

MATHEUS FERNANDES DE CARVALHO REIS

**EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOARGILAS ORGANOFILIZADAS NAS
PROPRIEDADES E NA RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA DO ADESIVO
UREIA-FORMALDEÍDO**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

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

T

R375e
2018 Reis, Matheus Fernandes de Carvalho, 1988-
 Efeito da adição de nanoargilas organofilizadas nas
propriedades e na resistência da linha de cola do adesivo
ureia-formaldeído / Matheus Fernandes de Carvalho Reis. –
Viçosa, MG, 2018.
 xi, 65 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Marcos Oliveira de Paula.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 56-65.

1. Colagem. 2. Nanotecnologia. 3. Adesivos.

I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia
Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal.

II. Título.


CDO adapt CDD 634.96248

MATHEUS FERNANDES DE CARVALHO REIS


**EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOARGILAS ORGANOFILIZADAS NAS
PROPRIEDADES E NA RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA DO ADESIVO
UREIA-FORMALDEÍDO**

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

APROVADA: 31 de agosto de 2018.



Benedito Rocha Vital
(Coorientador)



Angélica de Cássia Oliveira Carneiro
(Coorientadora)



Paula Gabriella Surdi
Paula Gabriella Surdi



Marcos Oliveira de Paula
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A DEUS.

Aos meus pais, principalmente minha mãe, Maria Custódia Teixeira de Carvalho Reis por sempre estar ao meu lado e não medir esforços para me apoiar.

A todos meus familiares, avós, tios, tias, primos e primas. Principalmente à aquelas pessoas especiais que direta e indiretamente me incentivaram.

Ao professor Fernando Júnior Quites (*in memoriam*), pelos conselhos e pela disponibilidade em esclarecer todas as dúvidas que surgiram nas etapas iniciais de execução deste trabalho.

Ao meu orientador Marcos Oliveira de Paula, pela disposição em esclarecer as dúvidas que surgiram ao longo da realização deste trabalho e apoio na realização do projeto.

Aos professores Angélica de Cássia Oliveira Carneiro e Benedito Rocha Vital pela orientação, pela disposição em esclarecer todas as dúvidas que surgiram ao longo da realização deste trabalho.

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

Aos professores Sukarno Olavo Ferreira e Renê Chagas da Silva pela valiosa ajuda e disponibilidade na realização das análises de DRX e MEV no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa.

Ao professor Elson Santiago de Alvarenga pela valiosa ajuda e disponibilidade na realização da análise de FTIR no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Ao professor Edenio Detmann por permitir a utilização do moinho no Departamento de Zootecnia da Universidade Federal de Viçosa.

Aos companheiros de laboratório, em especial à Camila, Jéssica, Luciano, Thaís, Larissa, Fabiana, pelas valiosas contribuições e pela companhia nos cafezinhos.

Aos estagiários, em especial à Lucas, Pedro, Marina, Vitória, que foram de extrema ajuda na execução deste trabalho.

A todos os amigos do LAPEM/LPM, pelos ensinamentos e convivência.

Aos funcionários do Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira (LPM) e do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), que me auxiliaram, na realização dos trabalhos, em especial à Leila, Osvaldo, Wellington, Edna, Fernanda, Lawrence, Francisco Ricardo Bezerra.

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

Às empresas Duratex e Colormix, pelo fornecimento dos materiais utilizados no estudo.

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realização do curso.

À CAPES, pela concessão da bolsa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal e aos secretários Alexandre e Dilson, que sempre estiveram dispostos a ajudar.

Aos meus amigos Marco, Tamiris, Bruna, Débora, Rodrigo, Ricardo e Gabriel, pelo companheirismo, mesmo que à distância, e também por me escutarem e pelos conselhos.

Muito obrigado a todos!

BIOGRAFIA

Matheus Fernandes de Carvalho Reis, nascido no dia 04 de junho de 1988, filho de Maria Custódia Teixeira de Carvalho Reis e José Antônio dos Reis, é natural de Loanda, Paraná.

Em 2005, concluiu o ensino médio no Colégio Anglo, em Viçosa, Minas Gerais.

Em 2006, iniciou o curso de Zootecnia, na Universidade Federal de Viçosa, sendo o mesmo concluído em julho de 2011.

Em 2012, iniciou o curso de Engenharia Florestal, na Universidade Federal de Viçosa, sendo o mesmo concluído em julho de 2016.

Em 2016, iniciou o Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo à defesa da dissertação, para obtenção do título de *Magister Scientiae*, em 31 de julho de 2018.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. Objetivo geral	3
2.2. Objetivos específicos.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Nanocompósitos poliméricos	4
3.2. Definições de argila e argilominerais	6
3.2.1. Argilas	6
3.2.2. Argilominerais	6
3.2.3. Bentonita.....	7
3.2.4. Argilas organofílicas.....	10
3.2.5. Modificação química das argilas naturais	12
3.2.6. Estruturas das argilas organofílicas	14
3.3. Técnicas utilizadas para a caracterização das argilas organofílicas	16
3.3.1. Difração de raios-X (DRX)	16
3.3.2. Espectrometria no infravermelho (FTIR)	17
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	17
3.4. Adesivos	18
3.5. Adesão e Coesão.....	19
3.5.1. Teorias de adesão.....	20
3.6. Componentes de um adesivo	22
3.6.1. Polímero base	22
3.6.2. Catalisador.....	22
3.6.3. Resina	22
3.6.4. Solventes.....	23
3.6.5. Aditivos e outros.....	23
3.7. Classificação dos adesivos.....	23
3.8. Adesivo ureia-formaldeído	24
3.8.1. Mecanismos de síntese do adesivo ureia-formaldeído	24

3.8.2. Processo de síntese de adesivo ureia-formaldeído	27
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	30
4.1. Material.....	30
4.1.1. Nanoargila	30
4.1.2. Sais orgânicos.....	30
4.2. Modificação química da nanoargila com sais orgânicos.....	30
4.3. Caracterização das nanoargilas.....	31
4.3.1. Análise estrutural por difração de raios X (DRX).....	31
4.3.2. Análise química por espectroscopia no infravermelho (FTIR)	32
4.3.3. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	32
4.3.4. Determinação do pH das nanoargilas	32
4.4. Adesivo ureia-formaldeído	32
4.4.1. Preparo dos adesivos	32
4.5. Propriedades dos adesivos.....	32
4.6. Resistência ao cisalhamento	33
4.7. Determinação da espessura da linha de cola	34
4.8. Delineamento experimental.....	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. Caracterização das nanoargilas organofilizadas.....	36
5.1.1. Análise estrutural por difração de raios X (DRX).....	36
5.1.2. Análise química por espectroscopia no infravermelho (FTIR)	39
5.1.3. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
5.1.4. pH das nanoargilas seleccionadas	44
5.2. Propriedades dos adesivos.....	44
5.3. Espessura da linha de cola.....	48
5.4. Resistência das juntas de lâminas coladas.....	49
6. CONCLUSÕES.....	54
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	55
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de estrutura dos nanocompósitos.	5
Figura 2 – Representação de um tetraedro de silício $[\text{SiO}_4]$ (a), que forma uma folha tetraédrica (b) ao compartilhar os seus vértices com outros tetraedros, e de um octaedro $[\text{M}(\text{OH})_6]$ (c) que forma uma folha octaédrica (d) ao compartilhadas as arestas com outros octaedros.	7
Figura 3 – Representação esquemática da estrutura de camadas da montmorilonita.	10
Figura 4 – Representação da troca de cátions em argila.	13
Figura 5 – Fórmula estrutural do sal de amônio quaternário, R: radical orgânico, X^- : halogênio.	13
Figura 6 – Arranjos estruturais de cátions alquilamônios nas lamelas das argilas: (A) monocamada, (B) bicamada, (C) pseudo-tricamada, (D e E) camada do tipo parafina.	15
Figura 7 – Fenômeno de difração de raios-X sobre um material cristalino.	16
Figura 8 – Diagrama esquemático mostrando a variedade de sinais gerada pela interação do feixe de elétrons e a amostra.	18
Figura 9 – Representação das forças de adesão e coesão entre substrato e adesivo.	20
Figura 10 – Hidroximetilação entre ureia e formaldeído, em meio ácido.	25
Figura 11 – Hidroximetilação entre ureia e formaldeído, em meio básico.	26
Figura 12 – Formação de novos carbocátions.	26
Figura 13 – Formação de pontes metilênicas.	27
Figura 14 – Reações de condensação das metilolurecias.	28
Figura 15 – Representação das estruturas moleculares dos surfactantes: (a) TBAB, (b) TTAB.	19
Figura 16 – Fluxograma da modificação orgânica da nanoargila em dispersão aquosa.	31
Figura 17 – Representação esquemática do corpo de prova utilizado para determinação da resistência ao cisalhamento.	34
Figura 18 – Ensaio de resistência ao cisalhamento realizado em máquina universal de ensaios mecânicos.	34
Figura 19 – Corpo de prova utilizado na medição da espessura da linha de cola. A seta indica a escala em papel milimetrado utilizado para calibração da foto.	35
Figura 20 – Difrátogramas das nanoargilas modificadas com o TTAB.	36
Figura 21 – Difrátogramas das nanoargilas modificadas com o TBAB.	37
Figura 22 – Espectros na região infravermelho da nanoargila não tratada e das nanoargilas organofilizadas.	39
Figura 23 – Micrografias obtidas por MEV das nanoargilas (a) não tratada com aumento de 2000x e (b) não tratada com aumento de 10000x.	41

Figura 24 – Micrografias obtidas por MEV das nanoargilas (a) 50 TTAB com aumento de 2000x e (b) 50 TTAB com aumento de 10000x; (c) 100 TTAB com aumento de 2000x e (d) 100 TTAB com aumento de 10000x e (e) 150 TTAB com aumento de 2000x e (f) 150 TTAB com aumento de 10000x. 42

Figura 25 – Micrografias obtidas por MEV das nanoargilas (a) 50 TBAB com aumento de 2000x e (b) 50 TBAB com aumento de 10000x; (c) 100 TBAB com aumento de 2000x e (d) 100 TBAB com aumento de 10000x e (e) 150 TBAB com aumento de 2000x e (f) 150 TBAB com aumento de 10000x. 43

Figura 26 – Tempo de trabalho dos adesivos com catalisador. 47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores médios dos ângulos de difração e espaçamento basal da nanoargila não tratada e das nanoargilas organofilizadas com os surfactantes TTAB e TBAB.	37
Tabela 2 – Valores médios de pH para as nanoargilas selecionas.	44
Tabela 3 – Valores médios de teor de sólidos, pH, viscosidade e tempo de gelatinização dos adesivos.	45
Tabela 4 – Valores médios da espessura da linha de cola (μm) das juntas coladas de <i>Pinus</i> sp. em função do tipo e porcentagem de adição de nanoargila.	48
Tabela 5 – Valores médios de resistência ao cisalhamento, na condição seca, das juntas coladas de lâminas de <i>Pinus</i> sp. em função dos tratamentos.	49
Tabela 6 – Valores médios de resistência ao cisalhamento, na condição úmida de imersão em água por duas horas, das juntas coladas de lâminas de <i>Pinus</i> sp. em função dos tratamentos.	50
Tabela 7 – Valores médios de resistência ao cisalhamento, na condição úmida de imersão em água por 24 horas, das juntas coladas de lâminas de <i>Pinus</i> sp. em função dos tratamentos.	51
Tabela 8 – Valores médios de falha na madeira, na condição seca, das juntas coladas de lâminas de <i>Pinus</i> sp. em função dos tratamentos.	52
Tabela 9 – Valores médios de falha na madeira, na condição úmida após 2 horas de imersão em água, das juntas coladas de lâminas de <i>Pinus</i> sp. em função dos tratamentos.	52
Tabela 10 – Valores médios de falha na madeira, na condição úmida após 24 horas de imersão em água, das juntas coladas de lâminas de <i>Pinus</i> sp. em função dos tratamentos.	52

RESUMO

REIS, Matheus Fernandes de Carvalho, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2018. **Efeito da adição de nanoargilas organofilizadas nas propriedades e na resistência da linha de cola do adesivo ureia-formaldeído.** Orientador: Marcos Oliveira de Paula. Coorientadores: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro e Benedito Rocha Vital.

O adesivo de maior importância na indústria de painéis de madeira é o ureia-formaldeído, porém, as suas ligações amino-metilênicas apresentam baixa resistência em ambientes com altas umidades. Visando melhorar as características do adesivo, a nanotecnologia vem demonstrando grande potencial de promover aumentos significativos de resistência mecânica e melhorias nas propriedades térmicas. Dentre as nanopartículas, destacam-se as nanoargilas, pois são relativamente de baixo custo e tem apresentado resultados promissores, inclusive para modificações nas propriedades reológicas dos adesivos. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de nanoargilas modificadas com sais de amônio quaternário ao adesivo ureia-formaldeído para colagem de madeira. Foram utilizados dois tipos de sais de amônio quaternários (brometo de tetradecil trimetilamônio, TTAB, e brometo de tetra-n-butilamônio, TBAB) para a organofilização da nanoargila e esta foi adicionada ao adesivo ureia-formaldeído nas porcentagens de 0, 1,5; 3,0; 4,5 e 6,0 % em relação ao teor de sólidos. As nanoargilas modificadas apresentaram os cátions orgânicos intercalados e adquiriram caráter organofílico. O pH e a viscosidade do adesivo foram influenciadas pela adição da nanoargila modificada, sendo a viscosidade também influenciada pela porcentagem de adição para ambas argilas. Somente as formulações adesivas com a adição de 1,5 e 3,0 % da nanoargila organofilizada com TTAB e a 1,5 % da nanoargila organofilizada com TBAB se enquadram nos padrões aceitáveis para a aplicação por aspersão. O tempo de gelatinização, em geral, apresentou redução nos valores encontrados conforme se adicionou as nanoargilas. A adição das nanoargilas resultaram em aumentos nas espessuras da linha de cola para ambas nanoargilas utilizadas. Os maiores valores de resistência ao cisalhamento foram observados para as formulações adesivas com adição de 1,5 % de TTAB e 4,5 e 6,0 % de TBAB. O adesivo utilizado como testemunha e as formulações com adição de 1,5 % TTAB e 6,0 % de TBAB tiveram os melhores resultados para o conjunto dos ensaios mecânicos. Entretanto, acredita-se que os níveis de adição utilizados para as nanoargilas organofilizadas com TTAB foram superiores aos níveis ótimos de adição. Todos os tratamentos apresentaram valores de falha na madeira superior ao exigido para o uso não estrutural, na condição seca.

ABSTRACT

REIS, Matheus Fernandes de Carvalho, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2018. **Effect of nanoclay on the properties and strength of the glue line of urea formaldehyde adhesive.** Advisor: Marcos Oliveira de Paula. Co-Advisors: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro and Benedito Rocha Vital.

The most important adhesive in the wood panel industry is urea-formaldehyde, however, its amino-methylene bonds exhibit low strength in high humidity environments. In order to improve the characteristics of the adhesive, nanotechnology has demonstrated great potential to promote significant increases in mechanical strength and improvements in thermal properties. Among the nanoparticles, the nanoclays stand out, as they are relatively low cost and have presented promising results, including for modifications in the rheological properties of the adhesives. The main objective of this work was to evaluate the effect of the addition of modified nanoclays with salts of quaternary ammonium to the adhesive urea-formaldehyde for wood bonding. Two types of quaternary ammonium salts (tetradecyl trimethylammonium bromide, TTAB, and tetra-n-butylammonium bromide, TBAB) were used for the organophilization of nanoclay and it was added to the urea-formaldehyde adhesive at the percentages of 0, 1.5; 3.0; 4.5 and 6.0% relative to the solids content. The modified nanoclays presented intercalated organic cations and became organophilic. The pH and viscosity of the adhesive were influenced by the addition of the modified nanoclay, the viscosity being also influenced by the percentage of addition for both nanoclays. Only adhesive formulations with the addition of 1.5 and 3.0% of the nanoclay organophilized with TTAB and 1.5% of the nanoclay organophilized with TBAB are in accordance with the standards acceptable for spray application. The gelatinization time, in general, presented reduction in the values as the nanoclays were added. The addition of nanoclays resulted in increases in glue line thicknesses for both nanoclays used. The highest values of shear strength were observed for the adhesive formulations with addition of 1.5% TTAB and 4.5 and 6.0% TBAB. The adhesive used as control and the formulations with addition of 1.5% TTAB and 6.0% of TBAB had the best results for all mechanical testing. However, it is believed that the addition levels used for nanoclay organophilized with TTAB were higher than optimal levels. All treatments presented values of wood failure superior to that required for non-structural use in the dry condition.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da indústria de painéis de madeira ocorreu principalmente pela utilização dos adesivos sintéticos. Nesse contexto, os adesivos desempenham um papel importante pois são usados para alcançar a força e rigidez desejadas por meio da colagem de elementos de madeira (JIANG et al., 2018). Entretanto, o custo dos adesivos ainda é alto em relação ao custo final de produção dos painéis devido a dependência de matérias-primas derivadas do petróleo na fabricação dos mesmos (GONÇALVES et al., 2016).

