente no adesivo, que são inertes e não irão afetar o tempo para a polimerização do adesivo. Observa-se que o teor de sólidos apresentou correlação positiva com o pH (Figura 1-E), que por sua vez influenciou no tempo de gelatinização.

3.2 Propriedades das juntas de lâminas coladas

A análise de variância indicou efeito significativo dos tratamentos. Na Tabela 4 estão dispostos os valores médios de resistência na linha de cola e falha na madeira. Salienta-se que o adesivo sintetizado com 20 minutos na etapa de condensação e razão molar F:U de 1,48:1 (T4) solidificou após a síntese, inviabilizando a sua aplicação nas juntas de lâminas coladas.

Tabela 4. Valores médios de resistência ao cisalhamento na linha de cola e percentual de falha na madeira

Tratamentos	Resistência ao cisalhamento (MPa)	Falha na madeira (%)
T0*	3,8 ± 0,6 a**	44,42 ± 31,29 a
T1	2,8 ± 0,6 b	13,70 ± 27,33 b
T2	4,2 ± 0,7 a	64,00 ± 32,51 a
T3	4,0 ± 0,4 a	51,73 ± 24,29 a
T4	ND	ND

Onde: * Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de probabilidade de erro. ND= não disponível. ** Média ± desvio padrão.

De modo geral, os valores de resistência observados para as juntas coladas ficaram abaixo do observado por Boa et al. (2014), que testaram juntas de madeira coladas de *Eucalyptus* sp. utilizando adesivo ureia-formaldeído comercial. Segundo estes autores, a resistência média ao cisalhamento para as juntas de madeira coladas com granulometria de adesivo 200 g/m² foi de 8,36 MPa, estando próxima à resistência da própria madeira, que foi de 10,67 MPa. A madeira utilizada no estudo destes pesquisadores possuía densidade básica média de 0,50 à 0,65 g/cm³.

Esperava-se que a baixa densidade observada para a madeira usada neste estudo (0,40 g/cm³) contribuísse para a maior absorção de adesivo, devido à maior porosidade presente na madeira. No entanto, a baixa densidade da madeira, associada à baixa resistência da madeira, de 6,1 MPa, referente a madeiras de lenho juvenil, resultou nos baixos valores de resistência observados.

A resistência ao cisalhamento das juntas de madeira coladas foi menor para T1, que diferiu significativamente das demais. A menor resistência para T1 pode ser

atribuído ao seu menor teor de sólidos, ocasionado pelo menor tempo de reação na etapa de condensação, além de possuir baixa viscosidade elevado tempo de gelatinização, fatores favoráveis para a formação de linha de cola faminta. Segundo Bianche (2014), o teor de sólidos é a parte do adesivo que forma a linha de cola, logo, baixo teor de sólido pode comprometer a adesão entre madeira e adesivo. Para os adesivos T2 e T3, verificase que a resistência ao cisalhamento das juntas coladas não diferiu da testemunha, apesar de terem teores de sólidos menores que a mesma, resultado da não extração do excesso de água após a síntese dos mesmos.

A porcentagem de falha na madeira foi afetada de forma similar ao observado para a resistência mecânica. A resistência na linha de cola apresentou relação significativamente positiva com o percentual de falha na madeira, apresentando coeficiente de correlação de 0,49. Quanto maior os valores de resistência na linha de cola, maior foi a porcentagem de falhas na madeira, que é um indicador de boa qualidade da adesão, pois demonstra que a coesão do adesivo e a resistência na interface adesivo-madeira são mais altas que a resistência da própria madeira. Já um baixo percentual de falha na madeira indica que a ruptura ocorreu com tensões menores que as suportadas pela madeira (ASTM, 2000).

De acordo com a norma ASTM D2559 e D5771, as amostras devem apresentar pelo menos 75 e 60% de falha na madeira, considerando o uso estrutural e não estrutural, respectivamente (ASTM, 2000). Verifica-se que somente a formulação T2 apresentou percentual de falha na madeira maior do que o recomendado, para o uso não estrutural.

4. CONCLUSÕES

- A razão molar F:U e tempo de reação na etapa de condensação afetaram as propriedades dos adesivos.
- O adesivo sintetizado com razão molar F:U de 1,48:1,0 e 20 minutos na etapa de condensação polimerizou durante a síntese.
- A síntese com razão molar de 1,48:1 e 10 minutos na etapa de condensação não apresentou propriedades satisfatórias quando comparado ao adesivo comercial, devido ao baixo teor de sólidos e elevado tempo de gelatinização, conferindo baixa resistência às juntas coladas.

- O adesivo sintetizado com razão molar de 1,26:1 e 20 minutos de reação na etapa de condensação apresentou as melhores propriedades adesivas e resistência ao cisalhamento comparável ao adesivo comercial.
- É necessário efetuar o ajuste do teor de sólidos dos adesivos, a partir da remoção do excesso de água, atingindo valores comparáveis ao do adesivo comercial.
- Recomenda-se a realização de um ajuste da viscosidade do adesivo com razão molar de 1,26:1 e 10 minutos na etapa de condensação e do teor de sólidos deste e do adesivo com razão molar de 1,26:1 e 20 minutos na etapa de condensação, pela experimentação de diferentes variações do tempo na etapa de condensação, a fim de atingir valores próximos ao do adesivo comercial.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Sociedade de Investigações Florestais (SIF).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM. **Annual book of ASTM standards**. Section 20. Volume 15.06 – Adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2000. 600p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 1084-97**: Standard test methods for viscosity of adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 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 Internacional, 2013, 2 p.

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 loading. Annual book of ASTM standards: adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 1998. 600 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 Internacional 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 Internacional, 2015.

BIANCHE, J. J. **Interface madeira-adesivo e resistência de juntas coladas com diferentes adesivos e gramatura**. 2014. 85 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG.

BOA, A. C.; GONÇALVES, F. G.; OLIVEIRA, J. T. S.; PAES, J. B.; ARANTES, M. D. C. Resíduos madeireiros de eucalipto colados com resina ureia formaldeído à temperatura ambiente. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 102, p. 279-288, 2014.

BORAN, S.; USTA, M.; GUMUSKAYA, E. Decreasing formaldehyde emission from medium density fiberboard panels produced by adding different amine compounds to urea formaldehyde resin. **Int J Adhes Adhes**, v. 31, p. 674-678, 2011.

DENG, S.; DU, G.; LI, X.; PIZZI, A. Performance and reaction mechanism of zero formaldehyde-emission urea-glyoxal (UG) resin. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 2029-2038, 2014.

FERRA, J.M.M. 2010. 185 f. **Optimization of urea-formaldehyde resins for the manufacture of wood-based panels**. Tese (Doctor of Philosophy in Chemical and Biological Engineerin) – University of Porto. Porto.

KIM, J. W.; CARLBORN, K.; MATUANA, L. M.; HEIDEN, P. A. Thermoplastic modification of urea-formaldehyde wood adhesives for increased moisture resistance. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 10, n. 6, p. 4222-4229, 2006.

KIM, M.G. Examination of selected synthesis parameters for typical wood adhesive-type urea–formaldehyde resins by C NMR spectroscopy. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 37, p. 995-1007, 1999.

NO, B.Y.; KIM, M.G. Syntheses and properties of low-level melamine-modified urea–melamine–formaldehyde resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 2559-2569, 2004.

PARK, B.D.; KIM, Y.S.; SINGH, A.P.; LIM, K.P. Reactivity, chemical structure, and molecular mobility of urea-formaldehyde adhesives synthesized under different conditions using FTIR and solid-state C CP/MAS NMR spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 2677-2687, 2003.

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, p. 524-529, 2011.

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

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

SILVA, F. J. C. **Caracterização de resinas Ureia-Formaldeído**. 2008. 38 f. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) – Universidade do Porto, Portugal.

SRI CONSULTING. **Formaldehyde**: Uses and Market data. 2007. Disponível em: <<http://www.icis.com/resources/news/2007/11/05/9076013/formaldehyde-uses-and-market-data/>> Acesso em: 10 jun. 2015.

YE, J.; QIU, T.; WANG, H.; GUO, L.; LI, X. Study of glycidyl ether as a new kind of modifier for urea-formaldehyde wood adhesives. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 6, p. 4086-4094, 2013.

CAPÍTULO 3

ADIÇÃO DE LIGNINA KRAFT METIOLADA NA SÍNTESE DE ADESIVOS UREIA-FORMALDEÍDO

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de diferentes porcentagens de lignina kraft de *Eucalyptus* sp., oriunda do processo LignoBoost, metiolada na síntese do adesivo ureia-formaldeído, sobre as propriedades adesivas e na resistência ao cisalhamento de juntas de lâminas coladas de *Eucalyptus* sp. Dois procedimentos foram realizados para a metioloção da lignina. No primeiro, misturou-se 29,45 g de lignina com 58,9 g de água e 27 g de formaldeído, com ajuste do pH para 12, obtendo-se a lignina metiolada tipo 1 e no segundo houve a mistura da lignina e formaldeído em proporções de 1:1, com ajuste do pH para 8,5, obtendo a lignina metiolada tipo 2. Em ambos os procedimentos, a mistura permaneceu sob agitação e aquecimento durante 3,5 horas. Para as sínteses dos adesivos de lignina-ureia-formaldeído, houve substituição de 10, 20 e 30% da ureia total pelas ligninas metioladas tipo 1 ou tipo 2, totalizando sete tratamentos, incluindo o adesivo testemunha ureia-formaldeído. A adição da lignina metiolada ocorreu no início da terceira fase da síntese, na etapa alcalina. Os adesivos sintetizados tiveram suas propriedades analisadas e comparadas entre si. Juntas de lâminas de madeira foram coladas com os adesivos sintetizados, determinando-se a resistência ao cisalhamento e a porcentagem de falha na madeira. As propriedades adesivas variaram de 60 a 550 cP para a viscosidade e 8,3 a 9,3 para o pH, ambos para os adesivos com 30% de substituição da ureia pela lignina metiolada tipo 1 e tipo 2, respectivamente. O teor de sólidos variou entre 50,2 e 53,3% e o tempo de gelatinização foi de 66 até 181 s. A resistência ao cisalhamento na linha de cola de juntas de lâminas coladas foi superior para o adesivo ureia-formaldeído, com 4,0 MPa, enquanto que as resistências para os adesivos com adição de lignina metiolada variaram entre 2,3 e 3,5 MPa, sendo que este último não diferiu significativamente da testemunha. A porcentagem de falha na madeira variou de 0,00-51,45%. Conclui-se que as sínteses que utilizaram lignina metiolada tipo 1 tiveram melhores propriedades adesivas. A maior resistência ao cisalhamento foi observada para a adição de 10% de lignina metiolada tipo, que não diferiu significativamente da testemunha, assim como não diferiu do resultado para o adesivo com 10% de lignina metiolada tipo 1.

Palavras-chave: polímeros; adesivos termofixos; hidróximetilação.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the effect of the addition of different percentages of *Eucalyptus* sp. Kraft lignin from the LignoBoost process, which was methiolated in the synthesis of the urea-formaldehyde adhesive, on the adhesive properties and on the shear strength of bonded sheet joints of *Eucalyptus* sp. Two procedures were performed for lignin methylation. In the first one, 29.45 g of lignin were mixed with 58.9 g of water and 27 g of formaldehyde, adjusting the pH to 12, obtaining the lignin methiolate type 1 and in the second there was a mixture of lignin and formaldehyde in proportions of 1: 1, with pH adjustment to 8.5, obtaining the

methiolated lignin type 2. In both procedures, the mixture remained under stirring and heating for 3.5 hours. For the synthesis of the lignin-urea-formaldehyde adhesives, 10, 20 and 30% of the total urea were substituted for the type 1 or type 2 methiolate lignins, totaling seven treatments, including the urea-formaldehyde control adhesive. The addition of methiolate lignin occurred at the beginning of the third phase of the synthesis, in the alkaline stage. The synthesized adhesives had their properties analyzed and compared to each other. Wood veneer joints were glued with the synthesized adhesives, determining the shear strength and the percentage of failure in the wood. Adhesive properties varied from 60 to 550 cP for viscosity and 8.3 to 9.3 for pH, both for adhesives with 30% substitution of urea by methiolate lignin type 1 and type 2, respectively. The solids content varied between 50.2 and 53.3% and the gelatinization time was 66 to 181 s. The shear strength of the bonded glue joints glue was higher for the urea-formaldehyde adhesive at 4.0 MPa, whereas the adhesives strengths with the addition of methiolated lignin varied between 2.3 and 3.5 MPa, And the latter did not differ significantly from the control. The percentage of wood failure ranged from 0.00-51.45%. It was concluded that the syntheses using methiolated lignin type 1 had better adhesive properties. The highest shear strength was observed for the addition of 10% methyolated lignin type, which did not differ significantly from the control, nor did it differ from the result for the adhesive with 10% methiolated lignin type 1.

Keywords: polymers; thermoset adhesives; hydroxymethylation.

1. INTRODUÇÃO

Em 2015, a produção brasileira de polpa celulósica, considerando o processo químico (fibra curta, de eucalipto e fibra longa, de pinus) e pasta de alto rendimento, foi de 17,4 milhões de toneladas, consolidando o Brasil como o quarto maior produtor de polpa celulósica do mundo (IBÁ, 2016). Juntamente com esta produção, destaca-se a obtenção da lignina como um coproduto do processo fabril, sendo a lignina kraft a de maior importância, devido ao predomínio do processo kraft no setor de produção de polpa celulósica.

No Brasil, as indústrias de polpação usam quase exclusivamente subprodutos de seus processos, principalmente a biomassa florestal e o licor negro, do qual é extraída a lignina, para a geração energia térmica e elétrica, que atendem a demanda das fábricas. No entanto, os projetos de fábricas de polpação mais modernos, além de serem autossuficientes em energia, geram grandes excedentes para comercialização, na ordem de 11,9 milhões de gigajoules, equivalentes a uma hidroelétrica de médio porte. (IBÁ, 2016). No mundo são gerados 70 milhões de toneladas por ano de lignina kraft, existindo uma forte tendência mundial em dar-lhes um aproveitamento mais nobre, devido à sua natureza aromática e à sua vasta oferta diária. Apenas uma pequena parte é isolada do licor negro da polpação e comercializada em uma escala de

aproximadamente 1 milhão de toneladas por ano, para a produção de biomateriais, materiais compósitos e produtos químicos, como dispersantes, adesivos e surfactantes (LAURICHESSE e AVÉROUS, 2014).

A lignina é composta por unidades de fenilproprano com estrutura tridimensional, amorfa, altamente ramificada, com grupos funcionais grupos metoxilas, fenólicos, alifáticos, carbonilas e carboxilas (DENCE et al., 1992). Entretanto, em função da origem botânica e do processo de extração do composto vegetal, a estrutura química da lignina difere consideravelmente, com variações no peso molecular, na solubilidade e com diferenças na arquitetura e na quantidade de grupos funcionais (VÁZQUEZ et al., 1997). Neste sentido, salienta-se que a lignina oriunda de espécies de folhosas possui menor reatividade (lignina guaiacil-siringil) em relação à lignina de coníferas (lignina guaiacil) e de gramíneas (lignina 4-hidroxifenil-guaiacil-siringil).

A lignina apresenta como propriedades, transição vítrea, elevado peso molecular, em torno de 8.500 para a lignina nativa na madeira, que reduz após ser extraída do vegetal e caráter hidrofóbico, com resistência mecânica e à degradação térmica (KHAN e ASHRAF, 2007). Além disso, é oriunda de uma matéria-prima renovável, que torna o seu uso vantajoso para o desenvolvimento de novos produtos, especialmente para adesivos. Adesivos de ureia-formaldeído apresentam como desvantagens a baixa resistência à umidade e baixa resistência mecânica quando comparado aos adesivos fenólicos. Neste sentido, a adição de lignina ao adesivo de ureia-formaldeído poderia melhorar suas propriedades. Mas, antes disso, torna-se necessário aumentar a sua reatividade.

Mankar et al. (2012) acreditam que os adesivos à base de lignina poderão ser considerados eficazes se forem produzidos à menores custos, com equipamentos convencionais, reagirem nas mesmas condições de processamento e atenderem a força de ligação exigida entre a madeira e o adesivo. Segundo trabalho apresentado por Viell et al. (2013), estima-se que o preço da lignina obtida pelo processo Organossolv seja 20 vezes mais barato que o fenol (estimativa de 1.220 €.t⁻¹ de lignina em janeiro de 2014). A fim de viabilizar a aplicação da lignina, alguns procedimentos são realizados para aumentar a sua reatividade, sendo eles, a despolimerização em pequenos fragmentos monoméricos seguidos da reconstrução em materiais funcionais ou a modificação química em polímeros funcionais com a manutenção das propriedades poliméricas da lignina. Em ambos os casos, há vantagens e desvantagens, porém, o segundo método, de modo geral, acarreta em menor consumo de energia (MATSUSHITA, 2015).

Dentro do sistema de modificação química da lignina, os processos mais promissores são a metilação ou hidróximetilação, fenolação e desmetilação (VÁZQUEZ et al., 1997). Entre esses processos, a metilação consiste na reação da lignina com formaldeído em um meio alcalino, resultando na introdução de grupos metílicos (-CH₂OH) nas posições reativas da molécula de lignina, principalmente nas posições orto do anel aromático (no carbono 3 e 5) (Figura 1)

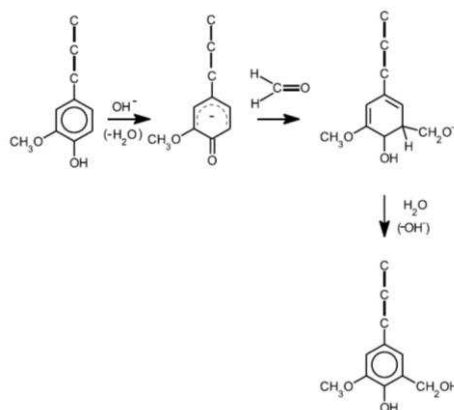


Figura 1. Metilação do anel benzênico de uma unidade de lignina, do tipo guaiacil (Fonte: GONÇALVES e BENAR, 2001).

A reação de Lederer-Manasse é a reação dominante durante a metilolação, onde os grupos metilóis são incorporados aos anéis aromáticos da lignina. Mas, podem ocorrer reações secundárias, incluindo a reação de Cannizzarro, na qual as moléculas de formaldeído reagem entre si, e a reação de Tollens, em que as cadeias laterais de lignina são substituídas por grupos metilóis alifáticos (CAMPBELL e WALSH, 1985; MALUTAN et al., 2008).