O adesivo de maior importância pela sua utilização na indústria madeireira é o ureia-formaldeído, que pertence à classe das aminas resinas, o qual é produzido pela reação de condensação entre o formaldeído e a ureia (ATEŞ et al., 2013; BELINI et al., 2015). Esse adesivo é o mais utilizado pelas indústrias de painéis de madeira pelo fato de apresentar baixo custo, facilidade de uso sob grande variedade de condições de cura, possui boa solubilidade em água e ser um adesivo incolor, quando comparado a outros adesivos comerciais (FERREIRA, 2017). Porém, as suas ligações amino-metilênicas apresentam baixa resistência em ambientes com elevadas umidades, devido a sua hidrólise, o que ocasiona perda de resistência mecânica, além da emissão de formaldeído (ROUMELI et al., 2012).

Existem algumas alternativas para contornar esses problemas, tais como a adição de adesivos que possuem maior resistência à umidade como por exemplo, o fenol-formaldeído e melamina-formaldeído, à sua formulação. Entretanto, estes adesivos têm alto custo de produção quando comparados ao adesivo ureia-formaldeído e resultam no aumento do custo final dos produtos na indústria madeireira (IWAKIRI et al., 2015). Outras alternativas são as modificações nos métodos de síntese e/ou a utilização de aditivos, porém são complexas e podem onerar o processo de produção do adesivo. Dessa forma, a utilização de aditivos torna-se uma opção mais viável (ROUMELI et al., 2012).

A utilização de aditivos tem grande importância para a indústria de painéis de madeira. Esses materiais são comumente utilizados para a melhoria das propriedades do adesivo e, consequentemente, melhoram também a qualidade do produto final. Os principais aditivos utilizados em adesivos são os promotores de adesão, materiais de enchimento e *tackifiers*¹, entretanto, a nanotecnologia mostra-se como alternativa viável para a indústria de adesivos. As

¹ *Tackifiers*: Substância adicionada à resina base de adesivos elastoméricos, a fim de melhorar as propriedades de *tack* dos mesmos. Tais substâncias são normalmente constituídas de resinas fenólicas e atuam como antiplastificantes, aumentando a temperatura de transição vítrea e a resistência térmica do adesivo resultante (SOUZA, 2015).

nanopartículas possuem uma grande área superficial e a sua utilização como aditivo tem promovido aumentos significativos de resistência mecânica e melhorias nas propriedades térmicas, quando comparado aos aditivos tradicionalmente utilizados (MOHAN, 2013; MOYA et al., 2015; ISMITA e LOKESH, 2017).

Pesquisas realizadas sobre a utilização de nanopartículas, principalmente aquelas à base de silicatos lamelares, óxidos de alumínio e nanocelulose, tem demonstrado grande potencial para aumento nas propriedades reológicas e mecânicas dos adesivos (KABOORANI e RIEDL, 2011; MOYA et al., 2015). Dentre as nanopartículas, destacam-se as nanoargilas, pois são relativamente de baixo custo e têm apresentado resultados promissores nas diferentes áreas em que se estão sendo testadas, inclusive para modificações nas propriedades reológicas dos adesivos (SHADLOU et al., 2015).

Contudo, a natureza inorgânica e hidrofílica das nanoargilas pode limitar a esfoliação das mesmas em matrizes poliméricas. Logo faz-se necessário realizar modificações orgânicas em sua estrutura, tais como a intercalação de cátions orgânicos nas camadas estruturais visando aumentar o espaço interlamelar e diminuir as interações entre lamelas adjacentes, alterando assim, o seu caráter hidrofílico para hidrofóbico, o que pode facilitar a sua dispersão na matriz polimérica (LEITE et al., 2011). Os principais compostos orgânicos utilizados na preparação das argilas organofílicas são os sais de amônio quaternários (GANGULY et al., 2011). Os cátions de amônio quaternários são os mais utilizados para aplicações industriais devido à ausência de efeitos ocasionados pela hidrólise (equilíbrio alquilamônio/alquilamina) e a dessorção de alquilamina livre ser reduzida, ao contrário do que ocorre com os cátions de amônio primários (FAVRE e LAGALY, 1991).

A utilização de nanoargilas organofilizadas em adesivos para colagem de madeira pode contribuir para melhorar a qualidade do adesivo, aumentar a resistência à umidade, além de diminuir ou bloquear a emissão de formaldeído. Sendo assim, o estudo e desenvolvimento de novas tecnologias que envolvam a utilização de nanoargilas organofilizadas para colagem de madeira são de grande interesse, tanto para as indústrias que produzem esse tipo de material como para os consumidores.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar o efeito da adição de nanoargila organofílica com diferentes sais de amônio quaternário em diferentes concentrações ao adesivo ureia-formaldeído para colagem de madeira.

2.2. Objetivos específicos

- Organofílicar a nanoargila com diferentes sais de amônio quaternário;
- Caracterizar quimicamente as nanoargilas organofílicas com diferentes sais de amônio quaternário;
- Determinar as propriedades dos adesivos em função da adição das nanoargilas;
- Determinar a espessura da linha de cola das juntas coladas dos adesivos em função do tipo de nanoargila, e dos percentuais de adição utilizadas;
- Determinar a resistência ao cisalhamento e falha na madeira de juntas coladas com os adesivos em função do tipo de nanoargila e dos percentuais de adição utilizados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As argilas são materiais reconhecidos e utilizados pelo homem desde a antiguidade e possuem um papel importante na atualidade como recurso mineral de extensa aplicação tecnológica. A argila se destaca no setor industrial como constituinte de diversos tipos de cerâmica, como a porcelana, tijolos, além de ser um material essencial na constituição de plásticos, tintas, papel, borracha e cosméticos. As argilas também têm uma grande participação nos processos ambientais, destacando-se aqueles que acontecem no solo, como por exemplo a absorção de nutrientes pelas plantas. Outra aplicação deste material é o seu emprego como agente despoluente (BERGAYA e LAGALY, 2013; MANGONI et al., 2015).

O estudo das argilas é de interesse de várias áreas e atualmente existe um grande potencial de utilizá-las em tamanhos nanométricos dispersas em polímeros para a fabricação de nanocompósitos com propriedades termomecânicas superiores quando comparados àqueles que não as contém (BERGAYA e LAGALY, 2013).

3.1. Nanocompósitos poliméricos

Nanocompósitos poliméricos compõem uma classe de materiais compósitos no qual um agente de reforço, possuindo pelo menos uma dimensão na escala nanométrica, é disperso em uma matriz polimérica (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000). Atualmente, os sistemas baseados em polímeros e argilas organofílicas estão entre os mais avançados em tecnologia de polímeros e se tornam uma alternativa aos compósitos convencionais (PAIVA, 2009).

As interações interfaciais que ocorrem em nível nanométrico permitem a produção de materiais com uma baixa porcentagem do agente de reforço quando comparados aos compósitos convencionais, e com menores densidades e propriedades termomecânicas superiores (BEYER, 2002). Os três métodos principais para a preparação de nanocompósitos de polímeros e argilas organofílicas são a intercalação do fundido, esfoliação-adsorção e a polimerização intercalativa *in situ*.

Na intercalação do fundido, a mistura entre a argila organofílica e o polímero é realizada com o polímero no estado fundido, geralmente por meio de processos de extrusão. Caso a argila organofílica tenha compatibilidade com o polímero, ocorre uma migração das cadeias poliméricas para lacunas existentes entre as camadas de argila formando o nanocompósito. É o método mais empregado em escala industrial, por ser versátil e mais adequado do ponto de vista ambiental, pois não requer o uso de solventes (PAIVA, 2009).

Na esfoliação-adsorção, a argila organofílica é imersa em um solvente em que o polímero é solúvel e ocorre a delaminação das camadas da argila. Após a mistura entre a argila organofílica e o polímero, o solvente é evaporado e as superfícies de ambos os componentes se aderem. Porém, não é um método adequado para ser empregado em escala industrial devido às grandes quantidades de solvente demandadas (PAIVA, 2009).

Na polimerização intercalativa *in situ*, a argila organofílica é delaminada no monômero líquido ou em uma solução monomérica. Após a mistura, o monômero migra para as lacunas existentes entre as camadas da argila e então ocorre a polimerização entre superfícies intercaladas. A reação de polimerização pode ser iniciada por calor, radiação ou por um iniciador adequado (PAIVA, 2009).

Quando uma argila organofílica é dispersa em uma matriz polimérica, três tipos de estrutura podem ser obtidas, como mostrado na Figura 1.

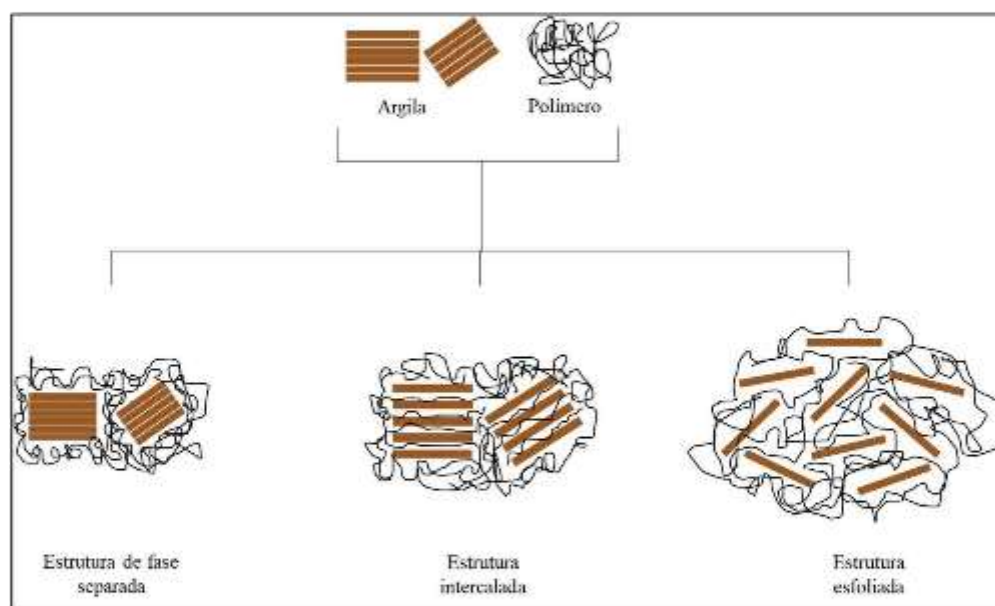


Figura 1. Tipos de estrutura dos nanocompósitos. Adaptado de BEYER (2002).

A estrutura de fase separada ocorre quando as cadeias poliméricas não intercalam as camadas de argila, resultando uma estrutura de propriedades similares às de um compósito convencional. Na estrutura intercalada, as cadeias poliméricas são intercaladas entre as camadas de argila, resultando em uma estrutura multicamada bem ordenada, com aumento dos espaçamentos basais das camadas estruturais da argila, e que apresenta propriedades superiores à de um compósito convencional. Já na estrutura esfoliada, a argila é completa e uniformemente dispersa em uma matriz polimérica, ocorrendo a maximização das interações polímero-argila e proporcionando melhorias significativas nas propriedades físicas e mecânicas do material (BEYER, 2002; PAIVA, 2009).

3.2. Definições de argila e argilominerais

Uma nomenclatura padrão para argila e argilomineral ainda é inexistente, o que torna complexo o consenso no significado dos termos. Acredita-se que Georgius Agrícola (1494-1555), foi o primeiro a formalizar uma definição de argila, e somente quase cinco séculos depois, o JCNs (*Joint Nomenclature Committees*) composto pela união dos comitês de nomenclatura *Association Internationale pour l'Etude des Argiles* (AIPEA) e o *Clay Minerals Society* (CMS) tentaram normalizar a nomenclatura dos termos (BERGAYA e LAGALY, 2013).

3.2.1. Argilas

Argila, de acordo com o JCNs, é um material natural, terroso, constituído de minerais com granulação fina, e apresenta plasticidade quando umedecida com água e que endurece quando secas ou calcinada (BERGAYA e LAGALY, 2013; OLIVEIRA et al., 2016). Porém, algumas literaturas definem as argilas como rochas finamente divididas constituídas principalmente de argilominerais, podendo conter minerais não-filossilicatos ou minerais acessórios, como carbonatos, feldspatos, e quartzo junto com hidróxidos de ferro e alumínio que não dão plasticidade à argila (BERGAYA e LAGALY, 2013).

As dimensões de partículas são um parâmetro chave nas definições de argila. Entretanto, é a área de estudo que define os limites de dimensões aceitos. Para a geologia o termo argila é dado para uma rocha composta de pelo menos 50% do material com partículas $< 2 \mu\text{m}$; para a engenharia e ciência do solo a dimensão é comumente $< 4 \mu\text{m}$, e para a ciência dos coloides o valor $< 1 \mu\text{m}$ que é geralmente aceito (MOORE e REYNOLDS, 1997; BERGAYA e LAGALY, 2013).

3.2.2. Argilominerais

Os argilominerais são os principais constituintes das argilas, que possuem em sua composição outros minerais como quartzo e matéria orgânica (MANGONI et al., 2015). Argilomineral é um termo utilizado para definir os silicatos hidratados de alumínio ou magnésio que apresentam estrutura lamelar e constituem a classe dos filossilicatos, além de conferirem plasticidade à argila e endurecerem quando secos ou calcinados. A origem do material não é parte da definição para o argilomineral de acordo com JCNs, e diferentemente de argila que deve ser de origem natural, um argilomineral pode ser tanto de origem natural quanto sintética. A dimensão de partículas não é um critério na definição de argilomineral, assim filossilicatos de qualquer dimensão podem ser considerados argilominerais (BERGAYA e LAGALY, 2013).

As lamelas dos argilominerais são compostas de folhas contínuas de tetraedros de silício (SiO_4), ordenados de forma hexagonal, e condensados com folhas de octaedros de alumínio (ou também magnésio), como representado pela Figura 2. Átomos de oxigênio e/ou hidroxilas ocupam os vértices dos tetraedros e octaedros (COELHO et al., 2007; MANGONI et al., 2015).

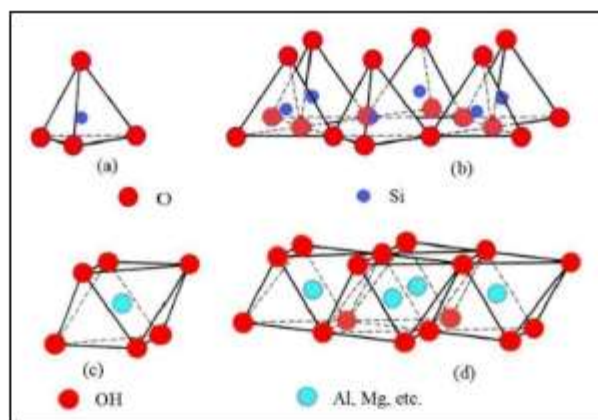


Figura 2. Representação de um tetraedro de silício $[\text{SiO}_4]$ (a), que forma uma folha tetraédrica (b) ao compartilhar os seus vértices com outros tetraedros, e de um octaedro $[\text{M}(\text{OH})_6]$ (c) que forma uma folha octaédrica (d) ao compartilhar as arestas com outros octaedros. Fonte: Adaptado de MANGONI et al. (2015).

Essa organização em estrutura bidimensional é denominada de folha siloxano ou folha tetraédrica (T), que se liga a uma ou duas folhas composta por octaedros, denominada folha octaédrica (O), por meio de compartilhamento dos átomos de oxigênio. Os argilominerais podem ser classificados como do tipo 1:1 ou T:O se a lamela é formada por uma folha octaédrica e somente uma folha tetraédrica, como por exemplo a caulinita. Aqueles que contêm uma folha octaédrica posicionada entre duas folhas tetraédricas é classificado como do tipo 2:1 ou T:O:T, como por exemplo o talco (MOTT, 1988; BERGAYA e LAGALY, 2013; MANGONI et al., 2015).

3.2.3. Bentonita

As argilas esmectitas, também chamadas bentonitas, são o tipo de argila mais importantes para estudos devido seu amplo uso e por ser um material constituído por um ou mais argilominerais e alguns minerais não-filossilicatos, principalmente quartzo, cristobalita, micas e feldspatos. O nome bentonita é proveniente da descoberta de um material semelhante à argila com características tecnológicas particulares, oriundas de formações da era mesozoica, encontrado na região de Fort Benton em Wyoming, EUA (BARBOSA et al., 2012).

As bentonitas são classificadas como do tipo 2:1 ou T:O:T, apresentando uma folha octaédrica posicionada entre duas folhas tetraédricas. Esses argilominerais incluem as

montmorilonita, nontronitas, saponitas, hectoritas, sauconitas, beidelitas, volconsoitas e caulinitas (OLIVEIRA et al., 2016; SILVA et al., 2016).

Existem dois tipos de bentonitas que podem ser utilizadas industrialmente, as que incham quando adicionadas na água e as que não incham. As bentonitas que incham, quando adicionadas na água, são compostas quimicamente de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, e o seu principal cátion trocável é o sódio. Esse tipo de bentonita pode inchar até 20 vezes o volume da argila seca quando colocadas em água. As bentonitas sódicas são as de maior diversidade de utilização quando comparada com qualquer outro tipo de argila (SANTOS, 1989).

As bentonitas que não incham contém sua composição mineralógica semelhante às bentonitas que incham em água, porém existem diferenças nos cátions trocáveis, que são principalmente o cálcio e o magnésio, os quais não permitem o inchamento da argila (SANTOS, 1989).

As principais utilizações das bentonitas estão na pelotização do minério de ferro, fundição e fluidos de perfuração de petróleo. Entretanto, existe um crescimento na utilização das bentonitas em aplicações ambientais e em nanocompósitos poliméricos (PAIVA, 2009).

3.2.3.1. Montmorilonita

As montmorilonitas são o grupo de argilominerais mais comum entre as esmectitas. Possuem partículas de tamanhos variando de 2 μm a 0,1 μm de diâmetro, com tamanho médio de 0,5 μm , e apresentam formato de lâminas ou placas. As montmorilonitas pertencem ao grupo dos filossilicatos 2:1, em que suas camadas estruturais são compostas de duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, conectados a partir do compartilhamento de átomos de oxigênio e apresentam orientação paralela nos planos (001) dos cristais, conferindo-a uma estrutura laminada (SANTOS, 1989; PAIVA, 2009; FENG et al., 2017).

As lamelas da montmorilonita apresentam perfil irregular, são finas, possuem tendência à agregação quando secas, e possuem boa capacidade de se delaminar quando em contato com água. A largura de uma lamela é de aproximadamente 100 nm, sua espessura é de aproximadamente 1 nm e as dimensões laterais são variáveis, podendo variar de 30 nm a vários microns. Tais dimensões resultam em uma elevada área específica, que pode atingir valores de até 600 m^2/g de argila (SANTOS, 1989; ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; MERINSKA et al., 2002; PAIVA, 2009; GOLUBEVA et al., 2013).

Para a formação do retículo cristalino, as lamelas se organizam de forma empilhada face a face e a distância entre um plano de átomos de uma camada e o plano equivalente na outra camada é denominado espaçamento basal ou distância interplanar basal. As lamelas são

empilhadas através de forças polares relativamente fracas, e o espaço entre elas é denominado de espaço interlamelar (RAY e OKAMOTO, 2003; PAIVA, 2009).

As esmectitas possuem composição química variável devido a substituições isomórficas que podem ocorrer na estrutura cristalina, ou seja, a substituição de átomos por outros com diferentes valências, gerando cargas positivas ou negativas dependendo das valências dos cátions, se ocorrer variação nas posições dos átomos (PAIVA, 2009). Os íons Si^{4+} e Al^{3+} na montmorilonita são facilmente substituídos por outros cátions de baixa valência, que conferem cargas negativas à estrutura, e normalmente são compensadas por cátions alcalinos ou alcalinos terrosos, como o Na^+ , Ca^{2+} , K^+ e Li^+ , que são adsorvidos entre as lamelas (FENG et al., 2017). Esses cátions são denominados de cátions trocáveis, uma vez que são fixos eletrostaticamente e podem ser trocados por outros cátions (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; RAY e OKAMOTO, 2003; PAIVA, 2009).

A maior parte dos cátions trocáveis na montmorilonita se encontram no interior de suas lamelas (~80%) e uma menor parte se encontram nas superfícies laterais (~20%). Uma característica importante da montmorilonita é a sua capacidade de troca catiônica (CTC), que é definida pela soma dos cátions trocáveis e é expressa por meq/100 g. A CTC da montmorilonita varia de 80 a 120 meq/100 g de esmectitas (SANTOS, 1989; LUCKHAM e ROSSI, 1999; GOLUBEVA et al., 2013).

A estrutura de camadas da montmorilonita está ilustrada na Figura 3, onde está representada uma folha octaédrica de alumínio posicionada entre duas folhas tetraédricas de sílica; o espaço interlamelar onde se encontram os íons trocáveis, e a distância entre um plano de átomos de uma camada e o plano equivalente na outra camada que é denominada de espaçamento basal.

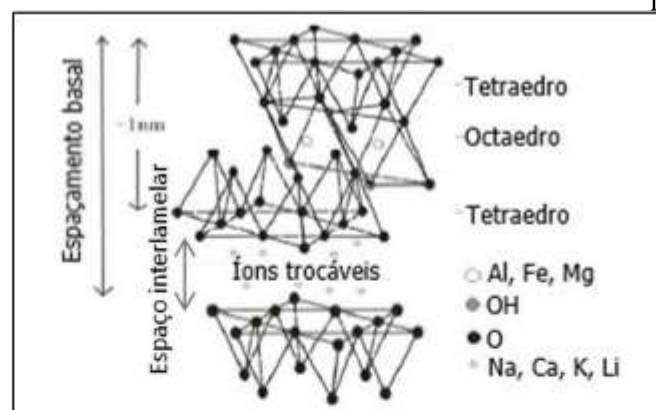


Figura 3. Representação esquemática da estrutura de camadas da montmorilonita. Fonte: Adaptado de FENG et al. (2017).

As montmorilonitas possuem ampla utilização industrial devido a sua abundância natural, baixo custo, elevada capacidade de troca de cátions, elevada área específica, capacidade de inchamento e propriedades de absorção (FERREIRA et al., 2013; FENG et al., 2017). A montmorilonita é um argilomineral expansível e possui atividade coloidal, sendo capaz de formar suspensões aquosas estáveis. O fato de as argilas não possuírem restrições espaciais na direção do empilhamento das lamelas faz com que a entrada de água na região interlamelar resulte no aumento do volume do material. O grau de inchamento das argilas também é influenciado pelos cátions presentes na região interlamelar. No processo de hidratação das superfícies aniônicas interna das argilas e de cátions, como o Na^+ e Li^+ , pode ocorrer a esfoliação, que é a separação das lamelas e a formação de partículas coloidais anisotrópicas, e com isso um aumento na área superficial. Estas dispersões por conterem lamelas de espessura tão pequena, da ordem de 1 nm, são de interesse para a área de nanotecnologia (MANGONI et al., 2015).

As montmorilonitas naturais são predominantemente hidrofílicas, principalmente, devido à hidratação de cátions inorgânicos trocáveis que limitam sua capacidade de adsorver espécies fracamente polares e não-polares no espaço interlamelar e/ou na superfície da argila (SCHOLTZOVÁ et al., 2014). Para se obter um elevado grau de esfoliação, proporcionado pelo aumento do seu espaçamento basal, há a necessidade da troca dos cátions inorgânicos presentes nas lamelas da montmorilonita por cátions orgânicos que modificam a sua superfície, tornando-a mais compatível com líquidos orgânicos ou polímeros (MANGONI et al., 2015; MONTEIRO, 2017).

3.2.4. Argilas organofílicas

As argilas organofílicas são aquelas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais ou adsorvidas na superfície de suas partículas. A intercalação de cátions

orgânicos nas lamelas da argila aumenta o espaçamento basal (d_{001})¹ e também diminui as interações entre as lamelas adjacentes da argila, facilitando a penetração do polímero entre as camadas da mesma (LEITE et al., 2011).

As pesquisas sobre intercalação de compostos orgânicos nas lamelas de montmorilonita tiveram início na década de 20, com a utilização da técnica de raio-X (GANGULY et al., 2011). Um dos primeiros estudos sobre intercalação de compostos orgânicos foram as interações entre nicotina e bentonitas, descritas por Smith (1934). Gieseking (1939) demonstrou a possibilidade de substituição de cátions trocáveis de uma argila por cátions orgânicos. Além disso, vários outros pesquisadores estudaram a associação molecular entre montmorilonitas e substâncias orgânicas como as diaminas alifáticas, poliaminas, glicóis, poliglicóis, entre outros componentes (BRADLEY, 1945; THENG, 1974; LAGALY, 1984). Jordan (1949) foi um dos pesquisadores pioneiros a criar um grupo de pesquisa em argilas organofílicas e importantes trabalhos relacionados com as propriedades dessas argilas em meio orgânico foram publicados (JORDAN, 1949; JORDAN et al., 1950; JORDAN, 1954; BENEKE e LAGALY, 2002).

A área de nanocompósitos poliméricos ganhou destaque com a utilização das argilas organofílicas nos anos 80, quando estudos foram desenvolvidos pela Toyota para a fabricação de correias dentadas a partir dos nanocompósitos termoplásticos com poliamida e as argilas organofilizadas (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000; OLIVEIRA et al., 2016).

Atualmente, os nanocompósitos poliméricos tem recebido grande atenção em pesquisas e pelas indústrias devido a melhoria proporcionada nas propriedades de diversos materiais, se comparados com as propriedades dos polímeros puros ou dos compósitos tradicionais (DAS et al., 2010). As melhorias proporcionadas nas propriedades dos polímeros com a adição de argilas são principalmente o aumento das propriedades de resistência mecânica e térmica, redução de permeabilidade, etc. (RAY e OKAMOTO, 2003; OLIVEIRA et al., 2016). Os nanocompósitos poliméricos compreendem uma classe de materiais formados pela adição de uma pequena quantidade, em relação a sua massa, de aditivos inorgânicos (<5%), principalmente as argilas, as quais são capazes de ter uma boa dispersão na matriz polimérica em escala nanométrica (PAUL e ROBESON, 2008; OLIVEIRA et al., 2016).

As bentonitas são a classe de argilas mais utilizadas no preparo de argilas organofílicas, especialmente para utilização em nanocompósitos, e essa classe de argila é composta principalmente pelas montmorilonitas. As montmorilonitas possuem excelentes propriedades que proporcionam uma elevada área específica, capacidade de inchamento em água, capacidade de adsorção e elevada capacidade de trocas catiônicas, resultando em uma

eficiente intercalação dos compostos orgânicos utilizados na organofiliação (PAIVA et al., 2008; DUNCAN, 2011; BERTUOLI, 2014).

Entretanto, as montmorilonitas têm caráter hidrofílico em seu estado natural e quando adicionadas em uma matriz polimérica tendem a não se dispersarem formando aglomerados, devido à intensidade de forças iônicas existentes entre as lamelas da argila e à energia superficial da argila ser superior que a do polímero, resultando em uma interação partícula-partícula (coesão) maior do que à interação partícula-polímero (adesão) (HETZER e DE KEE, 2008; ZULFIQAR et al., 2008; DUNCAN, 2011; BERTUOLI, 2014). Assim, a inserção de substâncias orgânicas modifica o plano (001) da argila, expandindo-o, alterando a sua natureza hidrofílica para hidrofóbica ou organofílica e com isso possibilitando diversas aplicações para as argilas (PAIVA et al., 2008; PAUL e ROBESON, 2008; SCHOLTZOVÁ et al., 2014; SEYIDOGLU e YILMAZER, 2015; SCHOLTZOVÁ et al., 2016).

3.2.5. Modificação química das argilas naturais

O objetivo da modificação das argilas é melhorar a sua dispersão e compatibilidade com a matriz polimérica, uma vez que a introdução de compostos orgânicos nas argilas promove diminuição em sua tensão superficial, melhorando o seu caráter de molhamento pela matriz polimérica. Além disso, alguns compostos orgânicos podem conter grupamentos funcionais que reagem com a matriz polimérica e em alguns casos, serem capazes de iniciar a polimerização de monômeros melhorando a resistência da interface entre as partículas de argila e a matriz do polímero (FU e QUTUBUDDIN, 2001).

Os processos utilizados na preparação das argilas organofílicas são a adsorção de moléculas menores na superfície da argila, troca iônica dos cátions orgânicos ou inorgânicos e a funcionalização com compostos orgânicos (PAIVA et al., 2008; BERTUOLI, 2014). O principal método utilizado na preparação das argilas organofílicas é a troca iônica dos cátions inorgânicos existentes em sua estrutura por surfactantes catiônicos (PAIVA et al., 2008; LAGALY et al., 2013; HE et al., 2014; SCHOLTZOVÁ et al., 2016).

As reações de troca de cátions, geralmente, são realizadas por meio de dispersão aquosa. A Figura 4 mostra uma representação teórica da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátion com surfactantes catiônicos.

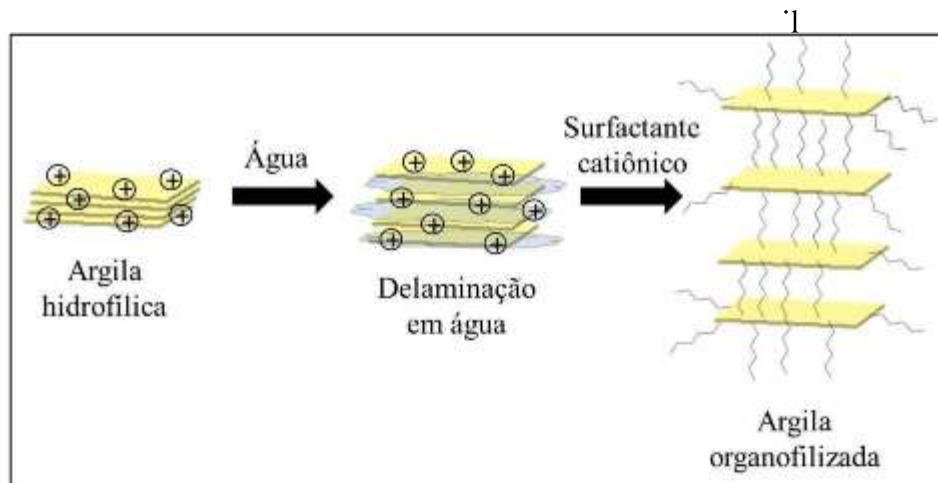


Figura 4. Representação da troca de cátions em argila. Fonte: Adaptado de PAIVA (2009).

O procedimento de organofilização pela troca de íons na argila consiste basicamente na dispersão da argila em água, adição do sal orgânico e agitação por um determinado período de tempo. Posteriormente, lava-se para a retirada de excesso de sal orgânico que não reagiu, filtra-se ou centrifuga-se, seca-se, desagrega-se e peneira-se o material resultante. Não existem condições definidas para o preparo das argilas organofílicas, sendo possível encontrar na literatura diversos trabalhos mostrando diferentes condições de processamento da argila, tais como concentrações do agente modificante, tempo de agitação e temperaturas (BARBOSA et al., 2006; LEITE et al., 2006; PAIVA et al., 2008; LEITE et al., 2011; PÁLKOVÁ et al., 2011; MADEJOVÁ et al., 2012; HU et al., 2013; SEYIDOGLU e YILMAZER, 2015; SCHOLTZOVÁ et al., 2016).

Os principais compostos orgânicos utilizados na preparação das argilas organofílicas são os sais de amônio quaternários (GANGULY et al., 2011). Esses sais apresentam cadeias longas e representam o estado final nas reações de alquilação do nitrogênio de aminas, onde o nitrogênio está ligado a partir de ligações covalentes a quatro grupos orgânicos (MORRISON e BOYD, 2005). A carga positiva do nitrogênio é neutralizada por um ânion, um halogênio na maioria das vezes, e a fórmula estrutural pode ser observada na Figura 5.

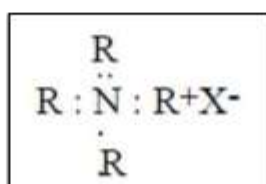


Figura 5. Fórmula estrutural do sal de amônio quaternário, R: radical orgânico, X⁻: halogênio. Fonte: PAIVA (2009).

A produção dos sais de amônio quaternários se dá a partir de aminas de cadeia longa que são obtidas industrialmente de ácidos graxos extraídos de óleos e gorduras naturais

(PAIVA, 2009). Os cátions de amônio quaternários são os mais utilizados para aplicações industriais devido à ausência de efeitos ocasionados pela hidrólise (equilíbrio alquilamônio/alquilamina) e a dessorção de alquilamina livre ser reduzida, ao contrário do que ocorre com os cátions de amônio primários (FAVRE e LAGALY, 1991).

Diversos tipos de sais de amônio quaternários encontrados na forma de brometo ou cloreto são utilizados na modificação de argilas. Entre eles destacam-se os sais de cloreto de octadecil amônio, cloretos de metil, propil, butil e dodecil amônio, brometo de dodecil trimetil amônio, brometo de octadecil trimetilamônio, brometo de cetil trimetil amônio, entre outros (GANGULY et al., 2011).

A modificação por troca iônica com os sais quaternários resulta em uma argila com caráter organofílico e com um aumento em seu espaço interlamelar. A parte catiônica das moléculas dos sais de amônio ocupam o espaço interlamelar, onde anteriormente estavam os cátions inorgânicos, e as longas cadeias orgânicas diminuem a interação entre as lamelas da argila, facilitando a sua intercalação/esfoliação na matriz polimérica (BERGAYA e LAGALY, 2001; PAIVA et al., 2008; PAUL e ROBESON, 2008; MONTEIRO, 2017).