Após a adição da lignina metiolada na síntese de um adesivo de ureia-formaldeído, o aumento da temperatura proporciona a reação dos grupos hidróximetílicos com as posições livres de outras unidades de lignina ou com o outro elemento presente na reação, como a ureia, formando ligações metilênicas. Após a síntese adesiva, com ação da temperatura de polimerização do adesivo ocorre a formação das ligações cruzadas e o adesivo se torna um material rígido e insolúvel (GONÇALVES e BENAR, 2001).

Deste modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da adição de diferentes porcentagens de lignina kraft, oriunda do processo LignoBoost, metiolada na síntese do adesivo ureia-formaldeído para produção de juntas coladas de *Eucalyptus* sp., além de avaliar seus efeitos sobre as propriedades dos adesivos formulados.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Propriedades da lignina kraft

A lignina utilizada neste trabalho foi obtida do licor negro proveniente do processo de polpação kraft, de uma indústria de polpação, oriunda da madeira de *Eucalyptus* sp. O processo utilizado para a extração da lignina foi o LignoBoost, que consiste na precipitação da lignina pela injeção de dióxido de carbono e sua purificação em licor de lavagem acidificado a pH 2,5 a 4, fornecendo uma lignina com alto grau de pureza e qualidade (AXEGARD, 2007).

O peso molecular mássico, numérico e o índice de polidispersividade da lignina kraft foram determinados por cromatografia de permeação em gel. O espectro foi obtido por espectrômetro Varian FT-IR 660, por reflectância total atenuada (ATR) na faixa de 400 – 4000 cm^{-1} .

A determinação dos carboidratos (hemiceluloses) seguiu a metodologia apresentada por Wallis et al. (1996). A determinação do teor de lignina insolúvel, em meio ácido, foi realizada de acordo com o método Klason, segundo a norma Tappi T222 om-98 (1998). O teor de lignina solúvel foi determinado empregando o filtrado da hidrólise ácida obtido no método Klason, o qual foi analisado pela espectroscopia na região do ultravioleta (GOLDSCHIMID, 1971).

A análise elementar (CHNS-O) foi realizada com 2,5 mg ($\pm 0,5$) do material com granulometria menor que 200 mesh, no equipamento CHNS-O Flash EA 1112 Series (DIAS, 2014). O teor de cinzas foi determinado segundo a norma Tappi T211 om-97 (1998). Em seguida, prosseguiu-se com digestão ácida das cinzas a fim de determinar a concentração de metais (Ca, Mg, Mn, Fe, Cu) em espectrofotômetro de absorção atômica. A determinação da concentração de metais foi realizada com base na norma Tappi 266 om-94 (1998).

O pH da lignina foi determinado misturando-se 15 gramas de lignina em 150 mL de água fervente, deixando esfriar e posteriormente levados ao banho-maria a 25°C por 30 minutos. Em seguida, as amostras foram filtradas obtendo-se os extratos, dos quais se retirou uma alíquota de 50 mL para realizar a leitura no pHmetro, em temperatura de 25°C. O pHmetro foi calibrado para 4 e 6 utilizando-se soluções tampões padronizadas (BIANCHE, 2014).

2.2 Reação de modificação química da lignina kraft

Antes da metioloção a lignina kraft foi pulverizada em um pulverizador Pulverisette 14, Fritsch, na granulometria de 200 mesh, obtendo uma maior uniformização de suas partículas.

A metioloção da lignina kraft seguiu duas metodologias distintas. A primeira metioloção, que produziu a lignina metiolada tipo 1 (TLM1), seguiu a metodologia proposta por Mansouri et al. (2007). Portanto, em um bécker foram adicionados 29,45 g de lignina em pó, absolutamente seca, com 58,9 g de água. Após a mistura, fez-se o ajuste do pH para 12, com NaOH (50%). Em um balão de 300 mL, adicionou-se a solução de lignina e água com o pH ajustado juntamente com 27 g de formaldeído a 37%. A mistura foi aquecida a 58°C, sob agitação constante, por 3,5 horas.

A segunda metodologia, baseada no trabalho de Jolly et al. (1982) e que produziu a lignina metiolada tipo 2 (TLM2), considerou a adição de lignina kraft, em pó, absolutamente seca, e o formaldeído (37%) em mesmas proporções (1:1, massa:massa) em um balão (300 mL). Em seguida, houve o ajuste do pH para 8,5 com adição de NaOH (50%) e o conjunto permaneceu em agitação constante, sob aquecimento a 40°C, durante 3,5 horas.

O espectro no infravermelho da lignina metiolada foi obtido por espectrômetro Varian FT-IR 660, por reflectância total atenuada (ATR) na faixa de 400 – 4000 cm⁻¹.

2.3 Síntese do adesivo lignina-metioloada-ureia-formaldeído

A síntese do adesivo testemunha (T0) de ureia-formaldeído se baseou nos trabalhos publicados por Pizzi e Mittal (1994), No e Kim (2004), Park e Jeong (2011) e Ye et al. (2013). A razão molar inicial de formaldeído:ureia (F:U) foi de 2,09:1, para obter razão molar final de 1,26:1, adicionando-se 170 g de formaldeído (diluído a 37%; peso molecular= 30,03 g/mol) e 60 g de ureia (peso molecular= 60,06 g/mol) em um balão bitubulado de fundo chato de 500 mL. A determinação da razão molar entre os elementos considerou a relação entre o peso molecular de cada elemento e a quantidade adicionada, em massa de cada um. O balão foi instalado sobre uma chapa de aquecimento, equipado com um condensador e termômetro, em agitação constante. Aqueceu-se o conjunto até atingir temperatura de 90°C. Neste momento ajustou-se o pH

da solução para 9,0, utilizando NaOH, mantendo-se o aquecimento a 90°C por 45 minutos.

Em seguida, o pH da solução foi ajustado para 4,5, utilizando-se ácido fórmico (30%). A reação continuou por mais 15 minutos à temperatura de 90°C. Na sequência, 30 g de ureia foram adicionadas à solução e a mesma manteve-se a temperatura de 90°C, por mais 20 minutos, para que ocorresse o aumento desejado da viscosidade da solução. Após esse período, o pH da mistura foi ajustado para 8,0 aproximadamente, com adição de NaOH. Por fim, acrescentou-se mais 10 g de ureia e a temperatura foi reduzida para 70°C, mantendo-se a reação por mais 45 minutos. Após esse período, ajustou-se, quando necessário, o pH para 8,0. O adesivo foi resfriado até a temperatura ambiente e a razão molar final foi de 1,26:1, referente aos 170 g de formaldeído e 100 g de ureia.

Para os adesivos ureia-formaldeído que receberam as ligninas metioladas tipo 1 ou tipo 2 na síntese, a porcentagem de lignina metiolada (LM) foi adicionada em substituição ao peso total de ureia utilizada. Para a substituição as porcentagens foram descontadas sobre a primeira adição de ureia, mas a sua adição ocorreu no final da etapa de condensação, após os 20 minutos transcorridos da adição da segunda carga de ureia (30 g). Na sequência da adição da lignina metiolada houve o ajuste do pH para 8,0 e a redução da temperatura para 70°C, mantendo-se em agitação por 40 minutos. Por fim, acrescentou-se mais 10 g de ureia, mantendo-se a reação por mais 45 minutos. Após esse período, ajustou-se o pH para 8,0, quando necessário, seguido do seu resfriamento. Ao final da síntese, não houve a remoção do excesso de água presente na solução, comumente realizado na síntese de adesivos comerciais e que elevaria a concentração de sólidos do adesivo.

As porcentagens de lignina metiolada adicionadas ao adesivo ureia-formaldeído foram de 10% (TLM-10), 20% (TLM-20) e 30% (TLM-30), tanto para o primeiro tipo (TLM1) quanto para o segundo tipo de lignina metiolada (TLM2).

2.4 Propriedades dos adesivos

Após o preparo dos adesivos determinou-se o seu teor de sólidos, pH, viscosidade, tempo de gelatinização e espectroscopia no infravermelho próximo.

O teor de sólidos foi obtido de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 1490-01 (2013), sem a adição de água destilada ao adesivo para realizar as pesagens.

A determinação do pH foi feita em pHmetro digital, à temperatura de 25°C, calibrado a pH 4 e 7, utilizando-se soluções tampão padronizadas. Utilizou-se aproximadamente 200 mL dos adesivos em três repetições, segundo a norma E70-07 (ASTM, 2015).

A viscosidade dos adesivos foi determinada segundo a norma americana ASTM D 1084-97 – método B (1998). Utilizou-se um viscosímetro de Brookfield-LV (cp), com haste (spindler) número 3, velocidade de 12 rpm e fator de conversão de 100, em amostras de aproximadamente 250 mL.

O tempo de gelatinização foi obtido com amostras de 1 g dos adesivos, que foram colocados em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro, em cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro. O conjunto tubo-bastão foi mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 150°C, cronometrando-se o tempo gasto para a polimerização do adesivo, conforme a norma D 2471-99 (ASTM, 1999). Para a determinação do tempo de gelatinização, 2,0% de catalisador de sulfato de amônia, solução a 20%, foi adicionado à formulação, em relação ao seu teor de sólidos.

Os espectros dos adesivos testemunha e do adesivo com lignina metiolada que apresentou as melhores propriedades adesivas e de resistência ao cisalhamento nas juntas de madeira coladas foram obtidos por espectrômetro Varian FT-IR 660, por reflectância total atenuada (ATR) na faixa de 400 – 4000 cm^{-1} .

2.5 Produção e propriedades das juntas de lâminas coladas

Para a determinação da resistência ao cisalhamento da linha de cola e porcentagem de falha na madeira, lâminas de madeira de *Eucalyptus* sp., com 7 anos de idade, oriunda da última tora retirada das árvores, próxima à copa, com densidade básica média de 0,40 g/cm^3 e resistência média ao cisalhamento de 6,1 MPa, medindo 0,6 x 10,0 x 40,0 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, foram coladas empregando-se uma gramatura de 200 g/m^2 de adesivo com 2,0% de catalisador de sulfato de amônia, solução a 20%, em relação ao seu teor de sólidos. O teor de umidade das lâminas foi de aproximadamente 8%, em base seca. O pH da madeira foi de 4,7.

Após a aplicação do adesivo, em face dupla, as lâminas foram pré-prensadas a frio por seis minutos e, em seguida realizou-se a prensagem em prensa hidráulica à 150°C a pressão de 12 kgf/cm^2 , durante 8 minutos. Depois da prensagem, as lâminas

foram acondicionadas em uma câmara de climatização a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ de temperatura e $65 \pm 3\%$ de umidade relativa até atingir massa constante. Em seguida, os corpos de prova foram confeccionados com as dimensões de $0,32 \times 2,54 \times 8,26$ cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, para determinação da resistência ao cisalhamento a seco e porcentagem de falha na madeira, de acordo com a norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 1998). A determinação da resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira após 24 horas de imersão em água à $20 \pm 3^\circ\text{C}$ foi feita de acordo com os procedimentos da norma NBR ISO 12466-1 (ABNT, 2006).

2.6 Delineamento experimental

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado em um esquema fatorial 2×3 , composto de duas ligninas metioladas, provenientes de procedimentos distintos (lignina metiolada tipo 1 e lignina metiolada tipo 2) e três porcentagens de adição de lignina metiolada na síntese do adesivo ureia-formaldeído (10, 20 e 30%), em de três repetições para a caracterização do adesivo e oito repetições para o ensaio de resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira.

Os dados foram analisados com auxílio da análise de variância (ANOVA) e, quando estabelecido efeito significativo, os tratamentos foram comparados entre si, por meio do teste de Tukey, a 95% de probabilidade. Cada tratamento também foi comparado com a testemunha (T0) pelo teste Dunnet a 95% de probabilidade. Análise de correlação de Pearson (r) foi realizada entre os tratamentos, para as propriedades adesivas, e entre a resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira, para todos os tratamentos. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa STATISTICA 7.0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades da lignina kraft

Na tabela a seguir estão dispostas as propriedades da lignina kraft utilizada no estudo.

Tabela 1. Propriedades da lignina kraft

Propriedades	Média
Peso molecular mássico (Da)	3815
Peso molecular numérico (Da)	3028
Polidispersividade	1,26
pH	3,4
Lignina solúvel (%)	12,70
Lignina Klason insolúvel (%)	85,37
Lignina total (%)	98,06
Arabinanas (%)	0,03
Galactanas (%)	0,13
Glicanas (%)	0,00
Xilanas (%)	0,02
Mananas (%)	0,00
Ca / Fe / Mn / Mg / Cu / K / Na (mg/Kg)	768 / 121 / 31 / 197 / 18 / 492 / 1989
Sílica (%)	0,1
C / H / N / S / O (%)	66,2 / 5,6 / 0,2 / 2,4 / 23,4
Teor de cinzas (%)	1,1

O peso molecular da lignina kraft extraída do licor negro ficou acima do observado para a lignina kraft extraída diretamente da madeira em estudo realizado por Nascimento et al. (1998), que foi de 2865 Da. O maior peso molecular indica que um menor número de grupos hidroxilas fenólicos foram liberados devido ao menor rompimento das ligações β -O-4, resultando numa menor reatividade. No entanto, em comparação com a lignina nativa presente na madeira de *Eucalyptus* sp., a sua reatividade aumentou, uma vez que o peso molecular média da lignina nativa está em torno de 8400 Da. A polidispersividade da lignina kraft ficou próxima de 1,0, o que indica a uniformidade no tamanho das cadeias das moléculas e pouca variação do peso molecular entre elas, conferindo maior estabilidade para o polímero, que contribui para uma menor reatividade. Logo, a sua alteração química pode aumentar a sua reatividade, o que é almejado.

Em relação à pureza da lignina, observa-se que o processo de extração forneceu lignina com alta pureza (98,06%), e a maior porcentagem deste total é representado pela lignina insolúvel (85,37%), seguida da lignina solúvel (12,70%). Vale ressaltar que a lignina solúvel não condensa durante a hidrólise ácida, o que dificulta a sua extração (GOMIDE, 2006).

Durante a polpação kraft a lignina é fragmentada em grupos fenólicos solúveis, constituindo o licor de cozimento, enquanto que os carboidratos provenientes da madeira são, em sua maioria degradados (FOELKEL, 2009). Segundo Almeida et al. (2000) as galactanas e mananas são as hemiceluloses mais instáveis, sendo facilmente

removidas das estrutura da madeira. Observa-se baixo teor de carboidratos ou a sua inexistência indica a sua degradação e remoção durante o processo de polpação e de extração da lignina do licor negro.

A composição elementar da lignina kraft, possivelmente foi alterada após a sua extração do licor negro, em relação à lignina nativa da madeira de *Eucalyptus* sp. Segundo Nascimento et al (1998), o processo de polpação kraft é responsável por grande parte destas alterações, causando uma redução no conteúdo dos grupos metoxilas presentes na molécula. Isso pode ser observado pela redução do peso molecular da lignina kraft em relação à nativa. A percentagem de hidroxilas fenólicas também reduz, o que mostra o quanto as ligações β -O-4 da lignina natural são rompidas durante a polpação. Além disso, a lignina kraft contém significativamente menos carbonos oxigenados alifáticos e anéis guaiacólicos, e mais carbonos carboxílicos do que a lignina natural.

Entre os minerais presentes na lignina kraft, o sódio (Na) e cálcio (Ca) estiveram em maior proporção, pois são utilizados no processo de polpação e recuperação, respectivamente, o que resulta em uma concentração residual juntamente com a lignina, após sua extração (SOSA, 2007). No entanto, as pequenas porcentagens presentes, provavelmente não afetarão a reatividade da lignina. O baixo teor de cinzas também caracteriza o seu alto grau de pureza.

3.2 Propriedades dos adesivos

Nas Tabelas 2, 3, 4 e 5 são apresentados os valores médios das propriedades dos adesivos em função dos tratamentos. A análise de variância indicou efeito significativo da interação entre o tipo de lignina metiolada adicionada e a sua porcentagem.

Tabela 2. Valores médios de viscosidade (cP) dos adesivos formulados

Tratamento	Lignina metiolada adicionada (%)		
	10	20	30
TLM1	100 ± 0* Ba	160 ± 10* Ab	60 ± 0* Cb
TLM2	103 ± 6* Ca	463 ± 15* Ba	550 ± 0* Aa
T0	250 ± 0		

Onde: Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada coluna e maiúscula ao longo de cada linha não diferem entre si a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e "ns" indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade); Média ± desvio padrão.

Observa-se para o adesivo produzido com lignina metiolada tipo 1 (TLM1) que houve uma redução significativa da viscosidade quando se adicionaram 30%, o que pode ocasionar linha de cola no momento da colagem da madeira. Esta lignina metiolada recebeu água em sua síntese, além de possuir um pH de 12, que pode ter interferido na interação da lignina com os demais elementos da síntese adesiva, contribuindo para a redução da viscosidade. Verifica-se que todas ficaram abaixo da média observada para a testemunha T0. Já para as formulações com lignina metiolada tipo 2 (TLM2), verificou-se um aumento da viscosidade do adesivo a medida que se aumentou o percentual de lignina adicionada. Na formulação da lignina metiolada tipo 2 não houve adição de água, assim como o pH que foi de 8,5, esteve próximo ao pH final do adesivo ureia-formaldeído, possibilitando maior interação com os elementos da síntese adesiva. metiolada na adição de lignina de 10 até 30% proporcionou um aumento na viscosidade.

Conforme observado em outros trabalhos, o tempo de reação da etapa ácida durante a síntese tem influência sobre a viscosidade do adesivo. Neste trabalho, o tempo na fase ácida, de condensação e após a adição da lignina metiolada foram os mesmos para todos os tratamentos. Possivelmente, o tempo na fase ácida poderia ser estendido para as sínteses com a lignina metiolada tipo 2, o que elevaria a sua viscosidade.

Tabela 3. Valores médios de pH dos adesivos formulados

Tratamento	Lignina metiolada adicionada (%)		
	10	20	30
TLM1	8,3 ± 0,1 ^{ns} Ab	8,3 ± 0,1 ^{ns} Ab	8,3 ± 0,1 ^{ns} Ab
TLM2	8,5 ± 0,1 ^{ns} Ca	8,8 ± 0,1 ^{ns} Ba	9,3 ± 0,1 [*] Aa
T0	8,5 ± 0,3		

Onde: Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada coluna e maiúscula ao longo de cada linha não diferem entre si a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e "ns" indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade); Média ± desvio padrão.

Considerando o efeito dos tratamentos no pH, observa-se que apenas a adição de 30% de lignina metiolada tipo 2 diferiu da testemunha.