Outros tipos de compostos orgânicos também são encontrados na literatura para a organofilização de argilas, como por exemplo, surfactantes aniônicos (DU et al., 2010; ZHUANG et al., 2015), surfactantes não-iônicos (ZHUANG et al., 2015; ALVES et al., 2017; WANG et al., 2017), sais de imidazole (GANGULY et al., 2011; LIVI et al., 2011; TAKAHASHI et al., 2013), sais de alquilfosfônio (HA e XANTHOS, 2009; LIVI et al., 2010; LIVI et al., 2011), silanos (HUSKIĆ et al., 2013; BERTUOLI et al., 2014; BRUCE et al., 2014), entre outros.

3.2.6. Estruturas das argilas organofílicas

As orientações dos cátions alquilamônios nas lamelas das argilas são dependentes da carga superficial e do tamanho da cadeia alquílica (LAGALY e WEISS, 1969; PAIVA, 2009). O aumento no comprimento da cadeia alquílica dos sais de amônio quaternários (YILMAZ e YAPAR, 2004), o número de cadeias alquílicas (XI et al., 2007; CALDERON et al., 2008; ZHOU et al., 2009), as espécies de surfactante catiônico (TIWARI et al., 2008; LIVI et al., 2010) e a concentração de surfactante (LAGALY, 1981; XI et al., 2005; WEN et al., 2006) podem aumentar o espaçamento basal das argilas organofilizadas e, conseqüentemente, afetar os arranjos da cadeia alquílica (IIU et al., 2013).

A estrutura da argila organofílica pode exibir diferentes tipos de arranjos estruturais, em função da orientação das cadeias dos cátions de alquilamônio (LAGALY e WEISS, 1969;

LAGALY, 1986). Na figura 6 são ilustrados os principais arranjos estruturais que os cátions alquilamônios podem assumir.

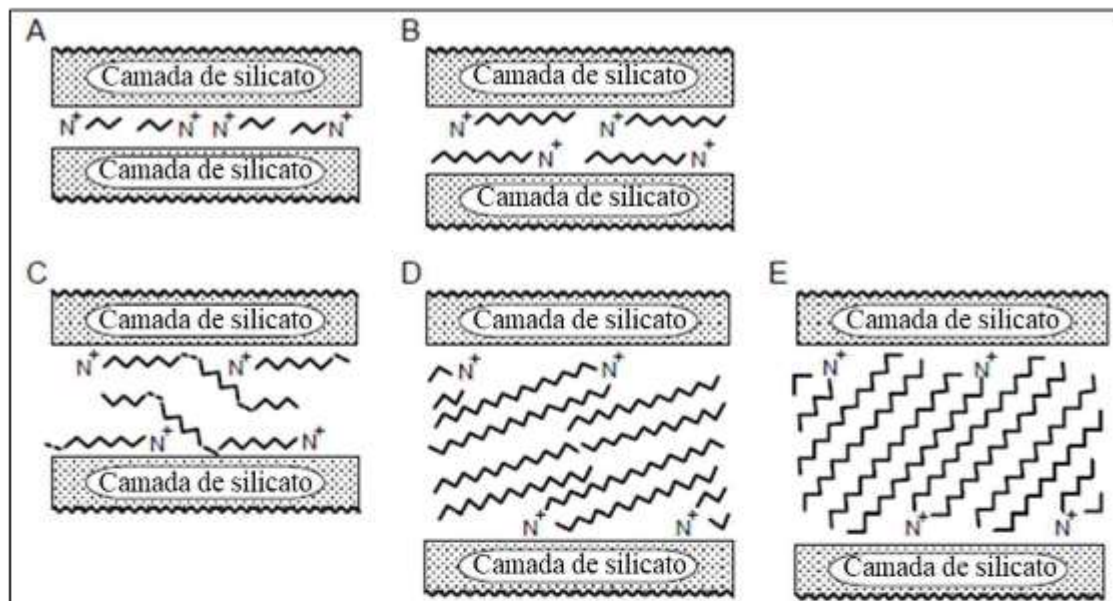


Figura 6. Arranjos estruturais de cátions alquilamônios nas lamelas das argilas: (A) monocamada, (B) bicamada, (C) pseudo-tricamada, (D e E) camada do tipo parafina. Fonte: Adaptado de BERGAYA e LAGALY (2013).

A estrutura monocamada é aquela em que a orientação dos cátions alquilamônios está disposta como monocamadas estendidas paralelas à superfície das camadas de argila, e é caracterizada por espaçamento basal de aproximadamente 1,40 nm. A estrutura bicamada é similar a monocamada, porém apresenta camada dupla de cátions alquilamônios paralelas à superfície das camadas, e espaçamento basal de aproximadamente 1,80 nm. Estruturas de tricamada são observadas com argilas altamente carregadas e/ou cátions de surfactantes com longas cadeias, e o termo pseudo é utilizado pois os grupos de cátions estão ligados as camadas do silicato enquanto ocorrem dobras nas cadeias alquilamônio assumindo um arranjo de tricamada. O espaçamento basal do arranjo em pseudo-tricamada é de aproximadamente 2,2 nm. Já a estrutura tipo parafina apresentam inclinação dos cátions alquilamônios entre as camadas de argila, possibilitando a sua orientação na forma de mono ou bicamada, e são caracterizados por espaçamentos basais acima de 2,2 nm. Existe uma variação dos ângulos de inclinação entre os eixos da cadeia orgânica e a camada de silicato e a angulação aumenta com a carga superficial (BERGAYA e LAGALY, 2013).

O arranjo estrutural e a orientação dos compostos de longas cadeias são altamente dependente das forças de van der Waals entre as cadeias dos cátions de alquilamônio. Porém, outras características como o tamanho e a carga das cadeias dos cátions alquilamônio influenciam a estrutura das camadas de silicato (BERGAYA e LAGALY, 2013). A

concentração de surfactante também é um fator importante que determina o arranjo estrutural das cadeias de cátions alquilamônios no espaço interlamelar das argilas. As cadeias alquílicas podem apresentar o arranjo de uma monocamada lateral, uma camada lateral dupla, uma camada pseudo-trimolecular ou uma monocamada do tipo parafina com o aumento da concentração de surfactante (LTIFI et al., 2018).

3.3. Técnicas utilizadas para a caracterização das argilas organofílicas

3.3.1. Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma das principais técnicas utilizadas para a caracterização microestrutural de matérias, possibilitando análises eficientes e precisas. Esta técnica permite identificar os materiais cristalinos e obter informações relevantes, como por exemplo, a natureza química do material, se existem defeitos na sua estrutura cristalina, além de determinar o tamanho dos cristalitos (SENA, 2016).

A técnica consiste na incidência de um feixe de raios-X, de comprimento de onda conhecido, sobre o material sólido, e com isso há a absorção da energia associada à radiação emitida pelos elétrons dos átomos localizados em determinados planos cristalográficos. Após a absorção da energia pelos elétrons ocorre uma emissão de fótons absorvidos, de modo que a radiação incidida é difratada com o mesmo ângulo que foi incidido pelo plano cristalográfico (MONTEIRO, 2017). Na Figura 7 é ilustrado o fenômeno de difração de raios-X sobre um material cristalino.

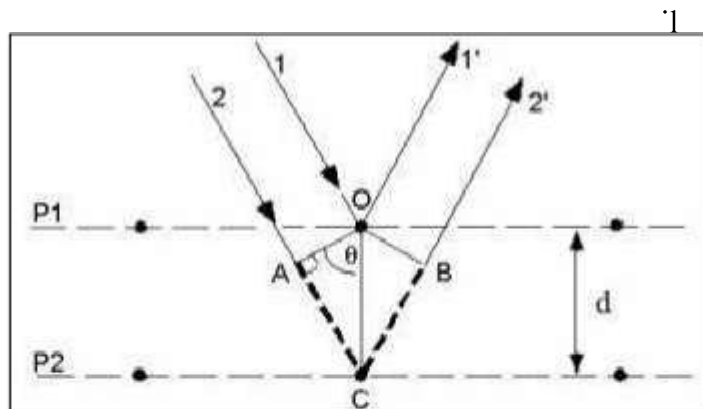


Figura 7. Fenômeno de difração de raios-X sobre um material cristalino. Fonte: Adaptado de MONTEIRO (2017).

O comportamento do espalhamento do feixe de radiação quando este é emitido sobre uma amostra sólida pode ser descrito pela Lei de Bragg. A Equação 1 descreve a Lei de Bragg, sendo d a distância entre os planos cristalográficos, θ o ângulo de difração, λ o comprimento de onda da radiação incidente e n a ordem de difração (MONTEIRO, 2017).

$$2 d \sin\theta = n \lambda \quad (1)$$

Um detector recebe os raios-X difratados e permite identificar o ângulo de incidência e a intensidade do feixe. Os resultados são apresentados na forma de picos que constituem o difratograma, e a partir dele é possível identificar as fases do material através da comparação com perfis da literatura (MONTEIRO, 2017).

A obtenção de uma argila organofílica é obtida a partir da comparação da medida dos espaçamentos basais dos planos (001), d_{001} , da sua forma não modificada com a modificada quimicamente. No montmorilonita sódica não modificada, o espaçamento basal no plano 001 varia de aproximadamente 1,2 a 1,4 nm.

3.3.2. Espectrometria no infravermelho (FTIR)

A espectrometria no infravermelho é outra técnica utilizada no estudo das argilas organofílicas, pois ela permite obter informações detalhadas sobre a estrutura interlamelar e os cátions de alquilamônio entre as lamelas do argilomineral. As ligações químicas dos diferentes materiais têm frequências de vibração específicas e estão relacionadas aos níveis de energia dos elétrons da ligação (MONTEIRO, 2017).

Assim, quando uma molécula é submetida a uma radiação eletromagnética com frequência semelhante de vibração específica de uma ou de várias das suas ligações químicas, haverá absorção de parte dessa energia, gerando vibração das moléculas. A mensuração da energia absorvida se dá pela emissão de um feixe de infravermelho pelo espectrômetro e a divisão deste feixe em dois outros, dos quais um incidirá diretamente no detector de luz infravermelha, e o outro será incidido na amostra antes de ser direcionado para o detector através de um jogo de espelhos. Desta maneira, a técnica de espectroscopia de infravermelho quantifica a energia ocasionalmente absorvida pela amostra (MORIYAMA, 2011; MONTEIRO, 2017).

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite avaliar a morfologia das partículas da argila por meio da obtenção de uma imagem ampliada e tridimensional, a partir da interação de um feixe de elétrons com a amostra, uma vez que esta não seja transparente aos elétrons (MONTEIRO, 2017). O feixe de elétrons (elétrons primários) é gerado por efeito termo iônico, geralmente a fonte de elétrons é um filamento de tungstênio aquecido, e esse é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. O feixe de elétrons é colimado através de uma coluna ótica eletrônica e conduzido à câmara onde a amostra está localizada. A imagem é

e s

gerada por um sinal elétrico criado pela captação e amplificação dos sinais produzidos pela focalização do feixe de elétrons em um ponto da amostra. A medida em que o feixe percorre a área da amostra em análise, ocorre a formação ponto a ponto de uma imagem virtual (MALISKA, 2004; DEDAVID et al., 2007).

É necessário um sistema de alto vácuo nas partes que compõem o equipamento, para garantir o livre caminho dos elétrons. Uma variedade de sinais é gerada quando o feixe de elétrons entra em contato com a amostra, entretanto, para a microscopia eletrônica de varredura os elétrons secundários, elétrons retroespalhados e os raios-X característicos são aqueles captados para se obter a imagem (MONTEIRO, 2017). Na Figura 8 está representado um diagrama esquemático mostrando a variedade de sinais gerada pela interação do feixe de elétrons e a amostra.

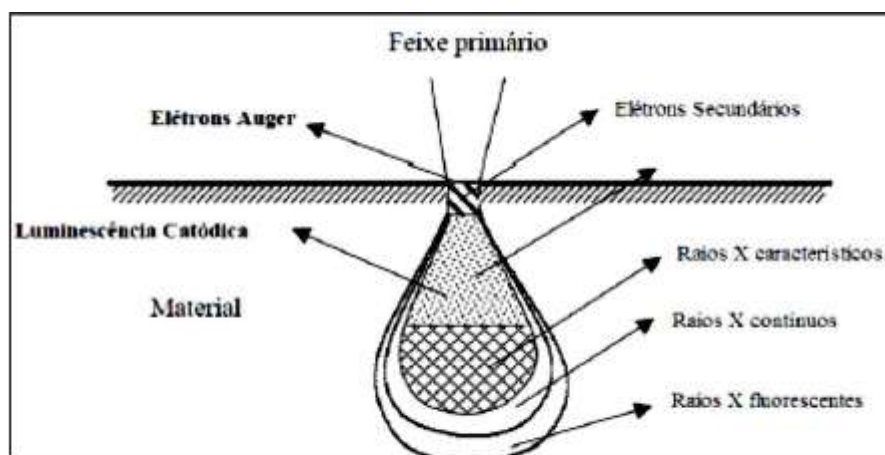


Figura 8. Diagrama esquemático mostrando a variedade de sinais gerada pela interação do feixe de elétrons e a amostra. Fonte: MONTEIRO (2017).

3.4. Adesivos

Adesivo é uma substância que tem a propriedade de juntar, ligar, colar, unir e aderir substratos de composições diversas e engloba todos os produtos comumente conhecidos como colas, cimentos, pastas e selantes (MARQUES, 2009; MENDONZA et al., 2017). A utilização de adesivos pela humanidade é muito antiga, e existem registros desde 8000 a.C., onde substâncias naturais vêm sendo utilizadas na união de materiais. Em 4000 a.C., cimentos betuminosos eram utilizados para a união de ossos de marfim em estátuas da Babilônia (MARQUES, 2009). Os egípcios também utilizavam uma goma arábica extraída de essências florestais e uma cola produzida com pasta de farinha para a fabricação dos primeiros papiros (AZEVEDO, 2009; MENDONZA et al., 2017). Iwakiri (2005) relata a lama e argila, albumina,

caseína, glutina, como sendo as primeiras substâncias com propriedades adesivas de que se tem conhecimento.

No século 19 as principais colas de origem animal que foram utilizadas eram principalmente a base de colágeno, e as de origem vegetal a base de amido e dextrina provenientes do milho, trigo, batatas e arroz. A utilização da borracha natural se deu pela primeira vez em torno de 1830 e a descoberta da borracha vulcanizada por Goodyear em 1841 levou ao desenvolvimento dos adesivos sintéticos durante o século 20 (MARQUES, 2009).

Na indústria madeireira os adesivos sintéticos promoveram uma verdadeira revolução na década de 1930. Em 1929, foi criado o fenol-formaldeído, o primeiro adesivo sintético; em 1931, surgiu o adesivo à base de ureia-formaldeído; em 1939, o adesivo de melamina-formaldeído; e, em 1943, o adesivo de resorcina-formaldeído (IWAKIRI, 2005). Durante a Segunda Guerra Mundial, novos adesivos foram desenvolvidos como o resorcinol-formaldeído, de maior custo, porém mais resistente à água. Nessa mesma época, foram produzidos também os primeiros adesivos poliuretanos criados por Otto Bayer em 1937, na Alemanha (AZEVEDO, 2009). Nos anos 50, surgiu o adesivo termoplástico de PVA (acetato de polivinila), apresentando como vantagens o baixo custo, cura em temperatura ambiente e empregado para usos interiores (IWAKIRI, 2005).

César (2011) ressalta que os principais adesivos utilizados na fabricação de painéis de madeira são o fenol-formaldeído, o resorcinol-formaldeído, a ureia-formaldeído e melamina-formaldeído. Esses quatro adesivos respondem por 90% de todos os adesivos utilizados na fabricação de painéis de madeira reconstituída (CAMPOS e LARH, 2004).

Carneiro et al. (2012) relatam que, com a crise do petróleo nos anos 70 e com o aquecimento global, que tem se agravado muito nas últimas décadas, adesivos com compostos orgânicos voláteis tendem a ser substituídos por alternativas ecologicamente corretas. Os poliuretanos obtidos por meio do óleo de mamona e os adesivos de silicatos são vistos como solução para esse problema (MENDOZA, 2010).

3.5. Adesão e Coesão

Adesão é o fenômeno pelo qual se mantêm superfícies unidas pela ação de forças interfaciais de atração ou de energia de ligação e estas forças podem ser do tipo mecânica, eletrostática ou de atração molecular. As forças eletrostáticas resultam da interação entre átomos ou moléculas carregadas eletricamente e de sinais opostos, e as forças de atração molecular podem ser do tipo van der Waals e interações por pontes de hidrogênio ou por

e s

compartilhamento de pares de elétrons. As forças mecânicas se manifestam baseadas principalmente na rugosidade ou porosidade do substrato a ser colado, onde essa rugosidade pode proporcionar a formação de ganchos mecânicos para a ancoragem da substância adesiva, enquanto que a porosidade permite a menor ou maior penetração do adesivo nos poros do substrato dependendo da viscosidade do adesivo (MARQUES, 2009).

Coesão, por outro lado, é a atração entre moléculas ou átomos de uma mesma substância, ou seja, é a força interna que age nos adesivos, mantendo as partículas unidas. Essa força está relacionada com a organização molecular e com a intensidade das ligações internas (SILVA, 2006). Na Figura 9 é ilustrada a representação das forças de adesão e coesão em um sistema de dois substratos unidos por adesivo.

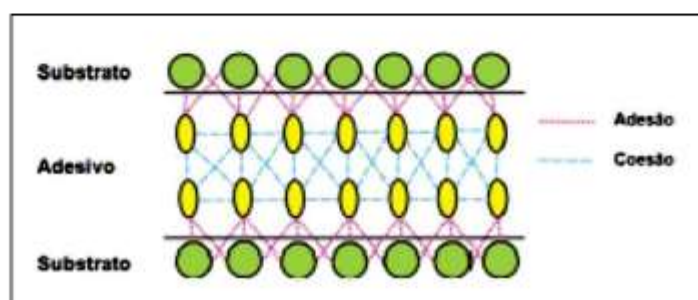


Figura 9. Representação das forças de adesão e coesão entre substrato e adesivo. Adaptado de MARQUES (2009).

3.5.1. Teorias de adesão

Adesão é a interação intermolecular e intramolecular na interface de duas superfícies. É um tópico multidisciplinar que inclui química de superfície, física, reologia, química de polímeros, propriedade mecânica dos materiais, física dos polímeros, análise de falhas, entre outros (FREITAS, 2016). Na literatura existem sete teorias de adesão que são aceitas: ancoragem mecânica, eletrostática, difusão, adsorção, ligação química, ácido-base e camadas fracamente ligadas (PIZZI e MITTAL, 2017). Deve-se notar que esses mecanismos não são auto-excludentes, e vários podem ocorrer simultaneamente em uma ligação adesiva.

3.5.1.1. Teoria de ancoragem mecânica

A teoria de ancoragem mecânica é uma das primeiras teorias a serem aceitas. Esta teoria propõe que a adesão ocorre via ligação mecânica do adesivo com as irregularidades presentes na superfície do substrato. Os principais fatores que afetam a ancoragem mecânica são porosidade, rugosidade e irregularidades da superfície. Superfícies mais ásperas resultam em melhor aderência do que superfícies lisas e a absorção é um fator importante na ancoragem

€

mecânica, pois afeta a penetração do adesivo nos poros ou nas irregularidades da superfície do substrato (PIZZI e MITTAL, 2017).

3.5.1.2. Teoria eletrostática

A teoria eletrostática foi proposta em 1948 e é baseada no conceito que os dois materiais aderentes são vistos como semelhantes às placas de um condensador elétrico por meio do qual ocorre a transferência de carga e a força de adesão é atribuída a forças eletrostáticas (PIZZI e MITTAL, 2017).

3.5.1.3. Teoria da difusão

A teoria da difusão é baseada no conceito de que dois materiais são solúveis um no outro, isto é, compatíveis, e se eles são colocados em contato íntimo, eles se dissolvem um no outro e formam uma interfase, que é uma solução de ambos os materiais em um só, não formando uma descontinuidade das propriedades físicas entre os dois materiais. Para que o mecanismo de difusão da adesão ocorra, deve haver parâmetros de solubilidade semelhantes para o adesivo e o substrato (PIZZI e MITTAL, 2017).

3.5.1.4. Teoria de adsorção

A teoria de adsorção é a mais aplicável dentre as teorias descritas e também é conhecida como teoria termodinâmica. Esta teoria assume que os materiais aderem devido a forças intermoleculares e intramoleculares entre átomos e moléculas na superfície do adesivo e substrato após o contato. Essas forças entre adesivo e substrato podem ser: ligações secundárias (força de van der Waals e ligações de hidrogênio); ligações primárias (covalente, iônica ou metálica) e interações ácido-base. Esta teoria descreve o uso do trabalho de adesão para justificar a adesão nos substratos (FREITAS, 2016).

3.5.1.5. Teoria da ligação química

A teoria de ligação química explica a adesão entre adesivo e substrato via interação intermolecular, como interações dipolo-dipolo, força de van der Waals e ligações químicas (iônica, covalente e metálica). Normalmente, são adicionados agentes de acoplamento à superfície dos substratos, para que ocorra a ligação química com o adesivo (FREITAS, 2016).

3.5.1.6. Teoria ácido-base

A teoria ácido-base é baseado na correlação de interações ácido-base por Drago et al. (1971). Fowkes e Mostafa (1978) propuseram um novo método para interpretar as interações durante a adsorção do polímero, onde a interação polar é referida como uma interação ácido-base. Nesta interação, um ácido (receptor de elétrons) é ligado a uma base (doador de elétrons),

€

compartilhando o par de elétrons oferecido pelo último, formando uma ligação coordenada. A importância das interações ácido-base no campo de adesão pode ser avaliada comparando-se substratos não polares e polares (PIZZI e MITTAL, 2017).

3.5.1.7. Teoria de camadas fracamente ligadas

A teoria de camadas fracamente ligadas serve para explicar a causa da falha adesiva. Esta falha pode estar associada a impurezas (bolhas de ar oclusas, plastificantes, óxidos) sobre a superfície do substrato, impedindo assim que o adesivo tenha contato com o substrato, formando as camadas fracamente ligadas. Para minimizar esse efeito sugerem-se tratamentos de superfície por remoção física (lixagem) ou química (limpeza com solventes) (BALDAN, 2012; FREITAS, 2016).

3.6. Componentes de um adesivo

Os adesivos são compostos principalmente pelo polímero base, catalisador, solvente, aditivos e outros (MARQUES, 2009).

3.6.1. Polímero base

O polímero base é o componente principal de um adesivo, e é o agente de ligação propriamente dito. Este componente determina as características do adesivo como a polaridade, o teor de sólidos, viscosidade e molhabilidade. Diversos são os polímeros base utilizados nos adesivos, dentre eles se destacam o amido, a dextrina, o poliuretano, o poliacetato de vinila (PVA), a borracha natural, a poliamida, entre outros polímeros (MARQUES, 2009).

3.6.2. Catalisador

Os catalisadores são substâncias adicionadas ao adesivo com a função de acelerar a cura do mesmo. Existem vários tipos de catalisadores que são adaptáveis às condições específicas de utilização e variam de acordo com o adesivo utilizado. Produtos como cloreto de amônia, sulfato de amônia e compostos organometálicos são utilizados como catalisadores de adesivos a fim de aumentar a sua velocidade de reação de cura (DIAS, 2005; MARQUES, 2009).

3.6.3. Resina

As resinas utilizadas como *tackifiers* são normalmente de origem natural e permitem ajustar ou melhorar a pegajosidade do adesivo favorecendo o processo de adesão. A resina auxilia na ancoragem do adesivo e tem influência na resistência inicial deste no processo de colagem. Além disso, as resinas têm influência na resistência ao calor e no tempo de trabalho dos adesivos. As principais resinas naturais utilizadas são o breu são extraídas de espécies

€

florestais como o pinus,⁶ enquanto que as resinas sintéticas podem ser do tipo alquílicas, fenólicas, hidrocarbônicas, ésteres de breu, terpênicas, entre outras. As resinas podem também ser utilizadas separadamente ou combinadas conforme as suas características (MARQUES, 2009).

3.6.4. Solventes

O solvente possui como função básica de dissolver o polímero base, a resina e os aditivos, e também de favorecer a dispersão das cargas utilizadas no adesivo. Geralmente os polímeros são solúveis em um ou mais solventes e podem apresentar menores graus de solubilidade em diferentes composições do adesivo. O solvente possui influência no tempo de cura do adesivo, o qual é dependente do tipo e quantidade de solvente, e varia em função da taxa de evaporação deste. Além disso, o solvente serve para controlar a viscosidade do adesivo já que o polímero base pode ter maior ou menor solubilidade. Os solventes que são utilizados em adesivos podem ser hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, glicóis, cetonas, ésteres, água, entre outros (MARQUES, 2009).

3.6.5. Aditivos e outros

Os aditivos são produtos naturais ou sintéticos que têm como objetivo melhorar alguma propriedade específica do adesivo e também aumentar o seu desempenho. Os aditivos mais utilizados são as cargas, retardantes de chama, antioxidantes, aceptores ácidos, pigmentos, etc. As cargas são utilizadas com diferentes finalidades em uma composição de adesivo. Além, disso, os aditivos também podem ser utilizados para reduzir o custo (MARQUES, 2009).

3.7. Classificação dos adesivos

Os adesivos podem ser classificados a partir de diferentes características como a origem dos componentes primários, a temperatura de cura, a resistência à umidade, a composição química, entre outros (BLANCHE, 2014).

Segundo a composição química os adesivos podem ser classificados como inorgânicos ou orgânicos. Os adesivos inorgânicos caracterizam-se por sua ligação acontecer pela desidratação do solvente dos adesivos. Dentre estes, podemos destacar os adesivos à base de silicatos, os quais produzem ligações com elevada resistência mecânica (CAMPOS e LAHR, 2004). Os adesivos orgânicos são geralmente divididos em naturais e sintéticos. Os adesivos naturais são divididos de acordo com sua origem, animal ou vegetal, obtidos principalmente a partir de taninos, celulose, caseína, albumina, gomas naturais e amidos. Os adesivos orgânicos

sintéticos são os mais utilizados pela indústria madeireira devido à sua maior resistência à água e, por não permitir ação de microrganismos (CAMPOS e LAHR, 2004; BIANCHE, 2014).

Os adesivos sintéticos são classificados em termofixos e termoplásticos. Os adesivos termofixos são aqueles que são modificados a um estado insolúvel, irreversível, através de reações químicas com ou sem aplicação de calor. Por outro lado, os adesivos termoplásticos são aqueles adesivos resistentes apenas às mudanças físicas, podendo ser modificados pela ação do calor ou solventes (BIANCHE, 2014; PIZZI e MITTAL, 2017).

Existem ainda os adesivos que são classificados como monocomponentes e bicomponentes. Os adesivos monocomponentes são aqueles que são fornecidos em um único recipiente ou embalagem, como por exemplo o adesivo de poliuretano de cura com umidade do ar, cianoacrilatos, silicones e silanos modificados. Nos adesivos bicomponentes, os adesivos são fornecidos em recipientes ou embalagens distintas, sendo necessário misturá-los na proporção adequada para se iniciar o processo de solidificação ou de cura. Exemplo de bicomponentes são os adesivos epóxi e os adesivos à base de pré-polímero de poliuretanais (CARNEIRO et al., 2007; MARQUES, 2012).

3.8. Adesivo ureia-formaldeído

O adesivo ureia-formaldeído (UF) é um adesivo termofixo e o mais utilizado na fabricação de painéis de madeira aglomerada e de painéis de MDF. O amplo emprego dos adesivos ureia-formaldeído para a fabricação de painéis deve-se principalmente ao baixo custo das suas matérias-primas; facilidade de uso sob uma ampla variedade de condições de cura; apresenta boa solubilidade em água e é incolor, quando comparado com outros adesivos sintéticos (LESSMANN, 2008; FERREIRA, 2017).

3.8.1. Mecanismos de síntese do adesivo ureia-formaldeído

Apesar do adesivo ureia-formaldeído ser obtido por meio de apenas dois reagentes, a reação entre ureia e formaldeído é complexa. A combinação destes dois compostos químicos resulta na formação de polímeros lineares e ramificados, assim como redes tridimensionais na resina curada. Isto ocorre devido à presença de quatro átomos de hidrogênio substituíveis na ureia e a presença de dois átomos de hidrogênio substituíveis no formaldeído. A ureia reage como uma amina e o formaldeído reage como um glicol. Durante a formação dos produtos de reação iniciais libera-se água (LESSMANN, 2008; PIZZI e MITTAL, 2017).

O caminho da reação depende do pH, da concentração, da relação molar, da temperatura, do tempo de reação e da sequência das reações. Portanto, devido ao enorme número de permutações possíveis entre esses parâmetros, o sistema é complexo, apesar de partir de apenas dois reagentes de grupos funcionais simples (LESSMANN, 2008).

Na reação entre ureia e formaldeído a hidroximetilação da ureia pode ser obtida em presença de ácidos ou em presença de bases. Em meio ácido, a reação provavelmente se passa via intermediário carbocátion ($\text{H}_2\text{C}^+\text{OH}$), como representado na Figura 10 (LESSMANN, 2008).

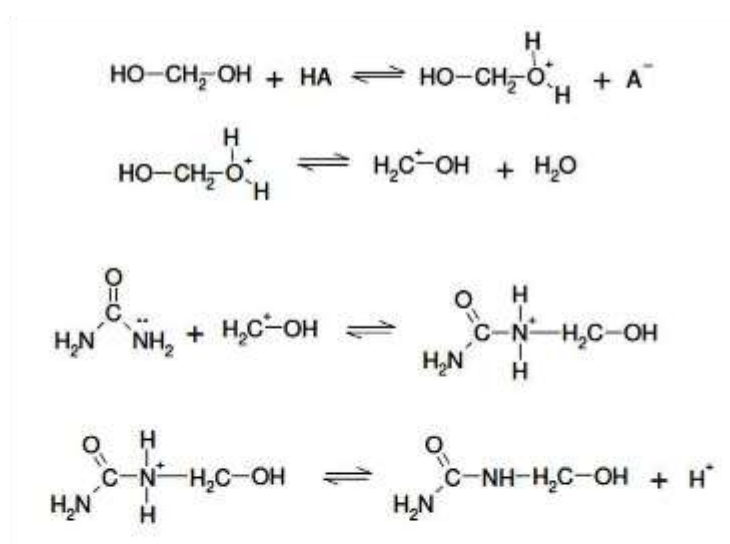


Figura 10. Hidroximetilação entre ureia e formaldeído, em meio ácido. Fonte: LESSMANN (2008).

Em presença de bases o mecanismo aceito envolve o ataque da base ao grupo amino, que por sua vez ataca o metileno glicol formando o grupo hidroximetila, como representado na Figura 11 (LESSMANN, 2008).

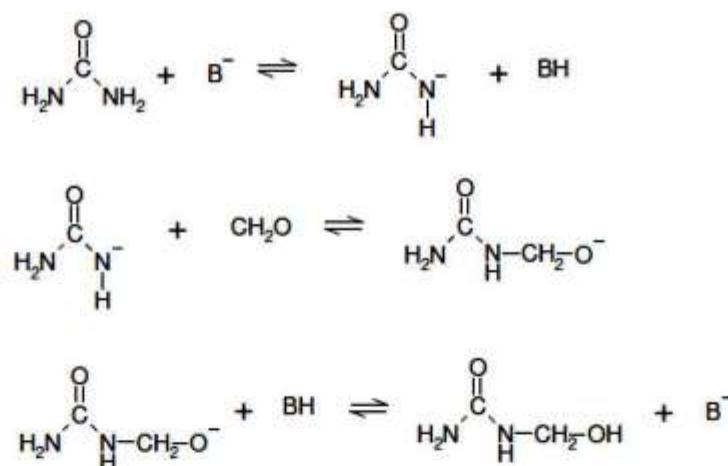


Figura 11. Hidroximetilação entre ureia e formaldeído, em meio básico. Fonte: LESSMANN (2008).

Desta forma a hidroximetilação da ureia pode ser obtida tanto em meio ácido como em meio básico. A etapa seguinte na formação de oligômeros consiste na condensação dos compostos hidroximetilados, uma vez que estes compostos apresentam uma tendência de aceitar um próton e formar novos carbocátions (LESSMANN, 2008). Na Figura 12 estão representadas as reações de formação de novos carbocátions.

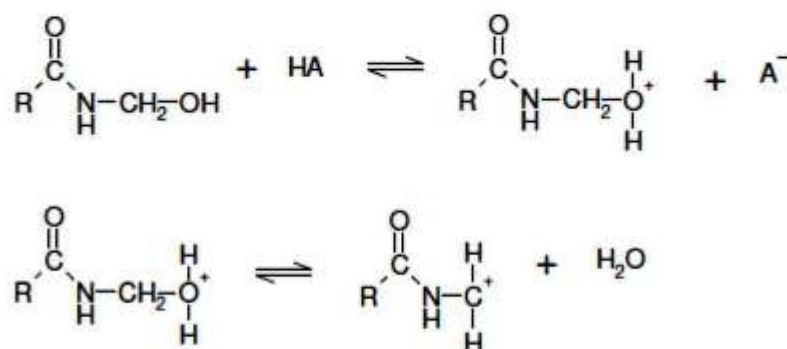


Figura 12. Formação de novos carbocátions. Fonte: LESSMANN (2008).