Observa-se, independente do percentual de lignina metiolada adicionada, que o pH dos adesivos formulados com TLM2 foram significativamente superiores aos obtidos com TLM1. O pH dos adesivos com TLM1 não alteraram com as diferentes adições de lignina metiolada. Já, para os sintetizados com a TLM2, verificou-se um aumento do pH com o aumento do percentual de lignina, indicando que houve reação da lignina metiolada com os outros elementos na síntese adesiva. Para o adesivo ureia-

formaldeído o ideal é que o pH esteja entre 7,5 e 8,2 (IWAKIRI, 2005). Valores diferentes destes podem ocasionar alterações nas demais propriedades dos adesivos, principalmente no que tange a viscosidade. O adesivo com 30% de lignina metiolada tipo 2 apresentou o maior pH, assim como a maior viscosidade. O ajuste do pH é efetuado no final da síntese e possivelmente, a reação entre a lignina e os demais componentes da síntese continuou após a conclusão da sínteses, ocasionando essa alteração acima de 9,0 no valor.

Tabela 4. Valores médios de teor de sólidos (%) dos adesivos formulados

Tratamento	Lignina metiolada adicionada (%)		
	10	20	30
TLM1	51,6 ± 0,1* Aa	50,0 ± 0,4 ^{ns} Bb	50,5 ± 0,5 ^{ns} Bb
TLM2	51,9 ± 0,2* Ba	53,3 ± 0,1* Aa	51,9 ± 0,8* Ba
T0	50,2 ± 0,5		

Onde: Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada coluna e maiúscula ao longo de cada linha não diferem entre si a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e “^{ns}” indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade); Média ± desvio padrão.

De acordo Iwakiri (2005), o teor de sólidos dos adesivos de ureia-formaldeído situa-se entre 60 e 65%. Neste caso, todos os tratamentos, inclusive a testemunha apresentaram valores abaixo do esperado para um adesivo convencional de ureia-formaldeído. O excesso de água presente na síntese adesiva não foi retirado ao final do processo, o que impossibilitou o ajuste do teor de sólidos até valores recomendados para o adesivo e que mantivessem as demais propriedades em valores desejados. E como consequência, o baixo teor de sólidos interferiu negativamente nas propriedades de viscosidade dos adesivos, especialmente após a adição da lignina metiolada tipo 1. Adesivos comerciais passam por uma etapa de remoção do excesso de água, por sistema de pressão ou vácuo, em temperatura ambiente, que possibilita atingir o teor de sólidos desejado (PIZZI e MITTAL, 1994).

Verifica-se que apenas os adesivos com adição de 20 e 30% de lignina metiolada tipo 1 não diferiram da testemunha em relação ao teor de sólidos. Apesar das diferenças significativas, a amplitude de variação do teor de sólidos entre os tratamentos foi de apenas 4%, mas esperava-se que estes valores estivessem entre 60 e 65%.

Para os adesivos produzidos com lignina metiolada tipo 1, observa-se que a adição de 10 e 20% de lignina metiolada não diferiram entre si. Os adesivos produzidos com lignina metiolada tipo 2 tiveram maiores teores de sólidos em relação aos sintetizados com lignina metiolada tipo 1, exceto na porcentagem de 10%. Tal

propriedade pode ter influenciado a viscosidade dos adesivos, visto que os que apresentaram os menores teores de sólidos também tiveram as menores viscosidades. O teor de sólidos representa a parte do adesivo que constituirá a linha de cola, após a polimerização completa e reticulação cruzada de suas moléculas. Cabe salientar que quanto maior a viscosidade do adesivo, geralmente, maior é o grau de reticulação cruzada.

Os resultados mostram que a lignina kraft reagiu à metiolição, podendo ter sua reatividade aumentada especialmente com a segunda forma de metiolição.

Tabela 5. Valores médios de tempo de gelatinização (s) dos adesivos formulados

Tratamento	Lignina metiolada adicionada (%)		
	10	20	30
TLM1	92 ± 8* Bb	101 ± 5* Bb	125 ± 5* Ab
TLM2	125 ± 2* Ba	181 ± 7* Aa	172 ± 5* Aa
T0	75 ± 6		

Onde: Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada coluna e maiúscula ao longo de cada linha não diferem entre si a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e "ns" indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade); Média ± desvio padrão.

De maneira geral, todos os adesivos sintetizados, com ou sem a adição das ligninas metioladas tiveram tempos de gelatinização elevados, que está associado ao baixo teor de sólidos dos adesivos. Todos os tratamentos diferiram significativamente da testemunha, que teve o menor tempo de gelatinização. Independente das porcentagens adicionadas, o tempo de gelatinização foi significativamente maior para TLM2 em relação ao TLM1.

Para os dois tipos de lignina metiolada houve um aumento deste tempo conforme se adicionou maior porcentagem de lignina, no entanto não houve diferença significativa entre as adições de 10 e 20% para TLM1 e entre 20 e 30% para TLM2.

Inicialmente esperava-se que, quanto maior a viscosidade e teor de sólidos, maior seria o grau de polimerização do adesivo e menor o tempo necessário para que ocorresse a sua completa polimerização. No entanto, os adesivos que tiveram os maiores valores de viscosidade e teor de sólidos foram os que apresentaram os maiores tempos de gelatinização. O baixo teor de sólidos e viscosidade dos adesivos formulados com a lignina metiolada tipo 1 pode ser resultado de poucos sítios ativos de ligação.

A análise de correlação de Pearson (r) apresentou correlações significativas entre todas as propriedades. O tempo de gelatinização teve influência do teor de sólidos (r= 0,71), do pH (r= 0,70) e da viscosidade (r= 0,68). O teor de sólidos teve correlação com

o pH (0,55) e a viscosidade ($r= 0,52$). E a viscosidade teve influência do pH ($r= 0,87$). As propriedades que melhor se correlacionaram foram o tempo de gelatinização com o teor de sólidos, e o pH com a viscosidade, que apresentaram os maiores valores de correlação, próximos a 1.

3.3 Propriedades das juntas de lâminas coladas

Nas Tabelas 6 e 7 são apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira em função dos tratamentos. A análise de variância indicou efeito significativo dos tratamentos na resistência ao cisalhamento das juntas de madeira coladas em função do tipo e porcentagem de lignina metiolada adicionadas, assim como da interação entre elas. Para a porcentagem de falha na madeira houve diferença significativa entre os tratamentos apenas em função do tipo de lignina metiolada.

Tabela 6. Valores médios de resistência ao cisalhamento (MPa), a seco, das juntas coladas de madeira de *Eucalyptus* sp. em função dos tratamentos

Tratamento	Lignina metiolada adicionada (%)		
	10	20	30
TLM1	3,0 ± 0,4* Aa	3,1 ± 0,4* Aa	2,6 ± 0,5* Aa
TLM2	3,5 ± 0,3 ^{ns} Aa	2,3 ± 0,2* Bb	2,5 ± 0,1* Ba
T0	4,0 ± 0,2		

Onde: Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada coluna e maiúscula ao longo de cada linha não diferem entre si a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e "ns" indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade); Média ± desvio padrão.

De modo geral, os valores de resistência observados para as juntas coladas ficaram abaixo do observado por Boa et al. (2014), que testaram juntas de madeira coladas de *Eucalyptus* sp. utilizando o adesivo de ureia-formaldeído comercial. Segundo estes autores, a resistência média ao cisalhamento para as juntas de madeira coladas com granulometria de adesivo 200 g/m² foi de 8,36 MPa, estando próxima à resistência da própria madeira, que foi de 10,67 MPa. A madeira utilizada no estudo destes pesquisadores possuía densidade básica média de 0,50 à 0,65 g/cm³.

Esperava-se que a baixa densidade observada para a madeira usada neste estudo (0,40 g/cm³) contribuísse para a maior absorção de adesivo, devido à maior porosidade presente na madeira. No entanto, a baixa densidade da madeira, associada à baixa resistência da madeira, de 6,1 MPa, referente a madeiras de lenho juvenil, resultou nos baixos valores de resistência observados.

A resistência média ao cisalhamento da madeira sólida utilizada para a confecção das juntas de madeira coladas ficou acima das resistências obtidas para as linhas de cola adesivas.

O adesivo testemunha apresentou a maior resistência ao cisalhamento, no entanto, não diferiu significativamente do tratamento TLM2 com 10% de lignina metiolada.

De modo geral, não houve diferença significativa da resistência ao cisalhamento das juntas coladas com lignina metiolada tipo 1 e tipo 2, exceto para as formulações com 20%. Para TLM1, a adição crescente de 10 até 30% de lignina metiolada não influenciou significativamente a resistência ao cisalhamento. Para TLM2, a maior resistência ao cisalhamento foi observada para adição de 10% de lignina metiolada, diferindo significativamente das demais. A resistência observada para o tratamento com 20% de lignina metiolada tipo 2 reduziu em 43% em relação à testemunha (T0).

A baixa resistência observada para os adesivos formulados com lignina metiolada pode ser resultado de tempo insuficiente de síntese dos adesivos, necessário para realizar as ligações de hidroximetilação e condensação que ocorre entre as moléculas de lignina com as de ureia e formaldeído. Para TLM2, o elevado tempo de gelatinização e baixo teor de sólidos podem ter afetado as ações de movimento e mobilidade do adesivo, resultando em ligações internas fracas nas partículas de madeira.

Tabela 7. Valores médios de porcentagem de falha na madeira para juntas coladas de madeira de *Eucalyptus* sp. em função dos tratamentos

Tratamento	Falha na madeira (%)
TLM1	45,80 ± 24,09* a
TLM2	4,58 ± 7,86 ^{ns} b
T0	51,45 ± 10,55

Onde: Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo da coluna não diferem entre si a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e "ns" indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade); Média ± desvio padrão.

Não houve efeito das diferentes porcentagens de lignina metiolada na falha da madeira. As maiores porcentagens de falha na madeira foram observados para TLM1, que não diferiram significativamente da testemunha. TLM2 apresentou uma porcentagem de falha na madeira média de apenas 5%, mas com um coeficiente de variação de 170%. Quanto maior a resistência na linha de cola, maior deve ser a porcentagem de falha na madeira, sendo este um indicador de boa qualidade da adesão, pois demonstra que a coesão do adesivo e a resistência na interface adesivo-madeira são mais altas que a resistência da própria madeira. Já um baixo percentual de falha na

madeira indica que a ruptura ocorreu com tensões menores que as suportadas pela madeira (ASTM, 2000). Para os tratamentos que receberam a lignina metiolada tipo 2 (TLM2) a baixa porcentagem de falha na madeira indica que o adesivo não penetrou na estrutura macro e microscópica da madeira ou, resultando em ligações internas fracas. Isso, possivelmente deveu-se ao baixo teor de sólidos do adesivo e elevado tempo de gelatinização dos mesmos.

De acordo com a norma ASTM D2559 e D5771 (ASTM, 2000), as amostras devem apresentar pelo menos 75 e 60% de falha na madeira, considerando o uso estrutural e não estrutural, respectivamente. Neste caso, as porcentagens de falha na madeira de todos os tratamentos foram inferiores à 60%, com correlação positiva significativa entre a porcentagem de falha na madeira e resistência ao cisalhamento na linha de cola ($r=0,40$).

3.4 Análise dos espectros IV

Na Figura 2 são apresentados os espectros no infravermelho (IV) para a lignina kraft em pó e a lignina metiolada tipo 2, que ao ser adicionada na síntese do adesivo ureia-formaldeído, apresentou as propriedades adesivas e de resistência mais semelhantes à testemunha.

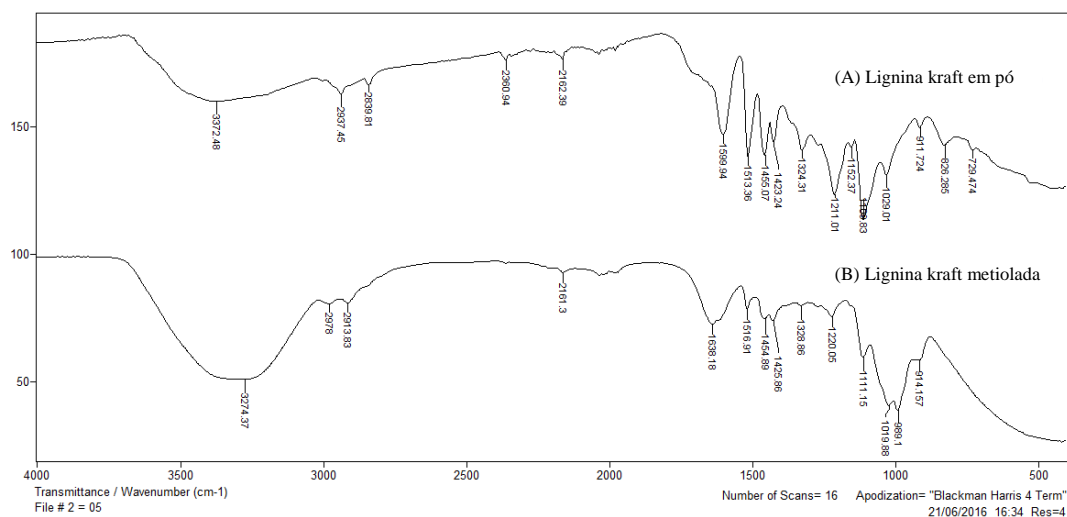


Figura 2. Espectro IV da lignina kraft em pó e lignina kraft metiolada tipo 2.

Na Tabela 8 é apresentada a descrição das principais bandas observadas para os espectros de cada material analisado.

Tabela 8. Atribuição das bandas no infravermelho da lignina kraft em pó e metiolada tipo 2

Número da banda	Banda (cm ⁻¹)*	Atribuições	Lignina kraft	Lignina metiolada tipo 2
1	3372-3374	Estiramento da ligação O-H de álcool e fenol	3372	3274
2	2840-2978	Estiramento C-H de carbono sp ³	2840, 2937	2978, 2914
3	2361	Estiramento O-H do grupo RSO ₃ H	2361	-
4	2161-2162	Deformações angulares N-H e -NH ₂	2162	2161
5	1600-1638	Deformação axial C=O	1600	1638
6	1423-1517	Estiramento C=C aromático	1513, 1455, 1423	1517, 1455, 1426
7	1324-1329	Anéis S e G condensados	1324	1329
8	989-1220	C-O de anéis guaiacólicos, de anéis siringílicos, de fenóis	1029, 1109, 1152, 1211	989, 1020, 1111, 1220
9	911-914	C-H aromáticos	911	914

* Fonte: adaptado de Saliba et al. (2001); Martins (2006); Barbosa (2008); Monteiro et al. (2012); Quinelato (2016).

A partir dos espectros da Figura 2 e as atribuições da Tabela 8, observa-se que a banda nº 1 foi mais intensa para a lignina kraft metiolada tipo 2, em relação à lignina kraft em pó, devido à diluição da lignina no formaldeído, que resultou em um aumento no número de ligações hidroxilas (O-H), indicando reação entre este elemento e a lignina. Além disso, houve um aumento das ligações C-O (banda nº 8) para a lignina kraft metiolada, o que também demonstra que a reação entre estes elementos, com a conversão da ligação dupla ligação (C=O) do formaldeído para uma ligação éter, possibilitando sua ligação à lignina. No entanto, a quantidade de formaldeído adicionada pode ter sido excessiva, devido à presença de um maior número de grupos amida (C=O) (banda nº 5) na lignina metiolada, referentes ao formaldeído, que, possivelmente não foram convertidas em ligações éter e que poderiam reagir com a lignina.

Na Figura 3 estão os espectros no infravermelho para o adesivo ureia-formaldeído e para o adesivo lignina-ureia-formaldeído com 10% de lignina metiolada tipo 2 e na Tabela 9 é apresentada a descrição das principais bandas observadas para os espectros.

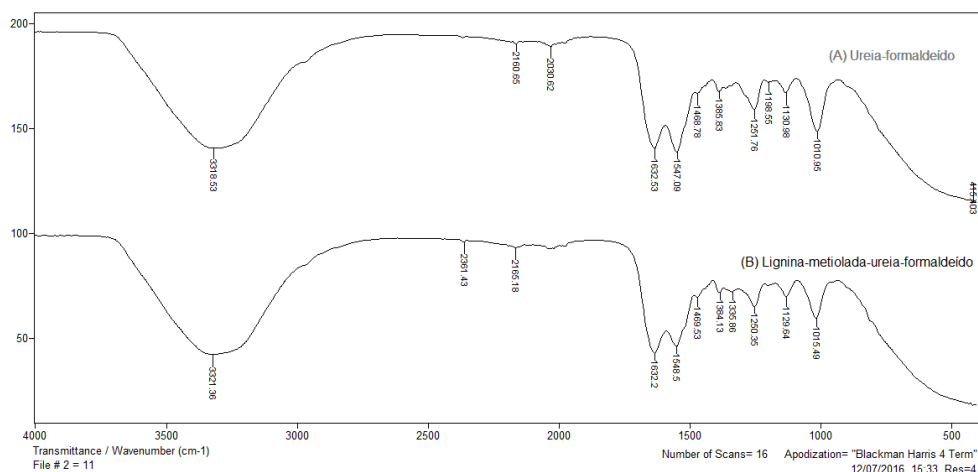


Figura 3. Espectros IV das sínteses adesivas ureia-formaldeído e lignina-metiolada-ureia-formaldeído.

Tabela 9. Atribuição das bandas no infravermelho da ureia-formaldeído

Número do pico	Sinal (cm ⁻¹)*	Atribuições	Ureia-formaldeído	Lignina-metiolada-ureia-formaldeído
1	3318-3321	Deformação axial O-H de álcool e fenol	3318	3321
2	2361	Estiramento O-H do grupo RSO ₃ H	-	2361
3	2031-2165	Deformações angulares N-H e -NH ₂	2161, 2031	2165
4	1632	Deformação axial C=O	1632	1632
5	1469-1548	Estiramento C=C aromático	1547, 1469	1548, 1469
6	1384-1386	Deformação angular CH ₂ e CH ₃	1386	1384
7	1336	Respiração do anel siringílico	-	1336
8	1250-1252	Estiramento C-N e deformação angular NH ₂	1252	1250
9	1130-1131	Estiramento C-O de éter alifático	1131	1130
10	1011-1015	Deformação axial C-O-C, de éter	1011	1015

* Fonte: adaptado de Saliba et al. (2001); Park et al. (2003); Martins (2006); Barbosa (2008); Katsukake (2009).