Dependendo das proporções entre formaldeído e ureia, e também da concentração de ácido, formam-se os diferentes tipos de carbocátion, resultando em diferentes produtos. Os novos carbocátions reagem com nitrogênios de ureia, formando pontes metilênicas, e a formação destas está relacionada com a razão molar entre a ureia e o formaldeído (U:F) (LESSMANN, 2008). Na Figura 13 estão representadas as reações de formação das pontes metilênicas.

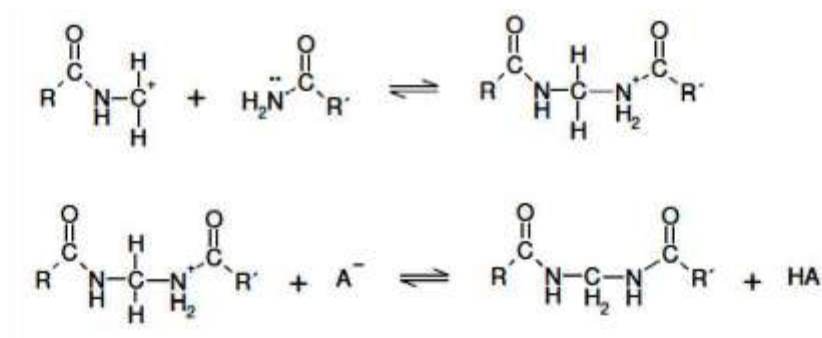


Figura 13. Formação de pontes metilênicas. Fonte: LESSMANN (2008).

Se a proporção entre ureia e formaldeído for igual a 1 e a solução for fracamente ácida, ou seja, com o pH do meio acima de 5, ocorre a formação de poli(metileno ureia) linear, de baixa solubilidade. Entretanto, com maiores quantidades de formaldeído formam-se mais hidroximetilas ligadas aos oligômeros, que tendem a solubilizar, possibilitando a formação de oligômeros maiores (LESSMANN, 2008). As relações molares de polimerização conduzidas na indústria variam de 1,60 a 2,60 (U:F).

3.8.2. Processo de síntese de adesivo ureia-formaldeído

A síntese de adesivo ureia-formaldeído para indústria madeireira é baseada nas múltiplas reações possíveis de ocorrer entre os seus principais monómeros constituintes. Usando diferentes condições de preparação e reação, obtém-se um número variado de monómeros e de estruturas condensadas, denominadas moléculas oligoméricas ou poliméricas, lineares ou ramificadas (SILVA, 2008).

A reação entre a ureia e o formaldeído é basicamente um processo conduzido em três etapas. Na primeira etapa, uma porção inicial de ureia sofre hidroximetilação alcalina pelo formaldeído; na segunda etapa, ocorre a polimerização em meio ácido das hidroximetilas formadas e na terceira etapa há uma adição de segunda porção de ureia, que reage com o formaldeído livre (LESSMANN, 2008; SILVA, 2008).

A primeira etapa, chamada metilolação ou hidroximetilação, refere-se à adição da primeira ureia que vai reagir, na temperatura em torno de 90°C, com uma solução aquosa de formaldeído. A reação dá-se a um pH alcalino baixo (para prevenir que a reação de metilolação ocorra sem condensações), com uma razão molar F/U de cerca de 2,10. Os principais produtos desta reação são, principalmente, as mono-, di- e trimetilolureias, podendo-se formar também produtos secundários de reação contendo pontes metilênicas e metileno-éter. As reações de metilolação que ocorrem entre a ureia e o formaldeído são ligeiramente reversíveis, com

velocidade de reação no sentido direto 100 vezes mais rápida que a reação no sentido inverso (SILVA, 2008).

A segunda reação, chamada condensação ou polimerização, é catalisada apenas por ácidos. O pH da mistura reacional é ajustado para um pH entre 4 e 5. A reação continua a uma temperatura entre 90 e 95°C. Nesta etapa, ocorre a formação de ligações de metileno e metileno-éter entre as unidades de ureia, resultando em moléculas poliméricas de resina UF e na liberação de formaldeído e de água (SILVA, 2008).

As reações de condensação que ocorrem na segunda etapa da síntese do adesivo ureia-formaldeído são apresentadas na Figura 14. Pode-se observar a formação de pontes de metileno entre os grupos amino, por reação do grupo hidroximetil e com o grupo amino das moléculas representadas (a); pontes de metileno-éter por reação dos grupos hidroximetil de duas moléculas (b); pontes de metileno formadas a partir de pontes metileno-éter, por liberação de formaldeído (c); pontes de metileno por reação de grupos hidroximetil, liberando-se água e formaldeído (d) (SILVA, 2008).

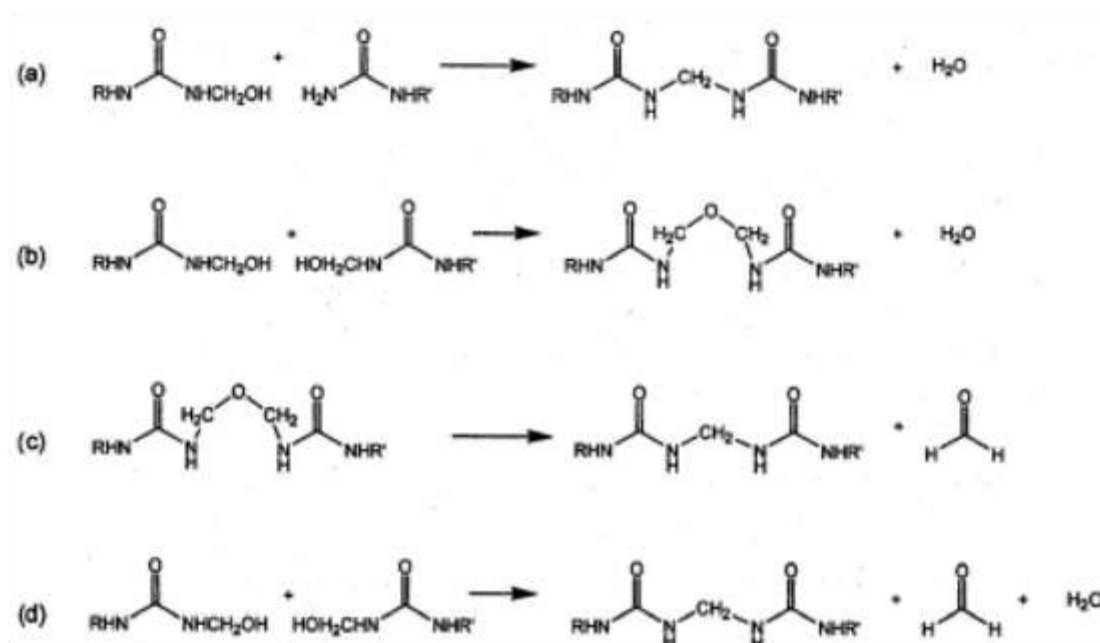


Figura 14. Reações de condensação das metilolureias. Fonte: CONNER (2001).

Na terceira e última etapa da síntese, o pH é novamente ajustado para levemente alcalino e acrescenta-se uma segunda porção de ureia, que reage com o formaldeído livre ainda existente, formando novamente, várias metilolureias. Esta etapa foi introduzida a partir da década de 70, para reduzir a emissão de formol a partir dos painéis e para conferir melhor

estabilidade de armazenamento ao adesivo. A relação molar formol/uréia final varia tipicamente entre 1,00 e 1,80 (LESSMANN, 2008; SILVA, 2008).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Material

4.1.1. Nanoargila

Para a produção das nanoargilas organofílicas utilizou-se a montmorilonita sódica comercial – Cloisite® Na⁺ (Na-MMT), fornecida pela empresa Southern Clay Products Inc., com capacidade de troca catiônica (CTC) de 92,6 meq·100 g⁻¹ e densidade de 2,86 g·cm⁻³ (BYK, 2017).

4.1.2. Sais orgânicos

Os sais orgânicos brometo de tetradecil trimetilamônio (TTAB), C₁₇H₃₈NBr, (massa molar de 336,40 g·mol⁻¹) e brometo de tetra-n-butilamônio (TBAB), C₁₆H₃₂BrN, (massa molar de 322,28 g·mol⁻¹), ambos fornecidos pela Dinâmica, foram utilizados para realizar a modificação orgânica das nanoargilas.

O surfactante TTAB foi escolhido devido à sua longa cadeia alquila hidrofóbica em comparação aos grupos metilas, o qual proporciona maior compatibilidade com polímeros organofílicos por meio de interações intermoleculares (Figura 15a). O TBAB foi escolhido para a organofilização da nanoargilas devido a sua simetria geométrica, uma vez que o nitrogênio recebe quatro cadeias butílicas distribuídas num plano, o que proporciona uma maior estabilidade estrutural para o material de interesse (Figura 15b) (ARORA et al., 2011).

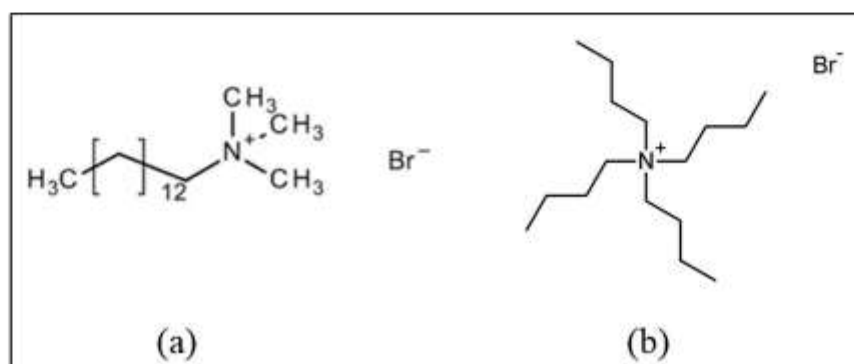


Figura 15. Representação das estruturas moleculares dos surfactantes: (a) TTAB, (b) TBAB. Fonte: Adaptado de SIGMA-ALDRICH (2017) e ARORA et al. (2011).

4.2. Modificação química da nanoargila com sais orgânicos

Para obter as nanoargilas organofílicas, 30 g de montmorilonita sódica foram dispersas em um béquer contendo 1000 mL de água destilada a 80 °C por 30 minutos sob agitação

constante, e adicionados com sais quaternários de amônio, em concentrações que variaram de 50, 100 e 150 % da capacidade de troca de cátions (CTC) das argilas.

Em seguida, o material foi colocado em repouso por 24 h a temperatura ambiente e então, centrifugado a 5000 rpm por 5 minutos, onde o sobrenadante foi descartado e o tubo completado com água deionizada e agitado para a lavagem dos íons brometo provenientes dos sais quaternários. Esse procedimento foi repetido por 5 vezes para garantir a total eliminação dos íons brometo. Após a centrifugação, as nanoargilas foram secas em estufa por 48 h à 60 °C, moídas em moinho de bola com câmara fechada e passadas em peneira de 200 mesh e utilizou-se a porção que passou pela peneira. O procedimento de preparação está resumido na Figura 16.

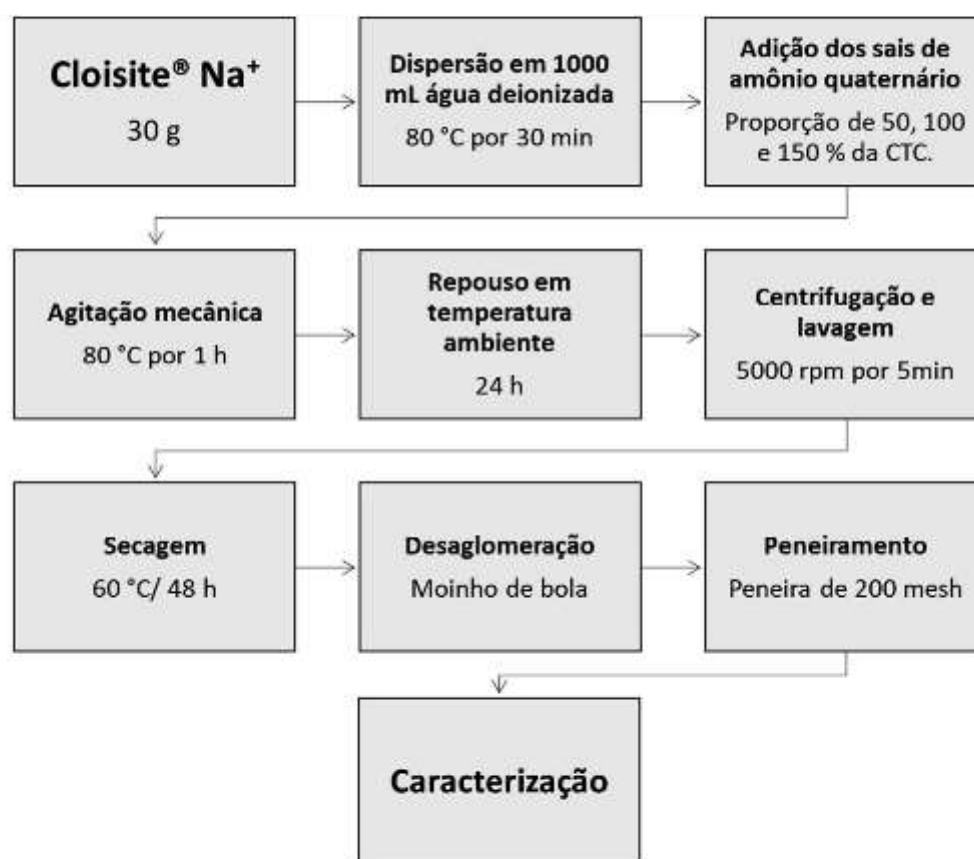


Figura 16. Fluxograma da modificação orgânica da nanoargila em dispersão aquosa.

4.3. Caracterização das nanoargilas

4.3.1. Análise estrutural por difração de raios X (DRX)

A análise de DRX da nanoargila foi realizada em um difratômetro Bruker D8-Discover, modelo Davinci com ângulo de difração (2θ), no intervalo de 1,5 a 60° e tempo de

varredura de 0,05°/5s. O equipamento foi operado utilizando uma tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e utilizando a radiação $K\alpha Cu = 1,5418 \text{ \AA}$.

O espaçamento basal d_{001} da argila foi determinado utilizando a equação de Bragg (Equação 1), sendo d_{001} a distância entre os planos (001), θ o ângulo de difração, λ o comprimento de onda da radiação incidente e n a ordem de difração (CANEVAROLO JR, 2004).

$$d_{001} = \frac{\lambda n}{2 \sin \theta} \quad (1)$$

4.3.2. Análise química por espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região de infravermelho foram obtidos na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} , utilizando um espectrômetro Varian FT-IR 660.

4.3.3. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica por MEV foi realizada no microscópio JEOL modelo JSM-6010LA, com tensões de aceleração de 15 kV e aumento de até 12000x. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro durante o processo de metalização.

4.3.4. Determinação do pH das nanoargilas

O pH das nanoargilas selecionadas foi determinado em água, utilizando a proporção 1:2,5 v/v de argila:extrator conforme metodologia adaptada de DONAGEMA et al. (2011).

4.4. Adesivo ureia-formaldeído

Utilizou-se o adesivo comercial à base de ureia-formaldeído para a confecção das juntas coladas, fornecido pela indústria Duratex S/A. O teor de sólidos do adesivo comercial era de 64,8%, apresentando pH de 7,39 e viscosidade média de 553cP. O tempo de gelatinização médio, com catalisador, foi de 20,3 segundos.

4.4.1. Preparo dos adesivos

As formulações adesivas foram preparadas adicionando-se ao adesivo comercial à base de ureia-formaldeído 0; 1,5; 3,0; 4,5 e 6,0% de nanoargilas organofílicas em pó, absolutamente seca, em relação ao teor de sólidos.

4.5. Propriedades dos adesivos

Após o preparo dos adesivos, determinou-se o seu teor de sólidos, pH, viscosidade, tempo de gelatinização e tempo de trabalho.

O teor de sólidos dos adesivos foi determinado de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 1490-01 (ASTM, 2013).

O pII foi determinado em pIImetro digital, a temperatura de 25 °C, calibrado a pII 4 e 7, utilizando-se soluções tampão padronizadas. Aproximadamente 200 mL dos adesivos foram utilizados em três repetições, segundo a norma ASTM E70-07 (ASTM, 2015).

A viscosidade foi obtida de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 1084-16 – método B (ASTM, 2016). Utilizou-se um viscosímetro Brookfield-LV (cp), empregando-se haste (*splinder*) número 3, velocidade de 12 rpm e fator de conversão de 100, em amostras de aproximadamente 200 mL.

Para a determinação do tempo de gelatinização, 2,0% de catalisador (solução de sulfato de amônia a 20%) foi adicionado à cada formulação, em relação ao seu teor de sólidos. O tempo de gelatinização foi obtido a partir de 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 180 °C, cronometrando-se o tempo gasto para a polimerização do adesivo de acordo com a norma ASTM D 2471-99 (ASTM, 1999).