Observa-se um aumento na banda n^o 1, quando se adicionou lignina metiolada à composição do adesivo. Essa é equivalente às ligações O-H, provenientes das moléculas de água e de ligações que foram efetuadas entre os radicais hidroxilas da lignina (composto fenólico) com os radicais da ureia-formaldeído. Mas, observa-se uma redução na intensidade das bandas n^o 8 e 10, que indicam as ligações com o nitrogênio (N) e ligações de éter. Na última etapa da síntese, após a adição da última carga de

ureia, são formadas mais ureias metiladas, envolvendo a ligação de até três moléculas de formaldeído, que se ligam aos nitrogênios presentes em uma molécula de ureia. Possivelmente ocorreram mais ligações bi ou trimetiladas na síntese do adesivo testemunha, enquanto que para o adesivo com adição de lignina, houve mais ligações da ureia com apenas uma molécula de formaldeído. A lignina pode ter reagido com parte do formaldeído presente, restando um menor número de moléculas para efetuar as ligações diretas com a ureia.

4. CONCLUSÕES

- Os adesivos sintetizados com lignina metiolada tipo 1 apresentaram propriedades adesivas mais adequadas quando comparadas às sínteses que utilizaram a lignina metiolada tipo 2.
- A adição de 10% de lignina metiolada tipo 2 à formulação proporcionou melhores propriedades adesivas e resistência ao cisalhamento quando comparadas ao adesivo ureia-formaldeído comercial.
- Os espectros no infravermelho da lignina kraft e lignina kraft metiolada permitiram observar a ocorrência de interação da lignina com o formaldeído, devido ao aumento de ligações do tipo O-H e C-O.
- Pelos espectros do adesivo ureia-formaldeído e da lignina-metiolada-ureia-formaldeído observa-se a interação entre a lignina com os compostos do adesivo ureia-formaldeído, devido ao aumento de ligações do tipo O-H e alterações nas ligações com o nitrogênio e ligações de éter.
- Melhorias na metioloção da lignina devem ser pesquisadas, visando aumentar o grau de ligação da lignina metiolada com os elementos ureia e formaldeído, durante a síntese, constituindo um polímero com melhores propriedades adesivas.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Sociedade de Investigações Florestais (SIF).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J.M.de; GOMIDE, J.O.; SILVA, D. de J. Dissolução dos constituintes da madeira de eucalipto ao longo dos processos kraft contínuo convencional e aditivado. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 24, n. 2, p. 215-222, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM. **Annual book of ASTM standards**. Section 20. Volume 15.06 – Adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2000. 600p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 1084-97**: Standard test methods for viscosity of adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 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 Internacional, 2013, 2 p.

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 loading. Annual book of ASTM standards: adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 1998. 600 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 Internacional, 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 Internacional, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR ISO 12466-1**: Madeira Compensada – Qualidade de colagem. Parte 1: Métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2006, 9p.

AXEGARD, P. **The kraft pulp mill as a biorefinery**, STFI-Packforsk AB, 2007.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: UFV, 2008, 189 p.

BIANCHE, J.J. **Interface madeira-adesivo e resistência de juntas coladas com diferentes adesivos e gramatura**. 2014. 85 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

BOA, A. C.; GONÇALVES, F. G.; OLIVEIRA, J. T. S.; PAES, J. B.; ARANTES, M. D. C. Resíduos madeireiros de eucalipto colados com resina ureia formaldeído à temperatura ambiente. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 102, p. 279-288, 2014.

CAMPBELL, A. G.; WALSH, A. R. The present status and potential of kraft lignin-phenol-formaldehyde wood adhesives. **Journal of Adhesion**, v. 18, p. 301-314, 1985.

DENCE, C. W.; LIN, S. Y. In: LIN, S. Y.; DENCE, S. W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992, p. 3-19.

DIAS, L.M.S. **Síntese e caracterização de adesivos de lignin kraft de eucalipto**. 2014. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

FOELKEL, C. **Individualização das fibras da madeira de eucalipto para a produção de celulose kraft**. 2009. Disponível em: <www.celso-foelkel.com.br> Acesso em 12 de julho de 2016.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. H. **Lignins**. New York: Wiley Interscience, 1971, p. 241-266.

GOMIDE, J.L. **Tecnologia e química da produção de celulose**. Viçosa: Laboratório de Celulose e Papel, Universidade de Viçosa, 2006. 235 p.

GONÇALVES, A. R.; BENAR, P. Hydroxymethylation and oxidation of Organosolv lignins and utilization of the products. **Bioresource Technology**, v. 79, p. 103-111, 2001.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. **Relatório anual de 2015**. Brasília: IBÁ, 2016. 100 p.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF, 2005. 247p.

JOLLY, S.; SINGH, S. P.; SINGH, S. V.; GUPTA, R. C. Kinetics and mechanism of lignin formaldehyde resinification reaction. **Cellulose chemistry and technology**, v. 16, p. 511-522, 1982.

KATSUKAKE, A. **Uma revisão sobre a resina ureia-formaldeído (R_UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída**. 2009. 53 f. Monografia (Licenciatura plena em Química) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2009.

KHAN, M. A.; ASHRAF, S. M. Studies on thermal characterization of lignin substituted phenol formaldehyde resin as wood adhesives. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Dordrecht, v. 89 , n. 3, p. 993–1000, 2007.

- LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266-1290, 2014.
- MALUTAN, T., NICU, R., POPA, V. I. Contribution to the study of hydroxymethylation reaction of alkali lignin. **BioResources**, v. 3, n. 1, p. 13-20, 2008.
- MANSOURI, N. E.; PIZZ, A.; SALVADO, J. Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 1690-1699, 2007.
- MANKAR, S. S.; CHAUDHARI, A. R.; SONI, I. Lignin in phenol-formaldehyde adhesives. **International Journal of Knowledge Engineering**, v. 3, n. 1, p. 116-118, 2012.
- MARTINS, F. M. **Caracterização química e mineralógica de resíduos sólidos industriais**. 2006. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- MATSUSHITA, Y. Conversion of technical lignins to functional materials with retained polymeric properties. **Journal of Wood Science**, v. 61, p. 230-250, 2015.
- MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; ABREU, H. S. Compositional analysis by infrared spectroscopy of the lignin of *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake treated with growth regulators. **Biochemistry and Biotechnology Reports**, v. 1, n. 2, p. 48-56, 2012.
- NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L.; AQUINO, F. J. T.; VELOSO, D. P. Ozonólise das ligninas organossove e kraft eucalipto. Parte 2: cinética nos meios ácido e básico. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 578-583, 1998.
- NO, B.Y.; KIM, M.G. Syntheses and properties of low-level melamine-modified urea–melamine–formaldehyde resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 2559-2569, 2004.
- 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 & Adhesives**, v. 31, p. 524-529, 2011.
- PARK, B. D.; KIM, Y. S.; SINGH, A. P.; LIM, K. P. Reactivity, chemical structure, and molecular mobility of urea-formaldehyde adhesives synthesized under different conditions using FTIR and Solid-State ¹³C CP/MAS NMR Spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 2677-2687, 2003.
- PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. New York: Marcell Dekker, 1994. 680 p.

QUINELATO, C. **Métodos de extração da lignin do bagaço da cana-de-açúcar do Noroeste do estado de São Paulo**. 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, São José do Rio Preto, 2016.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; VELOSO, D. P. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v.31, n.5, p.917-928, 2001.

SOSA, I.R.H. **Sistemas multiagentes para controle inteligente da caldeira de recuperação**. 2007. 177 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **Acid – insoluble lignin in wood and pulp**: T222 om-98. Atlanta, 1998/1999.

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. **Determination of sodium, calcium, copper, iron, and manganese in pulp and paper by atomic absorption spectroscopy**: T 266 om-94. Atlanta, 1998/1999.

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, p. 191-198, 1997.

VIELL, J.; HARWARDT, A.; SEILER, J.; MARQUARDT, W. Is biomass fractionation by Organosolv-like processes economically viable? A conceptual design study. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 89-97, 2013.

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

YE, J.; QIU, T.; WANG, H.; GUO, L.; LI, X. Study of glycidyl ether as a new kind of modifier for urea-formaldehyde wood adhesives. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 6, p. 4086-4094, 2013.

CAPÍTULO 4

EFEITO DA ADIÇÃO DE CELULOSE NANOCRISTALINA NA SÍNTESE DE ADESIVOS UREIA-FORMALDEÍDO

RESUMO

As celuloses nanocrystalinas (CNC) são caracterizadas por sua elevada resistência mecânica, transparência e elevada área superficial, tornando vantajosa a sua aplicação na síntese de adesivos ureia-formaldeído. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de CNC na síntese de adesivos ureia-formaldeído, nas propriedades de juntas de lâminas coladas e nas propriedades físico-mecânicas de painéis MDP. Para as sínteses adesivas houve adição de 2, 4, 6 e 8% de CNC, absolutamente seca, em relação à massa de ureia adicionada além da síntese do adesivo sem adição de CNC. A adição da CNC foi realizada no início da última etapa das sínteses, caracterizado pelo fim do estágio de condensação. O experimento foi constituído de cinco tratamentos, além do adesivo comercial ureia-formaldeído, que foi empregado como testemunha. A viscosidade dos adesivos variaram entre 271 e 360 cP, de 7,9 à 9,0 para o pH e de 50,2 à 64,3% para o teor de sólidos. O tempo de gelatinização realizado à 130°C variou de 106 à 421 s, enquanto que à 180°C, variou entre 43 e 119 s. Foi observado efeito significativo da adição de celulose nanocrystalina sobre as propriedades adesivos, possibilitando o ajuste de modelos quadráticos com coeficientes de determinação (R^2) significativos e superiores a 53%. A resistência ao cisalhamento das juntas de lâminas coladas esteve entre 3,0 e 4,6 MPa para os adesivos formulados e variou de 3,4 a 4,3 MPa, especialmente para a condição a úmido e a seco, respectivamente, diferindo significativamente entre si, em ambos os casos. A porcentagem de falha na madeira variou entre 14 e 60%. Os maiores valores de resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira foram observados para o tratamento com 4% de adição de celulose nanocrystalina ao adesivo. A adição de celulose nanocrystalina (4%) na síntese do adesivo ureia-formaldeído possibilitou o aumento da resistência à tração perpendicular dos painéis MDP, em relação à síntese sem adição de celulose nanocrystalina, apesar de não diferirem significativamente entre si. Para as demais propriedades físicas e mecânicas, contribuiu negativamente.. Conclui-se que o adesivo ureia-formaldeído com adição de 4% de CNC teve as melhores propriedades adesivas e de resistência mecânica, quando comparada com as demais sínteses. Porém, novos estudos devem ser realizados a fim de melhorar as propriedades dos adesivos, especialmente para aumentar o teor de sólidos e reduzir o tempo de gelatinização.

Palavras-chave: adesivo termofixo; biorrefinaria; polímeros.

ABSTRACT

Nanocrystalline celluloses (CNC) are characterized by their high mechanical strength, transparency and high surface area, making their application in the synthesis of urea-formaldehyde adhesives advantageous. The objective of this work was to evaluate the effect of the addition of CNC on the synthesis of urea-formaldehyde adhesives, the properties of bonded sheet joints and the physical-mechanical properties of MDP panels. For the adhesive syntheses, there was addition of 2, 4, 6 and 8% of CNC,

absolutely dry, in relation to the mass of urea added besides the synthesis of the adhesive without addition of CNC. The addition of the CNC was performed at the beginning of the last step of the syntheses, characterized by the end of the condensation stage. The experiment consisted of five treatments, besides the commercial adhesive urea-formaldehyde, which was used as a control. The viscosity of the adhesives ranged from 271 to 360 cP, from 7.9 to 9.0 for pH and from 50.2 to 64.3% for the solids content. The gelatinization time at 130 ° C ranged from 106 to 421 s, while at 180 ° C it ranged from 43 to 119 s. It was observed a significant effect of the addition of nanocrystalline cellulose on the adhesive properties, allowing the adjustment of quadratic models with significant coefficients of determination (R^2) and above 53%. The shear strength of bonded sheet joints was between 3.0 and 4.6 MPa for formulated adhesives and ranged from 3.4 to 4.3 MPa, especially for wet and dry conditions, respectively, differing significantly between Yes, in both cases. The percentage of wood failure varied between 14 and 60%. The highest values of shear strength and percentage of failure in the wood were observed for the treatment with 4% addition of nanocrystalline cellulose to the adhesive. The addition of nanocrystalline cellulose (4%) in the synthesis of the urea-formaldehyde adhesive allowed the increase in the tensile strength perpendicular to the MDP panels, in relation to the synthesis without addition of nanocrystalline cellulose, although they did not differ significantly between them. For the other physical and mechanical properties, it contributed negatively. It was concluded that the adhesive urea-formaldehyde with addition of 4% of CNC had the best adhesive properties and mechanical resistance, when compared with the other syntheses. However, further studies must be carried out to improve the properties of the adhesives, especially to increase the solids content and reduce gelatinization time.

Keywords: thermoset adhesive; biorefinery; polymers.

1. INTRODUÇÃO

A celulose é considerada o polímero renovável mais abundante na biosfera, tendo inúmeras vantagens, como a biodegradabilidade, baixo custo, e possibilita um uso ambientalmente correto. É formada por unidades de glicose que contém três grupos hidroxílicos livres ligados aos carbonos 2, 3 e 6, os quais são responsáveis pelas interações intermoleculares. A partir dessas interações, ocorre a formação da parede celular da fibra, pela deposição sucessiva de camadas na parede. O conjunto de microfibrilas, que constitui as fibras, é formado por regiões cristalinas, altamente ordenadas e regiões amorfas desordenadas. As regiões cristalinas são resultado da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são resultadas da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização (HABIBI et al., 2007).

Os produtos derivados de celulose, tem ampla aplicação, com uso especialmente na produção de papel e também de filmes de celofane, explosivos, têxteis, fibras dietéticas, entre outros. Mas, por se tratar de um recurso renovável e de ampla

disponibilidade, existe um interesse crescente na aplicação da celulose como aditivo em sistemas com tecnologia avançada que utilizam a nanotecnologia para o desenvolvimento de novos produtos, como a celulose nanocristalina (CNC) e nanofibrilas de celulose, devidos às suas excelentes propriedades físicas e químicas, que podem ser aproveitadas (METTERS et al., 2013; HABIBI, 2014).

O termo nano é usado para designar itens de escala nanométrica, que se equivale a bilhonésima parte do metro, ou ainda como exemplo 80.000 vezes mais fino do que um fio de cabelo humano. O diâmetro médio dos nanocristais de celulose é de 2-20 nm, e comprimento entre 100-600 nm, podendo exceder 1 µm em alguns casos (HUBBE et al., 2008).

Os materiais nanocelulósicos podem ser extraídos por diversos métodos, a partir de diferentes biomassas vegetais (EICHHORN et al., 2010). Segundo Fujisawa et al. (2011), as nanoceluloses podem ser divididas em três grandes grupos. O primeiro refere-se às CNC, altamente cristalinas e isentas de defeitos, extraídas pela dissociação transversal das regiões amorfas presentes ao longo do eixo das fibras de celuloses, por meio de um processo químico de hidrólise ácida seguido de agitação mecânica da suspensão de nanocristais em água. Os ácidos mais utilizados no processo são o ácido sulfúrico, ácido nítrico e o ácido hidrocloreídrico, sendo que o ácido fosfórico e o ácido hidrobromico também podem ser usados na hidrólise ácida, embora em menor escala. O segundo trata-se da celulose microfibrilada, obtida por um método de desintegração mecânica da polpa celulósica em água. O terceiro refere-se à celulose nanofibrilada, que são extraídas lateralmente em suas unidades subestruturais de nanoescala (nanofibrilas) pelo uso da combinação de oxidação química com o reagente 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxy, seguida da desintegração mecânica em água, ou apenas pelo método de desintegração mecânica. Habibi (2014) ainda cita uma quarta classificação para os materiais nanocelulósicos referente à nanocelulose bacteriana é biossintetizada pela ação de microorganismos.

Entre estes biomateriais, destaque é dado para a extração dos nanocristais de celulose, que possuem como sinônimos os termos *nanowhiskers* de celulose (CNW), *whiskers* (Wh), celulose nanocristalina (CNC), nanofibras (NF), nanocelulose, entre outros. O foco principal está no desenvolvimento de técnicas viáveis economicamente para sua extração, modificações químicas superficiais destes materiais e o desenvolvimento de aplicações e novos produtos de acordo com a necessidade e exigências do mercado atual e futuro (SIQUEIRA et al., 2010). Moon et al. (2011) ressaltam, também a importância da fonte celulósica para as propriedades das CNC

obtidas, que podem influenciar no tipo e na geometria das CNC. As condições de extração do processo e a influência de pré-tratamentos, desintegração e processo de desconstrução da estrutura da parede da célula também interferem sobre as suas propriedades.

Quando isoladas e preparadas, as CNC passam a apresentar excelentes propriedades físico-mecânicas, óticas, magnéticas, elétricas e condutimétricas, abrangendo uma gama enorme de utilizações, diferente das propriedades obtidas por materiais vistos em escala macroscópica. As vantagens que englobam as CNC se relacionam às suas propriedades, como elevada resistência mecânica e rigidez, baixa densidade, durabilidade, distribuição uniforme de tamanho, elevada área superficial específica, baixo coeficiente de expansão térmica, alta hidrofiliabilidade, transparência óptica e comportamento de auto-moldagem que os possibilitam ser utilizados em diversos usos (SALAJKOVÁ, 2012; ZHOU et al., 2016).

Devido ao seu arranjo cristalino, esta forma de nanocelulose possui um elevado módulo de elasticidade, maior que o de materiais como o aço, alumínio e vidro, e com um módulo de resistência à tração paralela dos nanocristais pode atingir 145 GPa (LAHIJI et al., 2008), apresentando um potencial significativo como material de reforço, importante, por exemplo, na indústria automotiva (EICHHORN et al., 2010). De acordo com Duchemin et al. (2009), a parede cristalina da celulose tem uma resistência estimada de até 10 GPa e um módulo de elasticidade de 138 GPa, sendo comparado à resistência de materiais extremamente rígidos como, por exemplo, o aço.

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos visando à melhoria das propriedades mecânicas de adesivos para madeira pelo reforço dos adesivos com CNC (LIU et al., 2015). Neste contexto, a aplicação das CNC aos adesivos de ureia-formaldeído merece destaque, pois, em comparação com outros adesivos sintéticos, esse possui vantagens que incluem o baixo custo, facilidade de uso sob uma ampla variedade de condições de cura, requer baixas temperaturas de cura, possui certa solubilidade em água, resistência à microorganismos e à abrasão e, depois de polimerizada apresenta excelentes propriedades térmicas, além de ser incolor. No entanto, a resistência limitada à água e tendência à emissão de formaldeído destes adesivos são fatores que limitam o uso do mesmo, requerendo, portanto, adição de compósitos, a exemplo da CNC, que melhorem suas propriedades. Corroboram com essa pesquisa os trabalhos de Giese et al. (2014), que desenvolveram filmes constituídos de CNC e ureia-formaldeído, e verificaram que a combinação destes produtos proporcionou a formação de um filme com elevada

resistência iônica, estabilidade, além de proporcionar uma estrutura flexível, mesoporosa, incolor, translúcida, insolúvel e iridescente.

Siqueira et al. (2010) constataram em seus estudos que as CNC provenientes de várias fontes lignocelulósicas, quando testadas como material de reforço em nanocompósitos usando diferentes matrizes poliméricas como borracha natural, poliestireno, ácido polilático (PLA) e polivinil acetato (PVA), melhoraram as propriedades mecânicas de acordo com a concentração e homogeneidade da dispersão das CNC. Como relatam Liu et al. (2015), as CNC podem melhorar a resistência e durabilidade de produtos bem como reduzir danos provenientes de atritos, aderência, desgastes ou elevada luminosidade incidida sobre algum produto que o possa comprometer. Alguns usos podem ser atribuídos na produção de filmes, cosméticos, produtos estruturais, material de enchimento em matrizes poliméricas, bioplásticos, aditivos de tinta e membranas de condutividade elétrica.

Em virtude de haver poucos trabalhos com ureia-formaldeído e CNC na síntese, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de CNC na síntese de adesivos ureia-formaldeído como agente de reforço mecânico para aumentar a resistência mecânica de juntas de madeira colada e melhorar as propriedades físico-mecânicas de painéis do tipo *Medium Density Particleboard* (MDP).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização das celulosas nanocristalinas

As CNC utilizadas nesse estudo foram adquiridas do *Process Development Center*, da Universidade de Maine, em Orono, EUA, provenientes de polpa celulósica originada de um mix de espécies de coníferas, obtido por hidrólise ácida com ácido sulfúrico.

O índice de cristalinidade (I_c) dos nanocristais de celulose foram determinados pela técnica de difração de raio-X (X-ray Diffraction System/ X' Pert PRO), a temperatura ambiente, utilizando filtro de Ni e radiação Co- α ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$), variação angular de 5 a 50° (2 θ), velocidade de 3°/min, tensão de 40kV e corrente de 30 mA. Para o cálculo do I_c foi utilizado o software Origin 8.0, de acordo com o método de Segal et al. (1959), por meio da relação entre os picos de intensidade máxima (2 θ próximo a 26°) e mínima (2 θ próximo a 21°) de difração, após correção da linha base.

A morfologia da CNC como o comprimento (C) e o diâmetro (D), foi realizada através de imagens obtidas em microscópio eletrônico de transmissão modelo Zeiss EM 109 a 80 kV, no Núcleo de Microscopia e Microanálise (NMM) da Universidade Federal de Viçosa (UFV). A solução de nanocristais (0,5 g/l) foi sonicada por 5 minutos a 16 kHz (Soni-tech ultrasonic cleaning, SONI-TOP 412), e depositada em grids de cobre de 300 mesh recobertos com Formvar (0,5% em clorofórmio), posteriormente, foi gotejada sobre os nanocristais uma solução de acetato de uranila 2% como contrastante, para facilitar a observação das estruturas. O comprimento e o diâmetro dos nanocristais foram medidos (100 mensurações) através do programa Image Pro-Plus 4.5.

A morfologia dos nanocristais também foi observada através de microscopia de força atômica (AFM). As medições em microscópio de força atômica das amostras foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa-MG, Brasil. Em lâminas de mica foram depositadas suspensão dos nanocristais sonicados, secos em estufa a 30 °C por 24 horas. As lâminas foram ligadas a um disco de AFM, e as imagens da topografia dos nanocristais foram obtidas em modo de contato intermitente em áreas aleatórias de 5 x 5 μm^2 , utilizando um microscópio de varredura por sonda (NT-MDT/Ntegra Prima).

O potencial zeta das CNC foi determinado pela técnica de espalhamento de luz dinâmico (Dynamic Light Scattering – DSL) e pela medida da mobilidade eletroforética, utilizando o equipamento Zetasizer, Nano Series da Malvern Instruments. Foram retiradas alíquotas de 3 mL de cada amostra de suspensão de CNC, acondicionadas em cubeta de vidro, a 20°C, realizando-se a diluição das amostras mais concentradas para leitura no equipamento.

O espectro no infravermelho da CNC foi obtido por espectrômetro Varian FT-IR 660, por reflectância total atenuada (ATR) na faixa de 400 – 4000 cm^{-1} .

2.2 Síntese dos adesivos

A síntese do adesivo testemunha (T0) de ureia-formaldeído se baseou nos trabalhos apresentados por Pizzi e Mittal (1994), No e Kim (2004), Park e Jeong (2011) e Ye et al. (2013). A razão molar inicial de formaldeído:ureia foi de 2,09:1, para obter razão molar final de 1,26:1, adicionando-se 170 g de formaldeído (diluído à 37%; peso molecular= 30,03 g/mol) e 60 g de ureia (peso molecular= 60,06 g/mol) em um balão bitubulado de fundo chato de 500 mL. A determinação da razão molar entre os elementos considerou a relação entre o peso molecular de cada elemento e a quantidade

adicionada, em massa de cada um. O balão foi instalado sobre uma chapa de aquecimento, equipado com um condensador e termômetro, em agitação constante. Aqueceu-se o conjunto até atingir temperatura de 90°C. Neste momento ajustou-se o pH da solução para 9,0, utilizando NaOH, mantendo-se o aquecimento a 90°C por 45 minutos.

Em seguida, o pH da solução foi ajustado para 4,5, com aplicação de ácido fórmico (30%). A reação continuou sob temperatura de 90°C durante 15 minutos. Na sequência, 30 g de ureia foram adicionadas à solução, mantendo-se a temperatura de 90°C por mais 20 minutos, que foi o tempo necessário para que ocorresse o aumento da viscosidade da solução. Transcorrido esse tempo, o pH da mistura foi ajustado para 8,0 aproximadamente, com adição de NaOH. Por fim, acrescentou-se 10 g de ureia e a temperatura foi reduzida para 70°C, mantendo-se a reação por mais 45 minutos. Após esse período, ajustou-se o pH para 8,0, quando necessário, seguido do seu resfriamento até a temperatura ambiente. A razão molar final foi de 1,26:1, referente aos 170 g de formaldeído e 100 g de ureia. Ao final da síntese, não houve a remoção do excesso de água presente na solução, comumente realizado na síntese de adesivos comerciais e que elevaria a concentração de sólidos do adesivo.

Para as sínteses de ureia-formaldeído que receberam CNC na síntese, a adição das CNC ocorreu juntamente com a adição da última carga de ureia (10 g), permanecendo em agitação na mesma temperatura durante 45 minutos. Por fim, ajustou-se o pH para 8,0, quando necessário, seguido do seu resfriamento. As porcentagens de CNC foram de 2, 4, 6 e 8% de massa absolutamente seca em relação à massa total de ureia adicionada na síntese. Ao final da síntese, não houve a remoção do excesso de água presente na solução, comumente realizado na síntese de adesivos comerciais e que elevaria a concentração de sólidos do adesivo.

2.3 Propriedades dos adesivos

Após o preparo dos adesivos determinaram-se o seu teor de sólidos, pH, viscosidade, tempo de gelatinização e análise de infravermelho (FTIR).

O teor de sólidos foi obtido de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 1490-01 (2013), sem a adição de água destilada ao adesivo para realizar as pesagens.

A determinação do pH foi feita em pHmetro digital, a temperatura de 25°C, calibrado a pH 4 e 7, utilizando-se soluções tampão padronizadas. Utilizou-se

aproximadamente 200 mL dos adesivos em três repetições, segundo a norma E70-07 (ASTM, 2015).

A viscosidade dos adesivos foi determinada segundo a norma americana ASTM D 1084-97 – método B (1998). Utilizou-se um viscosímetro de Brookfield-LV (cp), com haste (spindler) número 3, velocidade de 12 rpm e fator de conversão de 100, em amostras de aproximadamente 250 mL.

O tempo de gelatinização foi obtido com amostras de 1 g dos adesivos, que foram colocados em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro, em cujo interior foi mergulhado um bastão de vidro. O conjunto tubo-bastão foi mergulhado em um banho de glicerina à temperatura de 130 e 180°C, cronometrando-se o tempo gasto para a polimerização do adesivo, conforme a norma D 2471-99 (ASTM, 1999). Para a determinação do tempo de gelatinização, 2,0% de catalisador de sulfato de amônia, solução a 20%, foi adicionado à formulação, em relação ao seu teor de sólidos.

Os espectros no infravermelho dos adesivos foram obtidos por espectrômetro Varian FT-IR 660, por reflectância total atenuada (ATR) na faixa de 400-4000 cm⁻¹ de amostras sólidas.

2.4 Produção e propriedades das juntas de lâminas coladas

Para a determinação da resistência ao cisalhamento da linha de cola e porcentagem de falha na madeira, lâminas de madeira de *Eucalyptus* sp., com 7 anos de idade, oriunda da última tora retirada das árvores, próxima à copa, com densidade básica média de 0,40 g/cm³ e resistência média ao cisalhamento de 6,1 MPa, medindo 0,6 x 10,0 x 40,0 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, foram coladas empregando-se uma gramatura de 200 g/m² de adesivo com 2,0% de catalisador de sulfato de amônia, solução a 20%, em relação ao seu teor de sólidos. O teor de umidade das lâminas foi de aproximadamente 8%, em base seca. O pH da madeira foi de 4,7.

Após a aplicação do adesivo, em face dupla, as lâminas foram pré-prensadas a frio por seis minutos e, em seguida realizou-se a prensagem em prensa hidráulica à 130°C a pressão de 12 kgf/cm², durante 8 minutos. Depois da prensagem, as lâminas foram acondicionadas em uma câmara de climatização a 20 ± 2°C de temperatura e 65 ± 3% de umidade relativa até atingir massa constante. Em seguida, os corpos de prova foram confeccionados com as dimensões de 0,32 x 2,54 x 8,26 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, para determinação da resistência ao cisalhamento a

seco e porcentagem de falha na madeira, de acordo com a norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 1998). A determinação da resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira após 24 horas de imersão em água à $20 \pm 3^\circ\text{C}$ foi feita de acordo com os procedimentos da norma NBR ISO 12466-1 (ABNT, 2006).

2.5 Produção e propriedades de painéis MDP

Produziu-se painéis MDP com partículas de madeira de *Eucalyptus* sp. fornecidas por uma empresa do setor. Na Tabela 1 é apresentada a distribuição granulométrica das partículas utilizadas na confecção dos painéis MDP, realizada segundo a norma NBR NM 248 (ABNT, 2003).

Tabela 1. Distribuição granulométrica das partículas utilizadas na camada interna e externa dos painéis MDP

Malha da peneira	Massa de partículas retida em cada peneira (%)	
	Camada interna	Camada externa
4,750 mm	6,0	0,0
2,360 mm	15,9	0,0
1,400 mm	27,2	0,0
0,850 mm	27,8	2,0
0,425 mm	18,9	22,8
0,300 mm	3,3	30,1
0,150 mm	1,0	36,1
< 0,150 mm	0,0	8,9

Os painéis MDP foram produzidos utilizando o adesivo ureia-formaldeído-formaldeído comercial, doado por uma empresa produtora de adesivos, ureia-formaldeído sintetizado em laboratório e ureia-formaldeído sintetizado com 4% de CNC.

As partículas foram secas em estufa com circulação de ar forçada, em temperatura de 45°C , até teor de umidade de 3% (base massa seca).

Foram aplicados 6 e 8% de sólidos de adesivo (a.s.) nas partículas que compuseram a parte interna e externa dos painéis, respectivamente, por meio de aspersão, em uma encoladeira do tipo tambor giratório. As partículas mais finas, da camada externa foram depositadas na encoladeira, recebendo o adesivo. Após 1 minuto da aspersão de todo o do adesivo, as partículas foram retiradas da encoladeira, a qual foi limpa para o recebimento das partículas da camada externa, que seguiram o mesmo processo de aplicação do adesivo.

Após a aspersão do adesivo, as partículas foram distribuídas em uma caixa formadora de colchão, com dimensões de 40 cm x 40 cm. Os painéis MDP foram constituídos de três camadas, sendo as duas externas formadas por partículas de menor granulometria e a camada central por partícula de maior granulometria, na proporção 20:60:20, para formação das três camadas dos painéis. Após pré-prensagem de 1 minuto, o colchão foi levado para a prensa, onde passou por um ciclo de prensagem de 8 minutos, em temperatura de 180°C e pressão de 32 kgf/cm². Os painéis foram produzidos tendo como meta uma densidade de 620 kg/m³, e dimensões finais de 40 x 40 x 1 cm, para comprimento, largura e espessura, respectivamente.

Os corpos de prova foram confeccionados segundo a norma NBR 14810 (ABNT, 2002), sendo determinados a umidade de equilíbrio higroscópico (UEH), densidade aparente (DA), inchamento em espessura e absorção de água após 2h de imersão, resistência à tração perpendicular, módulo de ruptura (MOR) e de elasticidade (MOE) à flexão estática e arrancamento de parafuso. Os valores de inchamento em espessura e absorção de água foram comparados com os que constam na norma DIN 68m 761-1 (1961) (SANTANA e PASTORE, 1981), enquanto que para os demais ensaios, os valores foram comparados as estabelecido na norma ANSI/A1-208 (ANS, 1993). Todos foram ensaiados após atingirem a umidade de equilíbrio higroscópico (UEH) em câmara climática à temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $65 \pm 3\%$.

2.6 Delineamento experimental

Para as propriedades adesivas, o experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, composto pelos adesivos ureia-formaldeído comercial, usado como testemunha (TC), síntese de ureia-formaldeído (T0) e síntese ureia-formaldeído com adição de 2 (T2), 4 (T4), 6 (T6) e 8 % (T8) de CNC ao adesivo ureia-formaldeído, em três repetições. Os dados dos tratamentos T0, T2, T4, T6 e T8 foram submetidas à análise de variância (ANOVA) e, quando estabelecido efeito significativo, as médias foram comparados entre si, por meio do teste de Tukey, a 95% de probabilidade. Cada tratamento foi comparado com a testemunha (TC) pelo teste Dunnet a 95% de probabilidade.

O coeficiente de correlação de Pearson (r) foi empregado para determinar o grau de correlação entre as variáveis dependentes viscosidade, teor de sólidos, pH e tempo de gelatinização com a variável independente porcentagem de CNC, dos adesivos sintetizados. Quando as correlações foram significativas elaboraram-se modelos

matemáticos que melhor representaram o comportamento da variável dependente com base na independente. A seleção dos modelos se baseou no coeficiente de determinação (R^2) mais elevado e que fosse significativo pelo teste F (5% de probabilidade de erro).

Para a resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira, o experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado em um esquema fatorial 2×5 , sendo duas condições de umidade (a seco e a úmido) e quatro porcentagens de adição de CNC (0, 2, 4, 6 e 8%), juntamente com a síntese de ureia-formaldeído sem adição de CNC, em oito repetições. Os dados foram analisados com auxílio da análise de variância (ANOVA) e, quando estabelecido efeito significativo, as médias foram comparadas entre si, por meio do teste de Tukey, a 95% de probabilidade. Cada tratamento foi comparado ao adesivo ureia-formaldeído comercial (TC) pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade. O coeficiente de correlação de Pearson (r) foi empregado para determinar o grau de correlação entre a resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira das juntas de lâminas coladas.

Para a análise das propriedades físicas e mecânicas dos painéis MPD, o experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, composto de três tratamentos (TC, T0 e T4), em três repetições. Os dados foram analisados com auxílio da análise de variância (ANOVA) e, quando estabelecido efeito significativo, as médias foram comparadas entre si, por meio do teste de Tukey, a 95% de probabilidade. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa STATISTICA 7.0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização das celuloses nanocristalinas

A Figura 1 mostra o difratograma de raio-X referente à nanocelulose caracterizada neste estudo.

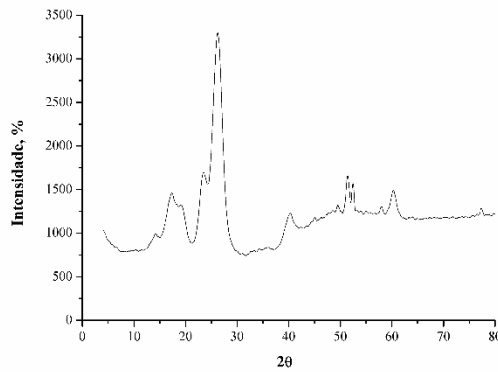


Figura 1. Difratograma de raio-X de celulose nanocristalina.

O índice de cristalinidade da CNC foi calculado a partir do difratograma (Figura 1). Como esperado, o seu índice de cristalinidade foi elevado, de 95,6%, de acordo com a metodologia utilizada para o seu cálculo, após a deconvolução das curvas, semelhante ao valor encontrado por Damásio (2015), para CNC originada de um mix de espécies de coníferas, que foi de 96,2%.

O valor encontrado é condizente ao processo de obtenção da mesma, uma vez que os mecanismos de hidrólise utilizando ácidos fortes removem as regiões amorfas, aumentando a frequência das regiões cristalinas (PÄÄKKÖ et al., 2007). De acordo com estudos realizados por Kim et al. (2010), materiais com maiores índices de cristalinidade são mais resistentes à degradação térmica.

Nas figuras 2 e 3 são apresentados as formas e dimensões das partículas de nanocristais de celulose respectivamente.