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 o endurecimento (cura) dos adesivos, em três repetições (BIANCHE, 2014).

4.6. Resistência ao cisalhamento

Para determinar a resistência da linha de cola ao cisalhamento e a porcentagem de falha na madeira, foram produzidas 144 juntas, constituídas de duas lâminas de *Pinus* sp, com densidade básica média de 0,41 g.cm⁻³ e resistência média ao cisalhamento de 7,3 MPa. A espessura média das lâminas foi de 0,60 cm e a umidade média, de 8,0%. As juntas foram produzidas com dimensões finais de 40 x 10 x 0,6 cm, aplicando-se 250 g.cm⁻² de adesivo em face dupla com 2,0% de catalisador, solução de sulfato de amônia a 20%, em relação ao seu teor de sólidos. A prensagem foi realizada a 12 kgf.cm⁻², temperatura de 180 °C, durante 8 minutos.

Após prensadas, as juntas foram condicionadas à temperatura de ± 20 °C e umidade relativa de 65%. Após atingirem a umidade de equilíbrio higroscópico, as juntas foram seccionadas de acordo com a norma ASTM D 2339-98 (ASTM, 2017), como ilustrado na Figura 17.

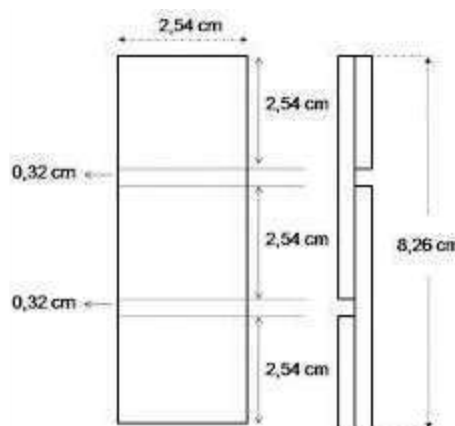


Figura 17. Representação esquemática do corpo de prova utilizado para determinação da resistência ao cisalhamento. Fonte: Adaptado de ASTM (2017).

A resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira foram determinadas a seco de acordo com a norma ASTM D 2339-98. A determinação da resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira após 24 horas de imersão em água à temperatura de ± 20 °C foi feita de acordo com os procedimentos da norma NBR ISO 12466-1 (ABNT, 2006). Na Figura 18 é ilustrado o ensaio de resistência ao cisalhamento.



Figura 18. Ensaio de resistência ao cisalhamento realizado em máquina universal de ensaios mecânicos.

4.7. Determinação da espessura da linha de cola

Para o estudo da interface madeira-adesivo retirou-se uma amostra de madeira de cada junta colada por tratamento. As amostras foram inseridas no compartimento blindado do equipamento de raios X digital Faxitron modelo LX-60 previamente calibrado para a leitura

automática (26 Kv, 19 segundos). As imagens digitais com ultracontraste e resolução foram salvas em formato DICOM (FAXITRON, 2009). Utilizou-se o software de análise de imagem Image Pro-Plus 4.5, pertencente ao Laboratório de Propriedades da Madeira (LPM) - UFV. Cada imagem foi calibrada utilizando-se uma agulha de dimensão conhecida (Figura 19). Para a obtenção da espessura média (μm) da linha de cola, foram realizadas 28 medições. Cada medição foi feita de uma extremidade a outra na largura da linha de cola.

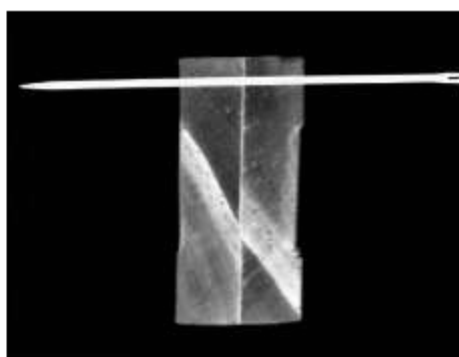


Figura 19. Corpo de prova utilizado na medição da espessura da linha de cola. A seta indica a agulha de dimensão conhecida utilizada para calibração da foto.

4.8. Delineamento experimental

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, com nove tratamentos, sendo eles de 0% (T0), 1,5% (T1), 3,0% (T2), 4,5% (T3) e 6,0% (T4) de adição de nanoargila organofílicas modificada com TTAB e 1,5% (T5), 3,0% (T6), 4,5% (T7) e 6,0% (T8) de adição de nanoargila organofílicas modificada com TBAB ao adesivo comercial, com três repetições para a caracterização do adesivo. Para o ensaio de resistência ao cisalhamento, porcentagem de falha na madeira e espessura da linha de cola considerou-se um esquema fatorial, com quatro níveis de adição e dois modificadores orgânicos da nanoargila, com quatro repetições. Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors e Cochran para testar a normalidade e homogeneidade das variâncias, respectivamente, e então realizou-se a análise de variância (ANOVA). Quando estabelecido efeito significativo, os tratamentos foram comparados entre si, por meio do teste de Tukey, a 95% de probabilidade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização das nanoargilas organofilizadas

5.1.1. Análise estrutural por difração de raios X (DRX)

A organofilização é um processo químico de intercalação de cátions orgânicos entre as lamelas da nanoargila, o qual torna-se interessante observar a entrada dos surfactantes a partir da variação do tamanho do espaçamento basal. Os padrões de difração da nanoargila não tratada e das nanoargilas organofilizadas com os três níveis (50, 100 e 150 % da CTC) dos surfactantes TTAB e TBAB são mostrados nas figuras 20 e 21, respectivamente.

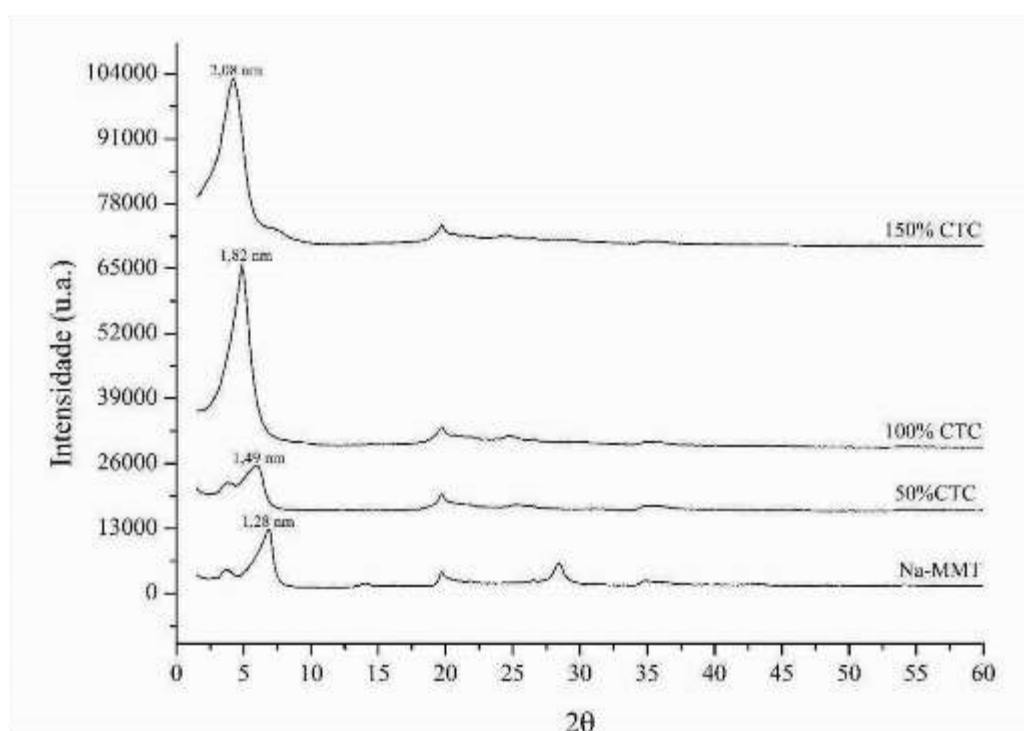


Figura 20. Difratogramas das nanoargilas modificadas com o TTAB.

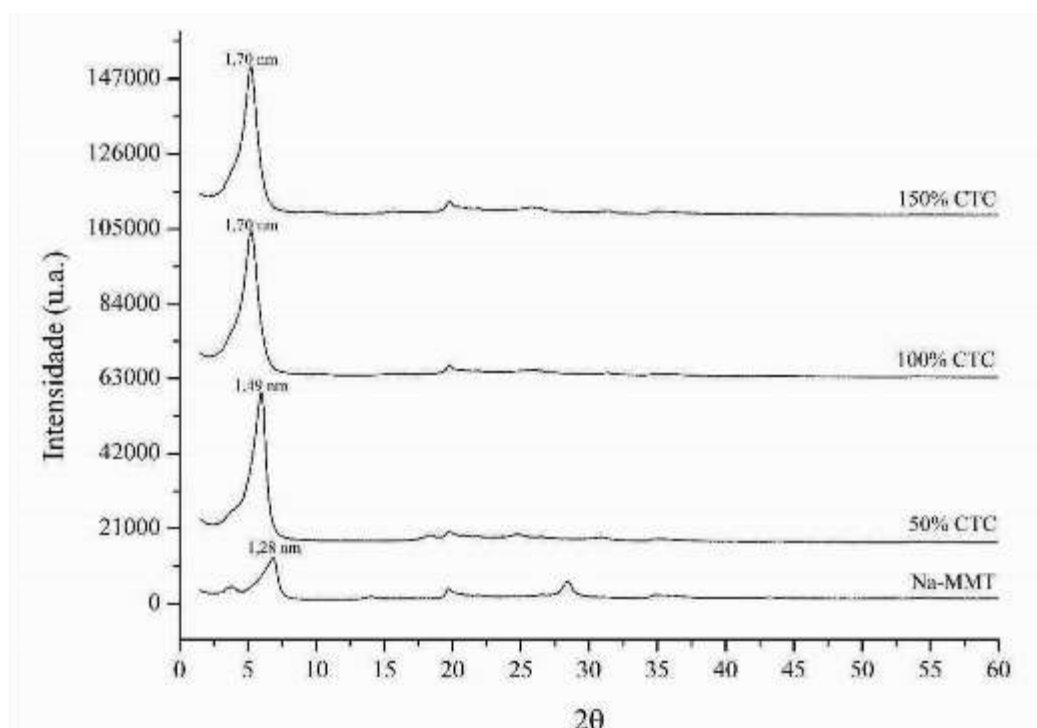


Figura 21. Difratomogramas das nanoargilas modificadas com o TBAB.

O difratograma da nanoargila Na-MMT mostra um pico de difração correspondente a $6,90^\circ$ (d_{001} : 1,28 nm) o qual está próximo à faixa de pico típico para montmorilonitas que corresponde aos ângulos variando de 7 a 9° e caracteriza o espaçamento basal na estrutura da nanoargila (GOLUBEVA et al., 2013).

Observa-se que as nanoargilas tratadas com os surfactantes foram modificadas, conforme verifica-se quanto à maior intensidade do pico de difração de $6,90^\circ$ comparado com a nanoargila Na-MMT não tratada (Figuras 20 e 21). Demais picos observados em 14° , 20° e 27° são referentes a planos secundários de reflexão nas amostras e não demonstram intensidade significativa para análise comparativa. Na Tabela 1 são apresentados os valores médios dos ângulos de difração (2θ) e espaçamento basal (d_{001}) das nanoargilas.

Tabela 1. Valores médios dos ângulos de difração e espaçamento basal da nanoargila não tratada e das nanoargilas organofilizadas com os surfactantes TTAB e TBAB

% CTC	Argila			
	TTAB		TBAB	
	2θ	d_{001} (nm)	2θ	d_{001} (nm)
0	6,90	1,28	6,90	1,28
50	5,95	1,49	5,95	1,49
100	4,85	1,82	5,20	1,70
150	4,25	2,08	5,20	1,70

De forma geral, o aumento da intensidade do pico de $6,90^\circ$, em 2θ , observado após a modificação da nanoargila indica expansão do espaçamento basal devido à intercalação dos

surfactantes entre as lamelas da MMT, que ocorre após a substituição dos cátions de sódio presente na região interlamelar da nanoargila não tratada, pelos cátions derivados dos sais quaternários de amônio do TTAB e TBAB (LEE et al., 2014).

Vários pesquisadores também verificaram modificações das nanoargilas Na-MMT com sais de amônio quaternários, e reportaram o aumento do sinal no DRX (ZAWRAH et al., 2014; SEYIDOGLU e YILMAZER, 2015; SCHOLTZOVA et al., 2016; ACISLI et al., 2017).

Observa-se para as argilas modificadas com TTAB um aumento no seu espaço basal de 1,28 nm para até 2,08 nm quando foi tratada com 150 % da CTC. Esse espaçamento basal pode indicar, segundo a literatura, que houve um arranjo das cadeias dos íons do TTAB em uma estrutura do tipo parafina monocamada nas lamelas (HU et al., 2013). Entretanto, para a nanoargila que foi tratada com 50 e 100 % da CTC, conformações de monocamada lateral e/ou bicamada lateral dos íons do TTAB podem ser sugeridas. Outros autores também relataram a obtenção de diferentes conformações dos íons TTAB no espaço interlamelar da nanoargila modificada (AKÇAY, 2004; YILMAZ e YAPAR, 2004; PAIVA et al., 2008; MASSINGA JR et al., 2010; HU et al., 2013; ACISLI et al., 2017).

A partir do tratamento com excesso de TTAB, ou seja, 150 % da CTC, a nanoargila apresentou um aumento do espaçamento basal d_{001} para valores de 2,08 nm, promovido provavelmente pelo excesso de surfactante, visto que houve completa troca iônica das moléculas intercaladas no estágio anterior (100 % da CTC) restando apenas interações intermoleculares entre as cadeias lineares dos surfactantes com as demais moléculas em excesso nessa etapa, promovendo um ‘inchamento’ da região interlamelar (SEYIDOGLU e YILMAZER, 2015).

Para a nanoargila modificada com o TBAB, observou-se aumento no valor de 1,28 nm para 1,49, 1,70 e 1,70 nm após a modificação com 50, 100 e 150 % da CTC, respectivamente. O aumento no seu espaçamento basal de 1,28 nm para até 1,70 nm quando tratada com 100 % da CTC, pode indicar, que houve um arranjo das cadeias dos íons do TBAB conforme relatado por Hu et al. (2013); Seyidoglu e Yilmazer (2015) e também a obtenção de uma monocamada de moléculas de TBAB no espaço interlamelar da nanoargila modificada conforme relatado por Hu et al. (2013); Scholtzová et al. (2014) e ACISLI et al. (2017).

A nanoargila preparada com o excesso de TBAB (150 % da CTC) não apresentou diferença quando comparada à modificação com 100 % da CTC, indicando que o excesso de surfactante não interfere no espaçamento basal. Nesse caso, há um indicativo de que o TBAB, sendo um cátion volumoso e mais simétrico com quatro cadeias butílicas não polares, ocupa

maior espaço horizontal nas lamelas da MMT em comparação com TTAB, impossibilitando a entrada de mais cátions (SCHOLTZOVA et al., 2016).

Ao se comparar o tratamento de um surfactante com outro, também é possível observar que o tamanho do sinal é proporcional ao comprimento da cadeia (SCHIAMPERA et al., 2016; ACISLI et al., 2017). Na modificação com 100 % da CTC, o pico da nanoargila tratada com o TTAB é mais intenso do que a TBAB e mostra espaçamento basal 0,12 nm maior, comportamento este devido ao maior comprimento da cadeia de moléculas do TTAB em relação ao TBAB e com isso promover essa diferença quando ambos são intercalados.

5.1.2. Análise química por espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os espectros na região infravermelho da nanoargila Na-MMT não tratada e das nanoargilas organofilizadas são apresentados na Figura 22.