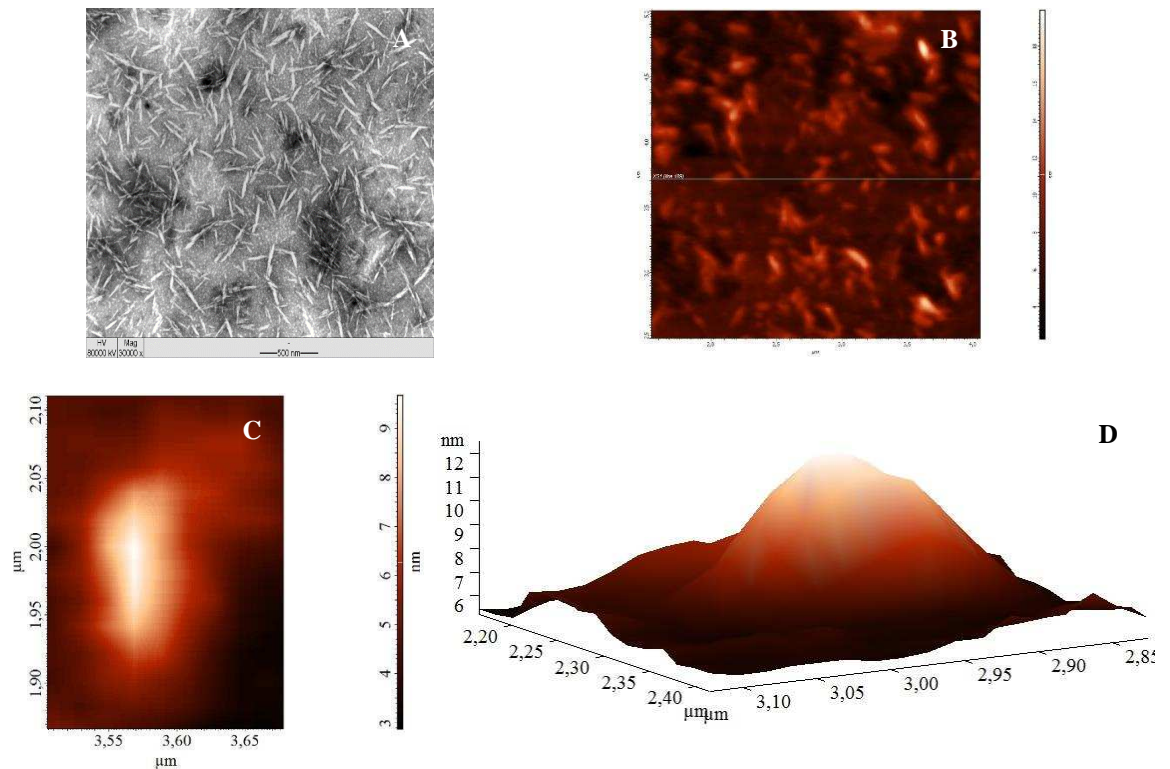


Figura 2. A) Micrografia eletrônica de transmissão das CNC, aumento de 30000x; B) Micrografia de força atômica varredura de 5x5 μm^2 ; C) Varredura de 1x1 μm^2 (detalhe de um nanocristal), D) Imagem 3D da superfície dos nanocristais em B e C.

A estrutura física das CNC (Figura 2A e 2B) observada em MFA remete a pequenos cilindros ou bastonetes, cujas dimensões (comprimento e diâmetro) estão na escala nanométrica. Os nanocristais de celulose não possuem comprimento elevado, porém, sua cristalinidade é elevada por se tratar apenas de regiões cristalinas do polímero original. O formato de bastonete é claramente observado ao analisar o formato individual de uma CNC (Figura 2C) e ao traçar o perfil 3D (Figura 2D).

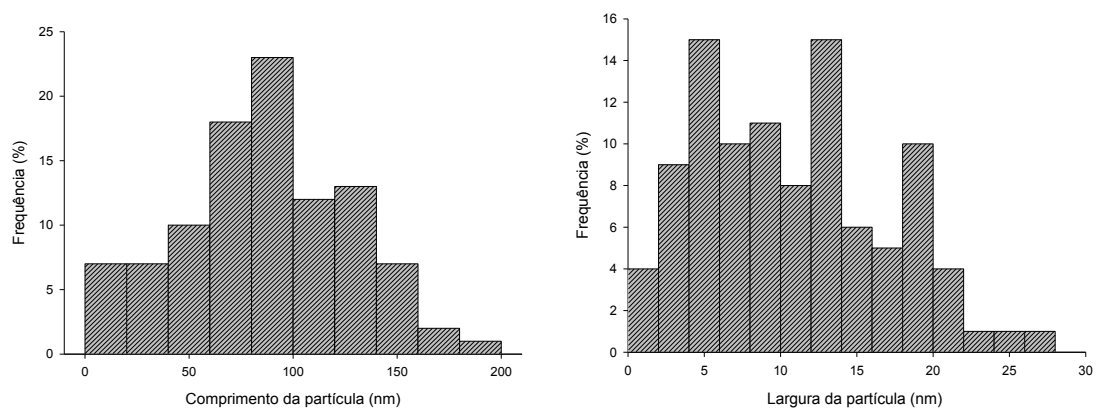


Figura 3. Distribuição das dimensões (comprimento e largura) das CNC.

Segundo a distribuição das dimensões (Figura 3), as CNC possuem comprimento médio de 85,48 nm e largura média de 10,32 nm. De acordo com Cao et al. (2012) o

método mais utilizado para a obtenção de nanocristais de celulose é a hidrólise com ácido forte, por meio da qual as CNC são obtidas, com comprimento variando de 100-200 nm e 20-40 nm de largura. Tais medidas são equivalentes ao apresentado por Klemm et al. (2011), com diâmetros de 5-70 nm e comprimento entre 100-250 nm.

A diferença entre os valores obtidos e o intervalo descrito na literatura se deve aos processos de extração e obtenção, também devido ao ácido utilizado para a hidrólise e conseqüente obtenção das CNC. De modo geral, a região amorfa da molécula de celulose é mais suscetível ao ataque ácido que os domínios cristalinos, portanto mais suscetível a ação hidrolítica. Dessa forma os pequenos bastonetes cristalinos são isolados adquirindo forma cilíndrica devido sua estrutura morfológica original no polímero de celulose na parede da fibra.

A dimensão nanométrica (1-100 nm) da CNC pode resultar em elevada interação com o adesivo ureia-formaldeído a partir de pequenas porcentagens adicionadas, em virtude de sua elevada área superficial específica. De acordo com Hu et al. (2014), as vantagens da sua adição aos adesivos são decorrentes da melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas do novo adesivo obtido. Dufresne (2013) corrobora e diz que a alta cristalinidade e rigidez da CNC propiciam melhorias nas propriedades mecânicas dos painéis produzidos com adesivos à base de CNC.

O potencial zeta é utilizado para estimar as cargas superficiais que causam repulsão entre as partículas, fazendo com que a suspensão seja mais estável em meio aquoso, não ocorrendo aglomerações (LU et al., 2014). E quanto mais negativo for o valor do potencial zeta estimado, mais estáveis serão as partículas em solução aquosa, garantindo baixa taxa de sedimentação de partículas, sendo que as presenças de grupos sulfatos se mostram como os maiores responsáveis pela estabilidade das suspensões. De acordo com os resultados, as CNC possuem carga residual superficial de caráter aniônico de - 56,96 mV, sendo altamente negativos e estáveis. Isso se deve à hidrólise com ácido sulfúrico. A hidrólise com ácido sulfúrico da celulose induz à enxertia de grupos sulfatos, distribuídos aleatoriamente sobre a superfície da CNC, e conduz à criação de pequenas nanopartículas em que na superfície há presença de carga (LU et al., 2014).

Na Figura 4 é apresentado o espectro no infravermelho (IV) para a CNC.

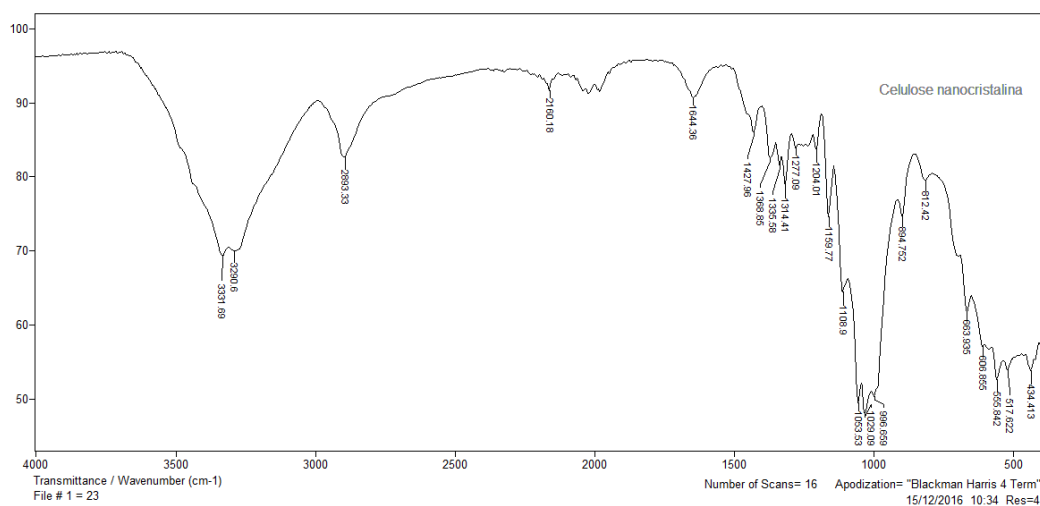


Figura 4. Espectro IV da celulose nanocristalina.

As principais bandas observadas no espectro da CNC são de 3332 cm^{-1} e 3291 cm^{-1} , correspondentes à vibração das ligações -O-H. O sinal 2893 cm^{-1} representa as ligações C-H, característico de materiais celulósicos, semelhante ao encontrado por Lu et al. (2014). A banda de 1644 cm^{-1} indica as ligações C=O dos ácidos carboxílicos. Os nanocristais de celulose apresentam regiões sulfatadas remanescentes da hidrólise ácida realizada para sua obtenção. A presença de enxofre (S) é representada pelas ligações S=O, na faixa de absorção de $1120\text{-}1160$ e $1310\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ (BARBOSA, 2008) e, estão presentes nesse espectro com os sinais entre $1110\text{-}1160$ e $1314\text{-}1369\text{ cm}^{-1}$, devido às reações de esterificação ocorridas no processo de obtenção da CNC. Um sal de ácido carboxílico (RCOO⁻) pode apresentar faixas de absorção assimétricas de $1335\text{-}1440\text{ cm}^{-1}$ e que confirmam a hipótese da presença do grupamento COONa (BARBOSA, 2008) e que estão presentes na CNC estudada, com faixas entre $1336\text{-}1428$, também decorrentes do processo de extração da CNC. E os picos entre 895 e 1053 cm^{-1} estão associados com as vibrações de ligações do polímero de celulose, C-O e C-H, presentes na cadeia do polímero.

3.2 Propriedades dos adesivos

Na tabela 2 são apresentados os valores médios das propriedades dos adesivos. Pela análise de variância entre os tratamentos observou-se diferença significativa para todas as propriedades adesivas.

Tabela 2. Valores médios de viscosidade, pH, teor de sólidos e tempo de gelatinização dos adesivos

Tratamento	Viscosidade (cP)	pH	Teor de sólidos (%)	Tempo de gelatinização (s)	
				130°C	180°C
TC	390 ± 0	7,9 ± 0,3	64,3 ± 0,4	106 ± 3	43 ± 2
T0	250 ± 0* c	8,3 ± 0,1* c	50,2 ± 0,5* c	154 ± 10 ^{ns} c	66 ± 7* c
T2	217 ± 21* c	9,0 ± 0,1* a	50,5 ± 0,2* bc	407 ± 34* a	119 ± 10* a
T4	392 ± 38 ^{ns} b	8,3 ± 0,1* c	51,1 ± 0,1* ab	421 ± 32* a	108 ± 0,15* ab
T6	630 ± 10* a	8,6 ± 0,1* b	51,4 ± 0,2* a	317 ± 20* b	113 ± 5* a
T8	397 ± 6 ^{ns} b	8,4 ± 0,1* c	50,5 ± 0,2* bc	356 ± 13* ab	87 ± 7* bc

Onde: * Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada coluna não diferem entre si a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e ^{ns} indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade); Média ± desvio padrão.

A viscosidade dos adesivos teve variação de 190% entre os tratamentos, com a maior viscosidade observada para o tratamento T6 e as menores observadas para T0 e T2. Apesar da variação existente, as viscosidades estão dentro da faixa aceitável de aplicação, que pode chegar à aproximadamente 1000 cP, no entanto vai limitar o modo de aplicação do adesivo, uma vez que aplicação por sistema de aspersão requer viscosidades menores, inferiores à 600 cP (GONÇALVES e LELIS, 2009). O aumento na adição de CNC ao adesivo de ureia-formaldeído proporcionou um aumento gradativo da viscosidade entre T0 e T6, reduzindo em T8. Em virtude do pequeno tamanho das moléculas de CNC e elevada área superficial específica, existe maior interação destas com as moléculas de ureia e formaldeído, gerando um polímero maior e com mais ligações cruzadas, durante a síntese, o que eleva a sua viscosidade (HU et al., 2014). Porém, a adição de 8% de CNC pode ter interferido negativamente na síntese, bloqueando parte das ligações, o que reduziu a viscosidade. Apenas T4 e T8 não diferiram significativamente do adesivo ureia-formaldeído comercial (TC).

A amplitude do pH entre as sínteses adesivas foi de 8,5 %, e todos os tratamentos diferindo significativamente de TC. O ajuste do pH foi efetuado na última etapa da síntese, estipulado para estar entre 7,8 e 8,5, sendo este o padrão para os adesivos de ureia-formaldeído, para não ocorrer a formação de fase ou pré-cura dos adesivos. Observa-se que apenas o adesivo T2 ficou com um pH acima deste padrão, diferindo significativamente dos demais.

O teor de sólidos dos adesivos ficou entre 50,2 e 51,4%, com os maiores valores observados para T4 e T6. Verificou-se que a partir da síntese T0 houve um aumento gradativo no teor de sólidos dos adesivos à medida que se adicionou CNC até a adição de 6% (T6). Possivelmente, a adição de CNC ocasionou um aumento da interação e

formação de ligações cruzadas com as moléculas de ureia e formaldeído, elevando o grau de polimerização, aumentando o teor de sólidos. Acima disso, com a adição de 8% de CNC, houve uma redução no teor de sólidos, assim como a redução na viscosidade em relação à T6, possivelmente pela redução das ligações entre as moléculas de CNC com a ureia e formaldeído, pelo excesso de CNC, não havendo mais sítios ativos para a ligação entre os elementos.

De acordo com Iwakiri (2005), o teor de sólidos padrão para o adesivo de ureia-formaldeído está em torno de 60-65%. Neste sentido, apenas o adesivo comercial apresentou valor dentro da norma, diferindo significativamente dos demais. O teor de sólidos é responsável pela fluidez do adesivo, permitindo a transferência do adesivo ao longo das superfícies das partículas e entre partículas e a sua penetração na estrutura macro e microscópica da madeira, o que formará a ligação interna na madeira.

Nas sínteses adesivas comerciais, o teor de sólidos é ajustado ao final da síntese, com a remoção do excesso de água por sistema a vácuo ou pressão. Mas isso não foi realizado para as sínteses adesivas de T0 à T8, o que resultou nos baixos teores de sólidos. Esse controle, assim como o do teor de sólidos também é feito durante a etapa de condensação, envolvendo mudanças no tempo desta etapa, assim como o controle do pH e temperatura, o que afeta a intensidade da reticulação cruzada e do grau de polimerização do adesivo.

O tempo de gelatinização foi cronometrado para duas temperaturas e, em ambas os menores tempos de polimerização ocorreram para o adesivo T0, que diferiu significativamente das demais na temperatura de 130°C e não diferiu de T8 à 180°C. Assim como observado para a viscosidade e teor de sólidos, houve uma tendência ao aumento do tempo de gelatinização à medida que se acrescentava maior porcentagem de CNC, entre 4 e 6%, reduzindo na porcentagem de 8%.

Entre as sínteses adesivas, o tempo de gelatinização teve uma amplitude de 179%, entre os tratamentos, sendo que apenas T0 não diferiu significativamente do adesivo comercial (TC). À temperatura de 180°C, esta amplitude foi de 80%, com todos os tratamentos diferindo significativamente de TC. Na última etapa das sínteses adesivas houve adição de uma carga de ureia, responsável por formar novas ureias metiladas e, como consequência, causam um prolongamento a vida útil do adesivo assim como o aumento no tempo necessário para a sua completa polimerização.

Para todos os adesivos foi adicionado 2% de catalisador (sulfato de amônia, a 20%) em relação ao teor de sólidos dos adesivos. O adesivo ureia-formaldeído é sintetizado tendo pH alcalino e a sua polimerização ocorre em pH ácido, sendo o

catalisador o responsável por causar a acidificação do meio. Porém, os adesivos sintetizados apresentaram pH maior ao observado para o adesivo comercial. Logo, acredita-se que a adição de 2% de catalisador foi insuficiente para reduzir o pH destes adesivos, tendo como consequência maior tempo de gelatinização, requerendo, portanto, maior tempo para completar as ligações cruzadas entre os elementos presentes no adesivo, até atingir a máxima polimerização.

Neste sentido, a redução do tempo de polimerização dos adesivos ureia-formaldeído sintetizados (T0 à T8) pode ser obtida pela redução do pH durante as sínteses ou adição de uma maior porcentagem de catalisador. O tempo de gelatinização influencia na produtividade das fábricas uma vez que, somado ao tempo necessário para o aquecimento uniforme do todo o painel, representa o tempo de prensagem. E quanto menor o tempo de prensagem, maior é a produtividade da fábrica e menor é o custo energético do processo. Por isso é importante que reduzir esse tempo para tornar o uso destes aditivos viáveis.

Na Figura 5 são apresentados os valores médios observados e estimados pelas equações que melhor explicaram as correlações existentes entre as propriedades adesivas e a porcentagem de CNC.

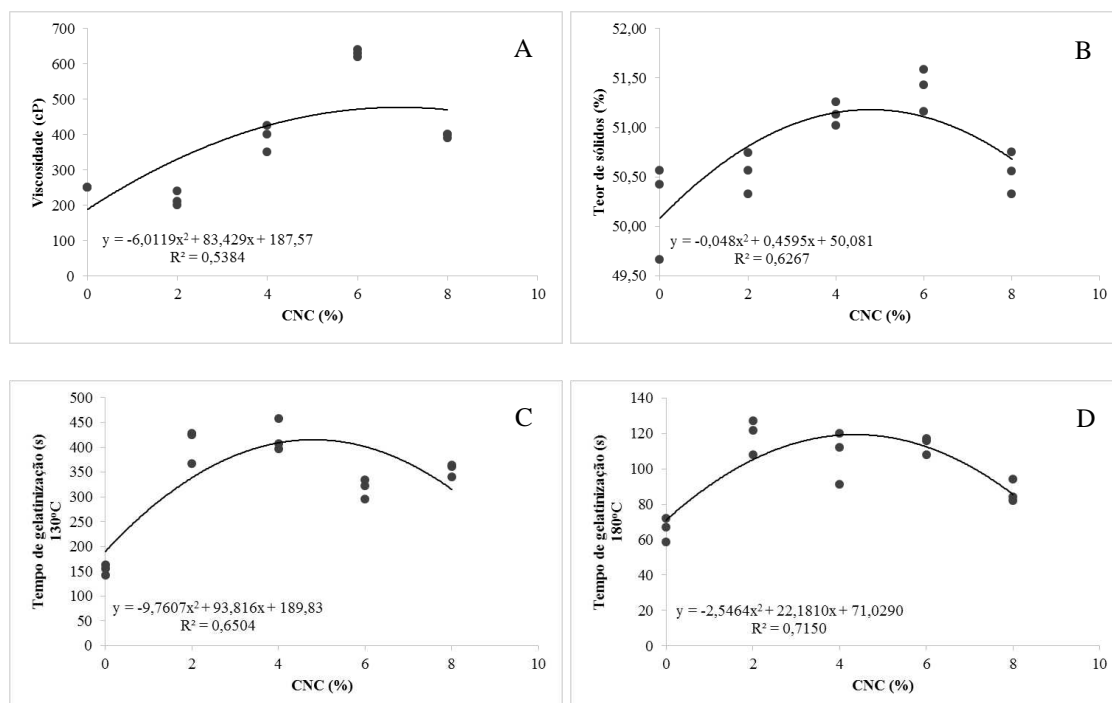


Figura 5. Valores médios observados e estimados pelas equações que melhor explicaram as correlações existentes entre as propriedades adesivas e a porcentagem de CNC.

Pela análise de correlação de Pearson (r), observou-se elevada correlação entre a viscosidade e porcentagem de CNC ($r= 0,68$). O teor de sólidos teve correlação significativa com a viscosidade ($r= 0,74$), porcentagem de CNC ($r= 0,44$) e tempo de gelatinização à 180°C ($r= 0,58$). O tempo de gelatinização à 180°C apresentou correlação significativa com o tempo de gelatinização à 130°C ($r= 0,76$) e este, por sua vez, teve influência da porcentagem de CNC ($r= 0,76$), ou seja, todas estas propriedades estão interligadas, de modo que a variação de uma afeta com maior ou menor intensidade o comportamento de outra.

Apenas o pH não apresentou correlação significativa com nenhuma das outras propriedades adesivas e nem com a CNC. O pH é ajustado ao final da síntese, logo era esperado que não houvesse esta correlação com as demais variáveis, visto que se trata de uma variável de controle do processo.

Para as demais propriedades adesivas, o modelo quadrático apresentou bom ajuste das variáveis em todas as equações elaboradas, com R^2 significativo e superior 53%. Em média, adições de até 6% de CNC proporcionou um aumento na viscosidade, teor de sólidos e tempo de gelatinização dos adesivos, seguido de suas reduções. De modo geral, espera-se que, com o aumento em viscosidade e teor de sólidos ocorresse uma redução do tempo de gelatinização, devido ao maior grau de polimerização do adesivo. Neste caso, a adição de CNC proporcionou o aumento destas duas variáveis, possivelmente apenas decorrente de ação física, sem interagir quimicamente com os outros elementos presentes no adesivo, o que reduziu a velocidade de polimerização. Isso pode ser devido à elevada cristalinidade da CNC, associada à sua baixa reatividade, conforme observado pelo potencial zeta.

3.3 Propriedades das juntas de lâminas coladas

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento na linha de cola de juntas de lâminas coladas para os diferentes adesivos, na condição a seco e a úmido. De acordo com a análise de variância, houve diferenças significativas, com efeito isolado dos adesivos e da condição de umidade.

Tabela 3. Valores médios de resistência ao cisalhamento das juntas de lâminas coladas de *Eucalyptus* sp. em função dos tratamentos

Tratamento	Resistência ao cisalhamento (MPa)
TC	3,6 ± 3,09
T0	3,5 ± 0,4 ^{ns} b
T2	4,4 ± 0,4* ab
T4	4,6 ± 0,4* a
T6	3,6 ± 0,6 ^{ns} b
T8	3,0 ± 0,3 ^{ns} b

Onde: * Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e “ns” indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade); Média ± desvio padrão.

De modo geral, os valores de resistência observados para as juntas coladas ficaram abaixo do observado por Boa et al. (2014), que testaram juntas de madeira coladas de *Eucalyptus* sp. utilizando adesivo ureia-formaldeído comercial. Segundo estes autores, a resistência média ao cisalhamento para as juntas de madeira coladas com granulometria de adesivo 200 g/m² foi de 8,36 MPa, estando próxima à resistência da própria madeira, que foi de 10,67 MPa. A madeira utilizada no estudo destes pesquisadores possuía densidade básica média de 0,50 à 0,65 g/cm³.

Os resultados também ficaram abaixo do observado para a resistência ao cisalhamento de juntas de lâminas coladas de *Eucalyptus* sp. com adesivo ureia-formaldeído que receberam CNC após a sínteses, em trabalho realizado por Damásio et al. (2017). Entre as adições de 2 à 8% de CNC em relação à gramatura do adesivo ureia-formaldeído as resistências passaram de 6,1 para 8,1 MPa, enquanto que para o adesivo testemunha a resistência foi de 5,2 MPa.

Esperava-se que a baixa densidade observada para a madeira usada neste estudo (0,40 g/cm³) contribuísse para a maior absorção de adesivo, devido à maior porosidade presente na madeira. No entanto, a baixa densidade da madeira, associada à sua baixa resistência, de 6,1 MPa, referente a madeiras de lenho juvenil, resultou nos baixos valores de resistência observados.

A resistência ao cisalhamento na linha de cola obtida para os adesivos formulados com 2 e 4% de CNC foi significativamente maior que a testemunha (TC). As demais sínteses não diferiram significativamente entre si, apresentando resistência semelhante à TC. Entre as sínteses, houve uma redução na resistência de 47% de T4 para T8.

Ao adicionar CNC ao adesivo esperava-se que ligações de hidrogênio entre os terminais -OH dos nanocristais promovessem um aumento na frequência e número de

ligações de hidrogênio entre ureia-formaldeído-celulose nanocristalina (ureia-formaldeído-CNC) e ureia-formaldeído-CNC-madeira, promovendo uma maior frequência das ligações de hidrogênio efetivas durante a polimerização do adesivo, permitindo ganhos em resistência, conforme relatado por HU et al. (2014). Este aumento na resistência foi observado até adição de 4% de CNC. Acima disso o efeito passou a ser contrário, ocorrendo a redução da resistência, o que pode estar associado ao excesso de CNC na síntese, que passou a atuar como uma carga, interferindo nas propriedades adesivas e, conseqüentemente na resistência mecânica da linha de cola. Possivelmente, as adições de 6 e 8% de CNC ao adesivo interferiram negativamente na adesão específica entre o adesivo e as lâminas de madeira, reduzindo a força de ligação interna na madeira. Isso é devido à sua elevada cristalinidade e baixo potencial zeta, o que a torna pouco reativa.

Tabela 4. Valores médios de resistência ao cisalhamento, em condição a seco e a úmido das juntas de lâminas coladas de *Eucalyptus* sp.

Tratamento	Resistência ao cisalhamento (MPa)	
	A seco	A úmido
TC	3,9 ± 0,4	3,3 ± 0,4
Média das sínteses adesivas	4,3 ± 0,2 ^{ns} A	3,4 ± 0,4 ^{ns} B

Onde: * Médias seguidas pela mesma letra maiúscula na linha não diferem entre si a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e "ns" indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade); Média ± desvio padrão.

Observa-se que a resistência ao cisalhamento reduziu significativamente na condição a úmido. O adesivo ureia-formaldeído não apresenta resistência à umidade e a adição de CNC não contribuiu para a melhoria desta resistência. Em comparação ao adesivo ureia-formaldeído comercial, não houve diferenças significativas para a resistência em ambas as condições.

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios de porcentagem de falha na madeira para os diferentes adesivos testados. De acordo com a análise de variância, houve diferença significativa apenas para o efeito isolado do adesivo.

Tabela 5. Valores médios de porcentagem de falha na madeira das juntas de lâminas coladas de *Eucalyptus* sp. em função dos tratamentos

Tratamento	Falha na madeira (%)
TC	33,54 ± 8,01
T0	54,06 ± 6,67* ab
T2	38,03 ± 9,92 ^{ns} bc
T4	59,94 ± 10,76* a
T6	33,19 ± 12,94 ^{ns} c
T8	14,29 ± 6,37* d

Onde: * Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si a 95% de probabilidade; * indica diferença significativa entre a média e a testemunha e "ns" indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade); Média ± desvio padrão.

Os adesivos formulados com 4% de CNC apresentaram a maior resistência ao cisalhamento e também a maior porcentagem de falha na madeira, a qual diferiu significativamente de TC. Já a menor porcentagem de falha foi observada para o tratamento T8, que também apresentou a menor resistência ao cisalhamento.

A porcentagem de falha na madeira apresentou correlação positiva significativa com a resistência ao cisalhamento na linha de cola ($r= 0,46$), o que foi observado especialmente para os valores de máxima e mínima resistência, de modo que quanto maior a resistência do adesivo, maior foi a porcentagem de falha na madeira. De acordo com a norma ASTM D2559 e D5771 (ASTM, 2000), as amostras devem apresentar pelo menos 75 e 60% de falha na madeira para uso estrutural e não estrutural, respectivamente, sendo este um indicador de boa qualidade da adesão, pois demonstra que a coesão do adesivo e a resistência na interface adesivo-madeira são mais altas que a resistência da própria madeira. Já um baixo percentual de falha na madeira indica que a ruptura ocorreu com tensões menores que as suportadas pela madeira.

A porcentagem de falha na madeira média entre as condições a seco e a úmido foi de $40,41 \pm 5,57$ %, semelhante à porcentagem de falha média observada para as juntas de lâminas coladas com o adesivo ureia-formaldeído comercial, que foi de $33,54 \pm 8,01$ %.

A partir destes resultados optou-se por selecionar o tratamento que utilizou 4% de CNC na síntese do adesivo ureia-formaldeído para a confecção de painéis MDP, além de produzir painéis com os adesivos de ureia-formaldeído comercial e ureia-formaldeído sintetizado em laboratório.

3.4 Propriedades dos painéis MDP

Nas Tabelas 6 e 7 são apresentados os valores médios das propriedades físicas e mecânicas, respectivamente, dos painéis MDP em função dos tratamentos.

Tabela 6. Valores médios das propriedades físicas dos painéis MDP em função dos tratamentos

Tratamento	UEH (%)	Inchamento (%) - 2h	Absorção (%) - 2h
TC*	11,1 ± 0,3 c**	14,6 ± 1,0 c	61,8 ± 5,4 b
T0	13,1 ± 0,0 a	58,1 ± 2,1 b	150,4 ± 10,6 a
T4	11,8 ± 0,1 b	80,8 ± 2,2 a	161,8 ± 3,2 a
Norma ¹	---	< 6%	< 10%

Onde: * Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada coluna não diferem significativamente a 5% de probabilidade de erro; ** Média ± desvio padrão; UEH= umidade de equilíbrio higroscópico; ¹ Norma DIN 68m 761-1 (1961) (SANTANA e PASTORE, 1981).

Os valores médios das propriedades físicas dos painéis apresentaram diferenças significativas em função dos tratamentos, com exceção da densidade aparente, cuja média foi igual a $0,60 \pm 0,02$ g/cm³, próximo da meta estabelecida para o estudo, sendo classificados como painéis de média densidade ($0,55$ - $0,75$ g/cm³), segundo a norma ANSI/A1-208 (ANS, 1993). Como não houve diferença entre as densidades dos painéis, espera-se que as diferenças nas demais propriedades ocorram em virtude do adesivo que foi aplicado.

A umidade de equilíbrio diferiu significativamente entre os tratamentos, com variação na umidade de 18% entre eles. O menor valor foi observado para o adesivo comercial (TC), seguido do adesivo com adição de CNC e do adesivo ureia-formaldeído sintetizado sem adição de CNC.

O inchamento em espessura dos painéis após 2h de imersão em água também diferiu significativamente entre os painéis, com a menor inchamento observado para TC, seguido de T0 e T4. O adesivo ureia-formaldeído não apresenta resistência à umidade por se tratar de um polímero de cadeia aberta e ramificada, diferente de outros adesivos resistentes à umidade que possuem cadeia fechada. A reação com as moléculas de água causaram a degradação hidrolítica do adesivo, além de promover a emissão de formaldeído para o ambiente.

Salienta-se que os painéis produzidos neste trabalho não receberam parafina, de modo que nenhum tratamento atendeu ao mínimo exigido pela norma DIN 68m 761-1 (1961) (SANTANA e PASTORE, 1981). Optou-se por não adicionar a parafina para verificar possíveis ganhos nas propriedades físicas dos painéis com a adição da CNC.

Mesmo com a adição de CNC ao adesivo, a resistência à umidade não reduziu, de modo que os adesivos formulados de CNC-ureia-formaldeído não são recomendados para uso em ambiente externo, com alto teor de umidade.

Para as propriedades mecânicas dos painéis, observaram-se diferenças significativas entre os tratamentos para todas as propriedades, a exceção da dureza Janka, conforme apresentado na Tabela 7.

Tabela 7. Valores médios das propriedades mecânicas dos painéis MDP em função dos tratamentos

Tratamento	Tração perpendicular (MPa)	MOR (MPa)	MOE (MPa)	Arrancamento de parafuso (N)
TC*	0,46 ± 0,04 a**	8,0 ± 1,6 a	1285 ± 211 a	1043,8 ± 47,1 a
T0	0,19 ± 0,02 b	3,7 ± 0,6 b	624 ± 126 b	760,3 ± 191,3 ab
T4	0,23 ± 0,04 b	3,3 ± 0,4 b	610 ± 44 b	608,2 ± 90,2 b
Norma ¹	> 0,4 MPa	> 12,5 MPa	> 1900 MPa	> 900 N

Onde: * Médias seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada coluna não diferem significativamente a 95% de probabilidade; ** Média ± desvio padrão; MOR= módulo de ruptura; MOE= módulo de elasticidade; ¹ Norma ANSI/A1-208 (ANS, 1993).

O valor médio da dureza Janka dos painéis foi de 25,1 ± 6,8 MPa, estando acima do valor mínimo estabelecido para a norma ANSI/A1-208 (ANS, 1993), de 22,7 MPa.

A maior resistência à tração perpendicular foi observada para o adesivo ureia-formaldeído comercial (TC), que ultrapassou o mínimo exigido pela norma ANSI/A1-208 (ANS, 1993), como padrão de qualidade e que diferiu significativamente dos adesivos T0 e T4, que não diferiram entre si. Os adesivos T0 e T4 resultaram em baixa interação adesivo-madeira, apresentando valores abaixo do esperado como padrão de qualidade dos painéis.

A resistência ao MOR e MOE em flexão foi superior para TC, diferindo significativamente de T0 e T4, que não diferiram entre si. No entanto, as resistências de todos os painéis ficaram abaixo do estabelecido pela norma ANSI/A1-208 (ANS, 1993) e os menores valores observados para T0 e T4 podem ser em virtude da menor ligação interna entre as partículas. Esse aumento da resistência ao MOR e MOE também foi observado por Wang e Xing (2010), em painéis do tipo *Oriented Strand Board* (OSB) colados com adesivo fenol-formaldeído reforçado com CNC. A adição de 3% de CNC ao adesivo (peso absolutamente seco, em relação ao teor de sólidos do adesivo) proporcionou um aumento de 24,1% da resistência ao MOR e de 31,6% ao MOE.

Para o ensaio de arrancamento de parafuso apenas TC apresentou resistência superior ao definido pela norma ANSI/A1-208 (ANS, 1993), sem diferir

significativamente de T0. O adesivo T4 apresentou a menor resistência ao arrancamento de parafuso, também associado à menor ligação interna entre as partículas dos painéis deste tratamento.

Diferente do observado para as juntas coladas, em que o adesivo com adição de CNC na síntese (T4) apresentou os melhores resultados de resistência ao cisalhamento na linha de cola, em condição a seco e a úmido, nos painéis, a adição do adesivo ureia-formaldeído com CNC resultou em propriedades físicas e mecânicas inferiores aos painéis colados com os demais adesivos. Tais condições podem estar associadas às propriedades do adesivo, especialmente pelo menor teor de sólidos e elevado tempo de gelatinização, que resultaram em fraca ligação interna entre as partículas e entre elas e o adesivo.

De modo geral, os resultados para os ensaios mecânicos não foram satisfatórios para os painéis que receberam adesivo sintetizado de ureia-formaldeído com e sem a adição de CNC. Porém, o painel colado com o adesivo ureia-formaldeído comercial também apresentou baixos valores de resistência. Isso pode ser resultado de uma pré-cura dos adesivos ocorrida antes da prensagem do colchão, resultado das etapas de montagem do mesmo. Na aplicação dos adesivos às partículas, inicialmente foi aplicado adesivo nas partículas finas e, na sequência, nas partículas grossas, que compõem a parte interna do painel. Após esse período é que o painel foi montado e seguiu para a prensagem, sendo que o tempo de espera após aplicação do adesivo pode ter resultado numa pré-cura do adesivo e limitado a sua absorção pelas partículas, reduzindo, conseqüentemente a sua resistência mecânica. O ideal seria a aplicação simultânea do adesivo nas partículas grossas e finas, utilizando duas encoladeiras, o que contribuiria para a maior absorção dos adesivos pelas partículas e traria maiores resultados de resistência mecânica.

3.5 Análise dos espectros IV

Na Figura 6 são apresentados os espectros no infravermelho para o adesivo ureia-formaldeído comercial (TC) e as sínteses de ureia-formaldeído com 0 (T0) e 4% (T4) de CNC. Na Tabela 8 está a descrição das principais bandas observadas nos espectros de cada adesivo analisado.

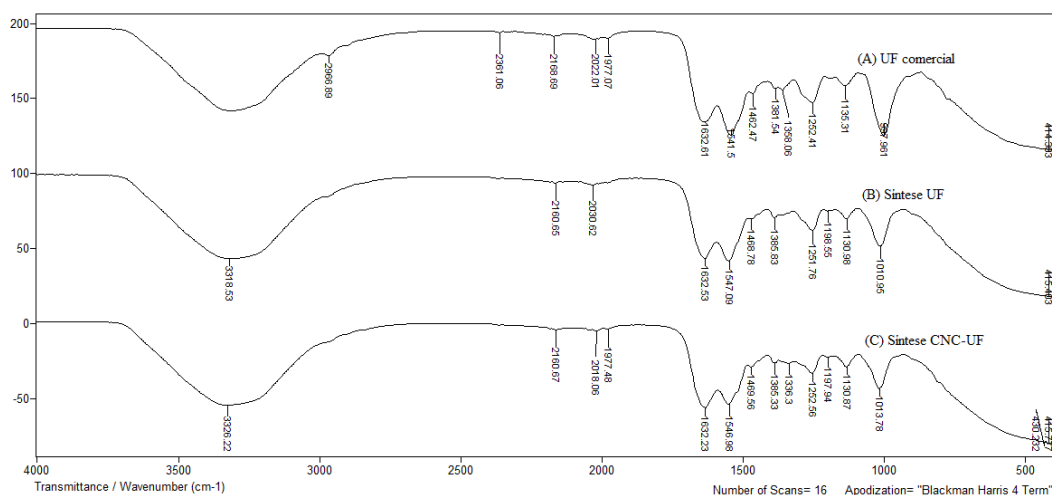


Figura 6. Espectros dos adesivos ureia-formaldeído comercial (A), síntese de ureia-formaldeído (B) e síntese CNC-ureia-formaldeído (C).

Tabela 8. Atribuição das bandas no infravermelho da ureia-formaldeído

Número da banda	Banda (cm ⁻¹)	Atribuições*	UF comercial	Síntese UF	CNC-UF
1	2967-3329	Deformação CH ₂ OH, NH ₂ e NH de amidas alifáticas primárias	2967, 3316	3318	3329
2	2361	Ácido sulfínico R-SO-OH	2361	-	-
3	1977-2170	Deformações angulares N-H e -NH ₂	1977, 2022, 2170	2031, 2161	1977, 2018, 2161
4	1632-1633	Deformação axial C=O de aminas	1633	1632	1632
5	1541-1547	Deformação angular N-H e/ou deformação axial C-N de amidas secundárias	1541	1547	1547
6	1462-1470	Vibração de C-H em NCH ₂ , CH ₂ O, OCH ₃	1462	1469	1470
7	1358-1386	Deformação axial C-H fora do plano na forma de CH ₂ e CH ₃	1358, 1381	1386	1385
8	1336	RCOO-	-	-	1336
9	1252-1253	Estiramento C-N e deformação angular NH ₂	1252	1252	1253
10	1197-1198	C-N, aminas alifáticas	-	1198	1197
11	1131-1135	Desdobramento C-O de éter alifático	1135	1131	1131
12	998-1014	Desdobramento C-O de grupos metilóis. Deformação C-H	998	1011	1014

* Fonte: adaptado de Saliba et al. (2001); Park et al. (2003); Barbosa (2008); Katsukake (2009).

Entre os espectros no infravermelho da ureia-formaldeído comercial (A) e a síntese de ureia-formaldeído (B), houve uma redução da extensão do pico em 3316, que pode ser atribuído à menor quantidade de formaldeído livre e água no adesivo comercial, conforme preconizado por Zorba et al (2008), resultando em menor número de ligações CH_2OH , NH_2 e NH cm^{-1} que ocorrem nesta faixa. A banda com extensão de 2361 cm^{-1} no adesivo ureia-formaldeído comercial pode se referir à presença de ácido sulfínico R-SO-OH , associado à adição de ácido sulfúrico para a redução do pH do adesivo durante a síntese, na etapa de condensação, que é comumente utilizada na síntese de adesivos comerciais e que mantém o pH extremamente ácido (próximo a 2). Nas sínteses deste experimento foi utilizado ácido fórmico (CH_2O_2) para a redução do pH.

Entre as faixas de 997 até 1633 cm^{-1} observa-se comportamento similar entre os picos, em relação a sua forma, mas para todos os picos, observou-se uma redução da sua intensidade para o adesivo sintetizado de ureia-formaldeído (B), além da presença do sinal de 1198 cm^{-1} , que não foi identificado no espectro da ureia-formaldeído comercial (A), equivalente às ligações C-N, que pode estar associado à pouca quantidade de formaldeído presente, intensificando estas ligações. Além disso, em B, o tempo de síntese ou as demais condições de sínteses podem não ter sido suficientes para completar as ligações entre os elementos presentes na solução, constituindo especialmente ureias monometiladas durante a metilação. Na última etapa da síntese, após a adição da última carga de ureia, são formadas mais ureias metiladas, envolvendo a ligação de até três moléculas de formaldeído, que se ligam aos nitrogênios presentes em uma molécula de ureia. Possivelmente ocorreram mais ligações bi ou trimetiladas na síntese do adesivo comercial (A), enquanto que para o adesivo sintetizado em laboratório (B) houve mais ligações da ureia com apenas uma molécula de formaldeído.

Os espectros das sínteses laboratoriais de ureia-formaldeído (B) e CNC-ureia-formaldeído (C) foram semelhantes. Entre as diferenças observadas houve o aumento da intensidade dos picos em 3330 e 1633 cm^{-1} , indicando que houve um aumento no número de ligações O-H e C=O, resultado da ligação da CNC com os componentes ureia e formaldeído, indicando a ligação interna do adesivo à madeira. Para o adesivo CNC-ureia-formaldeído (C), foi observada a banda 1336 cm^{-1} , que não está presente nos demais espectros, e que está relacionado às ligações RCOO presentes na CNC, conforme já discutido para a Figura 4.

As bandas de 998 cm^{-1} para o adesivo ureia-formaldeído comercial (A), 1011 cm^{-1} para a síntese de ureia-formaldeído em laboratório (B) e 1014 cm^{-1} para CNC-

ureia-formaldeído (C) estão associados com as vibrações de ligações do polímero de celulose, C-O e C-H, presentes na cadeia do polímero, semelhantes entre B e C e com a maior intensidade para A, indicando a maior intensidades das ligações no adesivo comercial. Isso pode estar associado ao maior teor de sólidos do mesmo, contribuindo para o maior número de moléculas presentes na solução adesiva.

Entre os espectros dos três adesivos analisados (A, B, C), a menor intensidade das ligações foram observadas para B e C e podem ser decorrentes do baixo teor de sólidos dos adesivos, que resultou em menor número de moléculas presentes nas soluções adesivas.

4. CONCLUSÕES

- O aumento na porcentagem de CNC adicionada na síntese dos adesivos ureia-formaldeído proporcionaram um aumento da sua viscosidade, teor de sólidos e tempo de gelatinização, em comparação à síntese de ureia-formaldeído sem adição de CNC, até 6% de adição. Acima disso houve uma redução nos valores.
- O modelo quadrático apresentou bom ajuste das variáveis em todas as equações elaboradas, com R^2 significativo e superior 53%, indicando a influência da CNC sobre as propriedades adesivas.
- O tratamento T4 apresentou a maior resistência ao cisalhamento na linha de cola e a maior porcentagem de falha na madeira, entre os adesivos testados.
- Em virtude das melhores propriedades adesivas e de resistência, o tratamento que recebeu 4% de CNC na síntese adesiva foi o indicado para a confecção de painéis MDP, em relação aos demais adesivos que receberam CNC na síntese.
- Apesar dos resultados satisfatórios para as juntas de lâminas coladas, as sínteses adesivas de ureia-formaldeído e CNC-ureia-formaldeído apresentaram resultados físicos e mecânicos para os painéis inferiores aos obtidos para os painéis produzidos com adesivo comercial de ureia-formaldeído.
- Os espectros IV dos adesivos indicam uma maior intensidade das ligações entre os elementos presentes no adesivo ureia-formaldeído comercial em relação às sínteses. E a adição de 4% de celulose cristalina ao adesivo em relação à 0% elevou a intensidade das ligações, mas insuficiente para proporcionar bons resultados aos painéis MDP colados com ele.
- Novos estudos devem ser realizados para melhorar as propriedades dos adesivos sintetizados em laboratório, para que sejam comparáveis aos adesivos comerciais.

- Mudanças na síntese do adesivo base (T0), que irá receber a CNC devem ser realizadas, especialmente para a melhoria da viscosidade e do teor de sólidos do adesivo, o que pode trazer resultados satisfatórios para o tempo de gelatinização.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Sociedade de Investigações Florestais (SIF).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM. **Annual book of ASTM standards**. Section 20. Volume 15.06 – Adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2000. 600p.

AMERICAN NATIONAL STANDARD – ANS. **ANSI/A 208.1.1993**: Mat-formed wood particleboard: specification. Gaithersburg: National Particleboards Association, 1993. 9p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 1084-97**: Standard test methods for viscosity of adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 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 Internacional, 2013, 2 p.

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 loading. Annual book of ASTM standards: adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 1998. 600 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 Internacional, 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 Internacional, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR ISO 12466-1**: Madeira Compensada – Qualidade de colagem. Parte 1: Métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2006, 9p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 248**: Agregados – Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2003, 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 14810-3**: Chapas de madeira aglomerada - métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2002.

BOA, A. C.; GONÇALVES, F. G.; OLIVEIRA, J. T. S.; PAES, J. B.; ARANTES, M. D. C. Resíduos madeireiros de eucalipto colados com resina ureia formaldeído à temperatura ambiente. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 102, p. 279-288, 2014.

CAO, X.; DING, B.; YU, J.; AL-DEYAB, S. S. Cellulose nanowhiskers extracted from TEMPO-oxidized jute fibers. **Carbohydrate Polymers**, v.90, n.2, p.1075-1080, 2012.

DAMÁSIO, R. A. P.; CARVALHO, A. G.; FERREIRA, J. C.; GOMES, F. J. B.; CARNEIRO, A. C. O.; COLODETTE, J. L. Interação de nanocristais de celulose com o adesivo uréia-formaldeído em juntas coladas de *Eucalyptus* sp. **Scientia Forestalis**, 2017. No prelo.

DUCHEMIN, B.J.C.; NEWMAN, R.H.; STAIGER, M.P. Structure-property relationship of all-cellulose composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 7-8, p. 1225, 2009.

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v. 16, p. 220-227, 2013.

EICHHORN, S. J.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; MARCOVICH, N. E.; CAPADONA, J. R.; ROWAN, S. J.; WEDER, C.; THIELEMANS, W.; ROMAN, M.; RENNECKAR, S.; GINDL, W.; VEIGEL, S.; KECKES, J.; YANO, H.; ABE, K.; NOGI, M.; NAKAGAITO, A. M.; MANGALAM, A.; SIMONSEN, J.; BENIGHT, A. S.; BISMARCK, A.; BERGLUND, L. A.; PEIJS, T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 1-33, 2010.

FUJISAWA, S.; OKITA, Y.; FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; ISOGAI, A. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 579–583, 2011.

GIESE, M.; BLUSCH, L. K.; KHAN, M. K.; HAMAD, W. Y.; MACLACHLAN, M. J. Responsive mesoporous photonic cellulose films by supramolecular contemplating. **Angewandte International Edition**, v. 53, p. 8880-8884, 2014.

GONÇALVES, F. G.; LELIS, R. C. C. Propriedades de duas resinas sintéticas após adição de tanino modificado. **Floresta e Ambiente**, v. 16, n. 2, p. 01-07, 2009.

HABIBI, Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. **Chemical Society reviews**, v. 43, p. 1519-1542, 2014.

HABIBI, Y.; FOULON, L.; AGUIÉ-BÉGHIN, V.; MOLINARI, M.; DOUILLARD, R. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.316, p. 388-397, 2007.

HU, K.; KULKARNI, D.D.; CHOI, I.; TSUKRUK, V.V. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 1934-1972, 2014.

HUBBE, M. A.; ROJAS, O. J.; LUCIA, L. A.; SAIN, M. Cellulosic nanocomposites: a review. **BioResources**, v. 3, p. 929-980, 2008.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF, 2005. 247p.

KATSUKAKE, A. **Uma revisão sobre a resina ureia-formaldeído (R_UF) empregada na produção de painéis de madeira reconstituída**. 2009. 53 f. Monografia (Licenciatura plena em Química) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2009.

KIM, U. J.; EOM, S. H.; WADA, M. Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 778-781, 2010.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, p. 5438-5466, 2011.

LAHIJI, R.R.; REIFENBERGER, R.; RAMAN, A.; RUDIE, A.; MOON, R.J. Characterization of cellulose nanocrystal surfaces by SPM. **NSTI Nanotechnology Conference**, Boston, v 2, p. 704-707, 2008.

LIU, Z.; ZHANG, Y.; WANG, X.; RODRIGUE, D. Reinforcement of lignin-based phenol-formaldehyde adhesive with nano-crystalline cellulose (NCC): curing behavior and bonding property of plywood. **Materials Sciences and Application**, v. 6, p 567-575, 2015.

LU, Q.; TANG, L.; WANG, S.; HUANG, B.; CHEN, Y.; CHEN, X. An investigation on the characteristics of cellulose nanocrystals from Pennisetum sínese. **Biomass and Bioenergy**, v. 70, p. 267-272, 2014.

METTERS, J. P.; HOUSSEIN, S. M.; KAMPOURIS, D. K.; BANKS, C. E. Paper-based electroanalytical sensing platformst. **Analytical Methods**, v. 5, p. 103-110, 2013.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Review**, v. 40, p. 3941-3994, 2011.

NO, B.Y.; KIM, M.G. Syntheses and properties of low-level melamine-modified urea–melamine–formaldehyde resins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, p. 2559-2569, 2004.

PÄÄKKÖ, M; ANKERFORS, M.; KOSONEN, H.; NYKANEN, A.; AHOLA, S.; OSTERBERG, M.; RUOKOLAINEN, J.; LAINE, J.; LARSSON, P. T.; IKKALA, O.; LINDSTROM, T. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934-1941, 2007.

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 & Adhesives**, v. 31, p. 524-529, 2011.

PARK, B. D.; KIM, Y. S.; SINGH, A. P.; LIM, K. P. Reactivity, chemical structure, and molecular mobility of urea-formaldehyde adhesives synthesized under different conditions using FTIR and Solid-State ¹³C CP/MAS NMR Spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 2677-2687, 2003.

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

SALAJKOVÁ, M. **Nanocelluloses-surface modification and use in functional materials**. 2012. 39 f. Licentiate Thesis (Wallenberg Wood Science Center) – Department of Fibre and Polymer Technology, Royal institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2012.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; VELOSO, D. P. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v.31, n.5, p.917-928, 2001.

SANTANA, M. A. E.; PASTORE J. F. Adesivo de tanino-formaldeído para aglomerados. **Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal, Série Técnica**, Brasília, n. 2, 1981.

SEGAL, L; CREELY, J. J; MARTIN, A. E; CONRAD, C. M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Res**, v.29, p. 786-794, 1959.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites a review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v.2, p.728-765, 2010.

WANG, S.; XING, C. **Wood adhesives containing reinforced additives for structural engineering products**. U.S. Patent Application no. 20100285295. 2010.

YE, J.; QIU, T.; WANG, H.; GUO, L.; LI, X. Study of glycidyl ether as a new kind of modifier for urea-formaldehyde wood adhesives. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 6, p. 4086-4094, 2013.

ZHOU, J.; CHEN, J.; HE, M.; YAOU, J. Cellulose acetate ultrafiltration membranes reinforced by cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 39, 7 p., 2016.

ZORBA, T.; PAPADOPOULOU, E.; HATJISSAAK, A.; PARASKEVOPOULOS, K. M.; CHRISAFIS, K. Urea-formaldehyde resins characterized by thermal analysis and FTIR method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 92, n. 1, p. 29-33, 2008.

CONCLUSÕES GERAIS

A lignina kraft e a celulose nanocristalina são bioprodutos com potencial de uso na síntese de adesivos ureia-formaldeído, seja por proporcionar ganhos quanto à resistência mecânica ou à umidade, ou para manter as propriedades adesivas estáveis mas permitir a substituição de um produto de origem fóssil, por componentes renováveis, com ampla disponibilidade e de baixo custo.

As tentativas de melhorar as propriedades do adesivo ureia-formaldeído mostraram-se promissoras, mas requerem continuidade nas pesquisas, a fim de otimizar os resultados obtidos e obter um polímero com melhores propriedades adesivas e de resistência mecânica e à umidade.

A adição de lignina kraft ao adesivo ureia-formaldeído comercial mostrou efeito direto sobre as propriedades adesivas, sendo a adição de 10% a mais recomendada, pela manutenção da viscosidade em valores adequados de aplicação. A maior resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira foram observadas para o adesivo com 5% de adição de lignina kraft.

O adesivo ureia-formaldeído sintetizado com razão molar formaldeído:ureia de 1,26:1,0 e 20 minutos de reação na etapa de condensação teve as melhores propriedades adesivas e resistência ao cisalhamento comparável ao adesivo comercial.

As propriedades dos adesivos sintetizados com adição de lignina metiolada tipo 1 foram mais adequadas dos que as observadas para as sínteses com lignina metiolada tipo 2. A adição de 10% de lignina metiolada tipo 2 na síntese adesiva resultou em maior resistência ao cisalhamento na linha de cola das juntas de lâminas de madeira, assemelhando-se à resistência do adesivo sem adição de lignina.

Adições de até 6% de celulose nanocristalina ao adesivo de ureia-formaldeído resultaram no aumento da sua viscosidade, teor de sólidos e tempo de gelatinização, com a redução dos valores para a adição de 8%. O adesivo com adição de 4% de celulose nanocristalina teve a maior resistência ao cisalhamento na linha de cola e a maior porcentagem de falha na madeira.

A lignina kraft e a celulose nanocristalina são bioprodutos com potencial de uso na síntese de adesivos ureia-formaldeído, seja por proporcionar ganhos quanto à resistência mecânica ou à umidade, ou para manter as propriedades adesivas estáveis mas permitir a substituição de um produto de origem fóssil, por componentes renováveis, com ampla disponibilidade e de baixo custo, no caso da lignina kraft.

As tentativas de melhorar as propriedades do adesivo ureia-formaldeído mostraram-se promissoras, mas requerem continuidade nas pesquisas, a fim de otimizar os resultados obtidos e obter um polímero com melhores propriedades adesivas e de resistência mecânica e à umidade.

Para as novas sínteses de adesivos de ureia-formaldeído recomenda-se efetuar a remoção do excesso de água presente na solução, para elevar o teor de sólidos a valores comparáveis ao de um adesivo comercial.

Recomenda-se a realização de um ajuste da viscosidade do adesivo ureia-formaldeído sintetizado em laboratório com razão molar de 1,26:1 e 10 minutos na etapa de condensação, e do teor de sólidos deste e do adesivo com razão molar de 1,26:1 e 20 minutos na etapa de condensação, pela experimentação de diferentes variações do tempo na etapa de condensação, a fim de atingir valores próximos ao do adesivo comercial.

Melhorias na metilação da lignina kraft devem ser pesquisadas, visando aumentar o grau de ligação da lignina metilada com os elementos ureia e formaldeído, durante a síntese, constituindo um polímero com melhores propriedades adesivas.