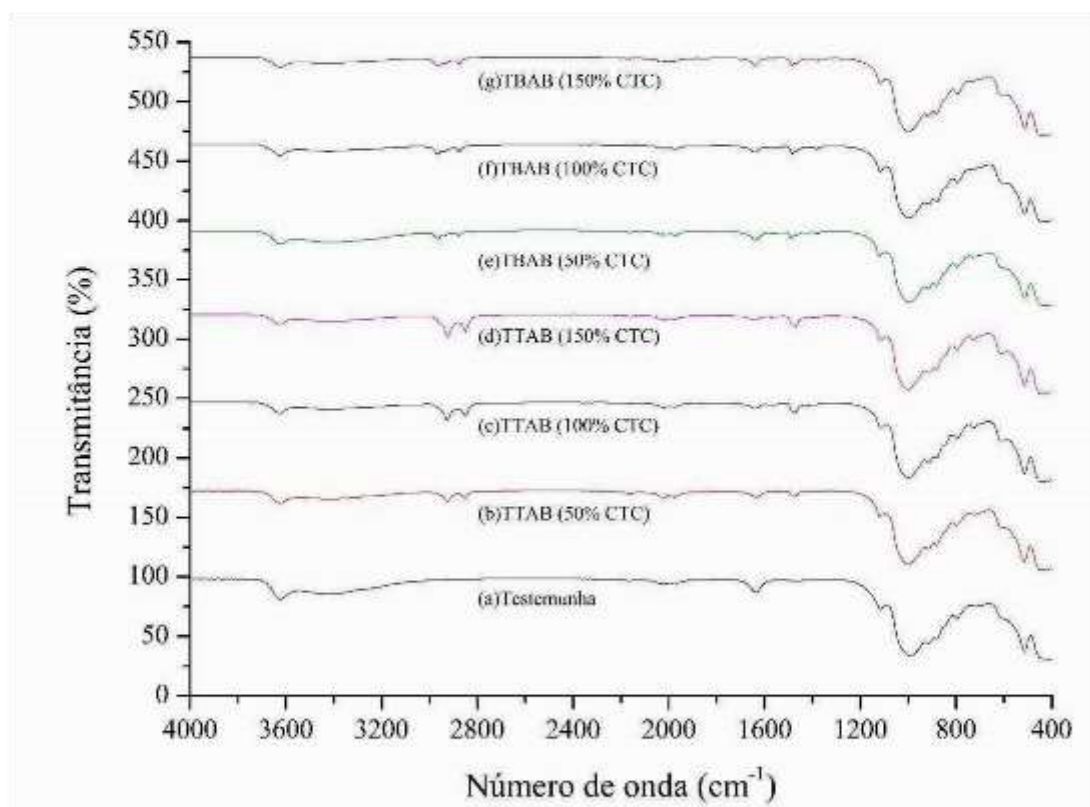


Figura 22. Espectros na região infravermelho da nanoargila não tratada e das nanoargilas organofilizadas.

As bandas características da nanoargila não tratada aparecem a $3625,5 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento -OH de Al-OH e Si-OH), $3392,2 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento do -OH da água), $1633,4 \text{ cm}^{-1}$ e 1639 cm^{-1} (deformação angular da água), 993 cm^{-1} (estiramento Si-OH e Si-O-Si), e de $512,9$ e $460,9 \text{ cm}^{-1}$ (deformação Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente), resultado semelhante foi relatado por Morita et al. (2015). Novos picos característicos aparecem em $2925,5$ e $2854,2 \text{ cm}^{-1}$

¹, 2923, e 2852,2 cm^{-1} , 2923,6 e 2850,3 cm^{-1} , 2966,0 e 2877,3 cm^{-1} , 2966,0 e 2877,3 cm^{-1} e 2966,0 e 2875,4 cm^{-1} correspondente às vibrações de estiramento assimétricas e simétricas do $-\text{CH}_2$ para as nanoargilas organofilizadas com 50 % da CTC, 100 % da CTC e 150 % da CTC do TTAB e com 50 % da CTC, 100 % da CTC e 150 % da CTC do TBAB, respectivamente.

O desenvolvimento de novos picos em todas as amostras de nanoargila organofilizadas é atribuído à incorporação dos íons surfactantes nas lamelas da motmorilonita (MANDALIA e BERGAYA, 2006; KARACA et al., 2012; TUNÇ et al., 2012; ACISLI et al., 2017).

Os espectros na região de 3100-3500 cm^{-1} , mostram uma banda larga em torno de 3448,0 cm^{-1} correspondendo às vibrações de estiramentos simétricos e assimétricos do H-O-H sobrepostas. A mudança dessa banda ocorre geralmente com a variação do comprimento da cadeia do surfactante e a sua concentração (XI et al., 2005; MA et al., 2010; PARK et al., 2011; ACISLI et al., 2017).

A deformação angular H-O-H muda de intensidade em 1633,4 cm^{-1} (nanoargila sem tratamento) para as demais amostras tratadas, as quais aparecem frequências de 1473,4 cm^{-1} (TTAB 50 % da CTC), de 1473,4 cm^{-1} (TTAB 100 % da CTC), de 1471,4 cm^{-1} (TTAB 150 % da CTC), de 1467,6 cm^{-1} (TBAB 50 % da CTC), de 1465,6 cm^{-1} (TBAB 100 % da CTC), e de 1465,6 cm^{-1} (TBAB 150 % da CTC). Essa são relativas ao estiramento das ligações C-N^+ do surfactante presente na região interlamelar.

Durante a adsorção do surfactante, os cátions intercambiáveis hidratados entre as lamelas da nanoargila são substituídos por íons surfactantes a partir de ligações de hidrogênio (ZHUANG et al., 2017). Logo, a redução da hidrofiliidade da nanoargila pode ser considerada devido a menor intensidade da banda em 1633,4 cm^{-1} e em 3392,2 cm^{-1} . A variação detectada nas frequências das bandas de vibração relacionadas com o teor de água das nanoargilas organofilizadas resultantes revela a alteração no caráter hidrofílico da nanoargila. Os resultados obtidos podem indicar que o caráter hidrofóbico da nanoargila aumenta com o aumento do comprimento da cadeia do surfactante (ACISLI et al., 2017).

5.1.3. Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os resultados da análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura da nanoargila não tratada estão apresentados na Figura 23, e das nanoargilas organofilizadas com TTAB e TBAB estão apresentados na Figura 24 e 25, respectivamente.

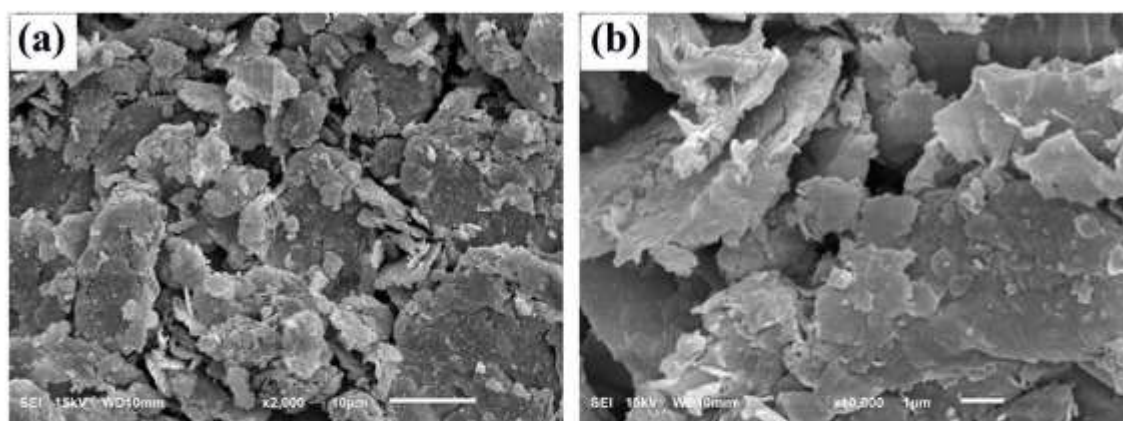


Figura 23. Micrografias obtidas por MEV das nanoargilas (a) não tratada com aumento de 2000x e (b) não tratada com aumento de 10000x.

Observa-se, que a nanoargila não tratada encontra-se na forma de grandes aglomerados com dimensões irregulares, corroborando com resultados semelhantes encontrados por outros autores (ZAWRAH et al., 2014; MORITA et al., 2015; ACISLI et al., 2017).

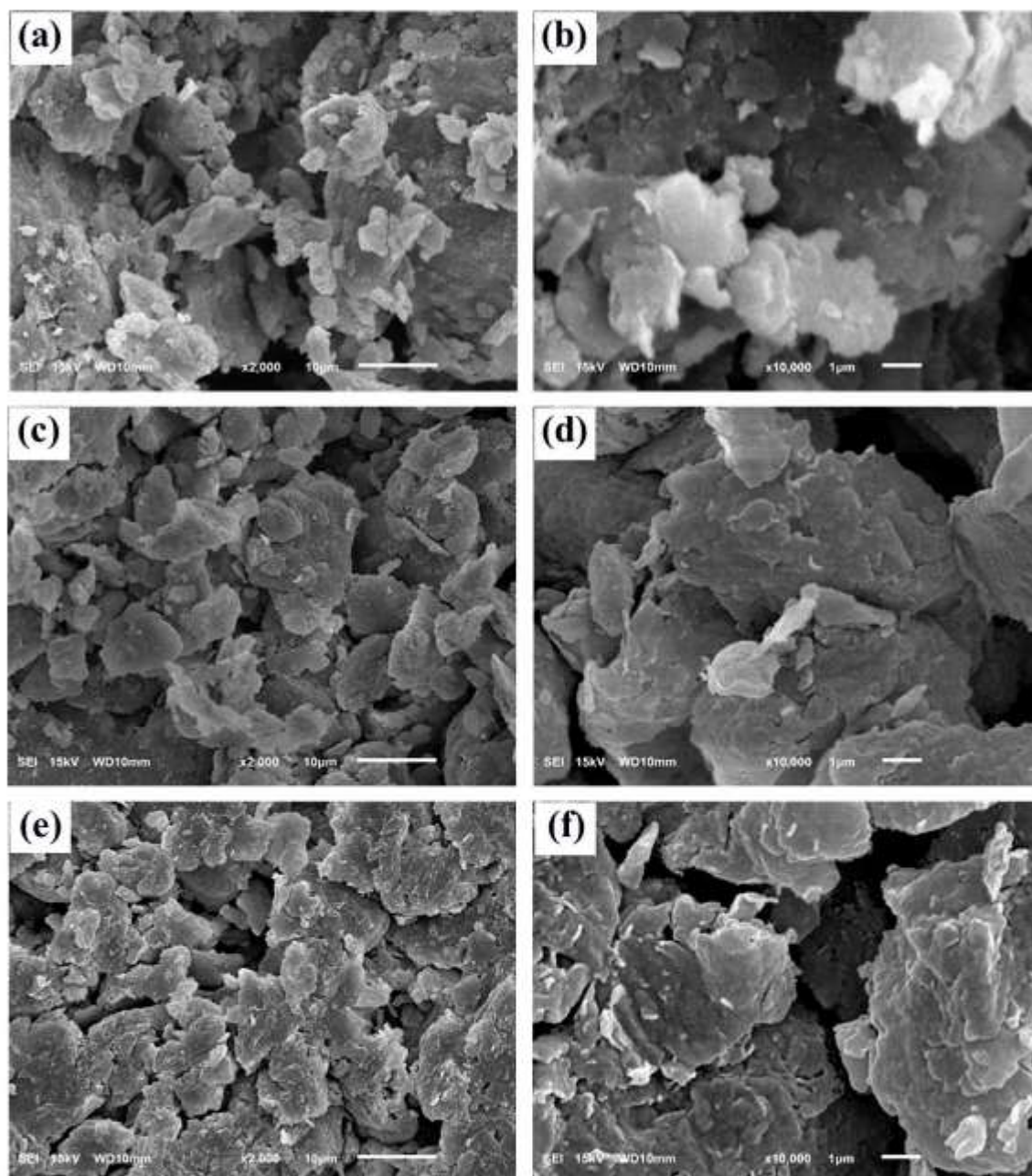


Figura 24. Micrografias obtidas por MEV das nanoargilas (a) 50 TTAB com aumento de 2000x e (b) 50 TTAB com aumento de 10000x; (c) 100 TTAB com aumento de 2000x e (d) 100 TTAB com aumento de 10000x e (e) 150 TTAB com aumento de 2000x e (f) 150 TTAB com aumento de 10000x.

Observa-se que as nanoargilas organofilizadas com o TTAB, tem aspecto mais rugoso na sua textura e maior tendência de agregação entre as lamelas da nanoargila formando maiores aglomerações de partículas desordenadas a medida em que se aumentou a proporção de TTAB utilizado. Isso se deve, provavelmente, às interações hidrofóbicas entre as moléculas dos cátions do TTAB (RAFIEI e GHOMI, 2013; ZAWRAH et al., 2014; MORITA et al., 2015; ACISLI et al., 2017).

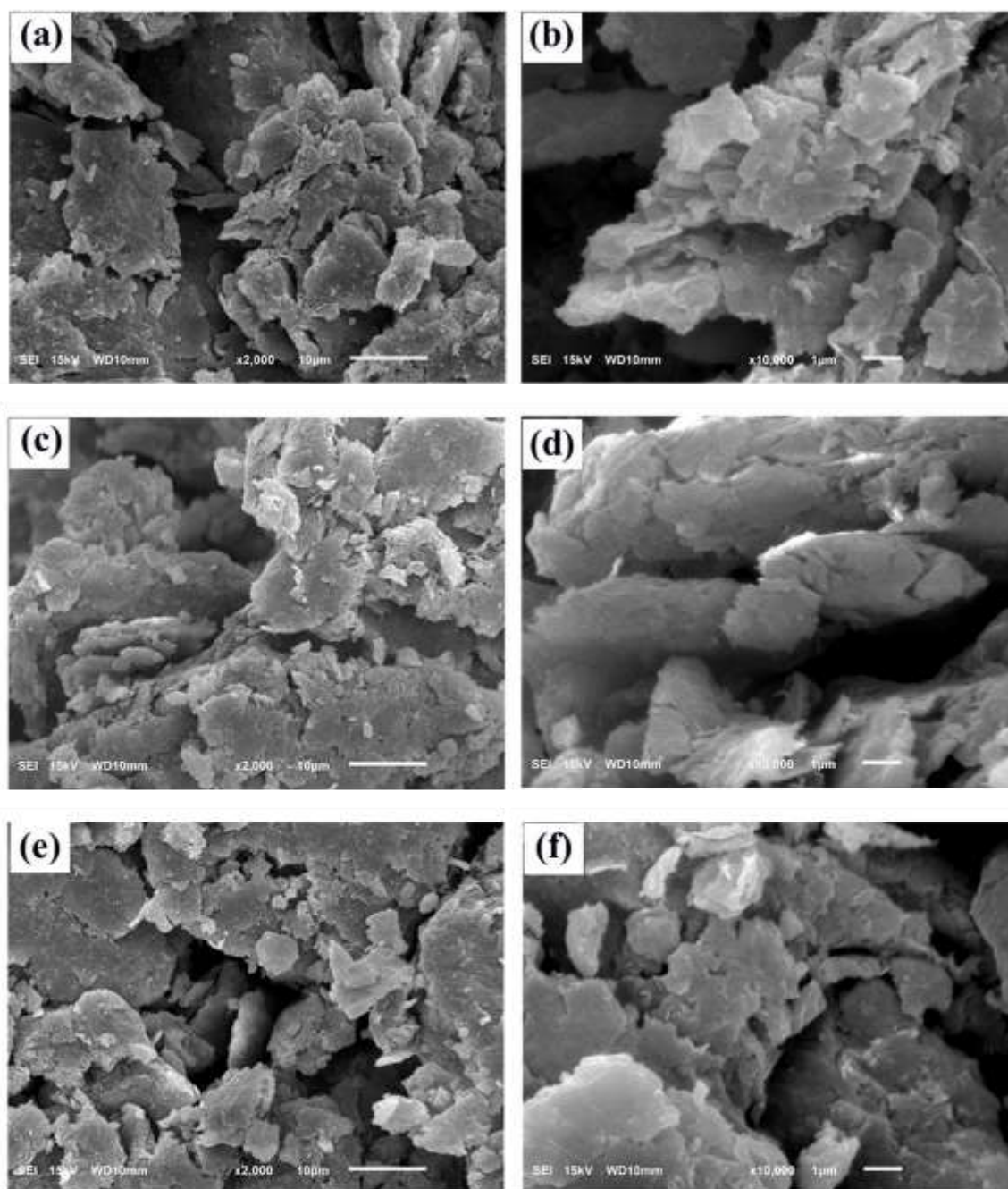


Figura 25. Micrografias obtidas por MEV das nanoargilas (a) 50 TBAB com aumento de 2000x e (b) 50 TBAB com aumento de 10000x; (c) 100 TBAB com aumento de 2000x e (d) 100 TBAB com aumento de 10000x e (e) 150 TBAB com aumento de 2000x e (f) 150 TBAB com aumento de 10000x.

Observa-se que as nanoargilas organofilizadas com o TBAB têm aspecto mais compacto na sua textura e maior tendência de agregação entre as lamelas da nanoargila formando maiores aglomerações a medida em que se aumentou a proporção de TBAB utilizado. Observa-se também a presença de rachaduras, as quais podem ser correlacionadas com a estrutura ramificada da molécula do cátion do TBAB (ACISLI et al., 2017).

De acordo com a caracterização química, as nanoargilas organofilizadas com TTAB ao nível de 150 % da CTC e ao nível de 100 % da CTC com TBAB foram selecionadas para a adição ao adesivo de urcia-formaldeído, principalmente, devido ao aumento do espaçamento basal e também a quantidade de surfactante a ser utilizado e os seus custos.

5.1.4. pH das nanoargilas selecionadas

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios de pH para as nanoargilas selecionadas para serem adicionadas ao adesivo de urcia-formaldeído.

Tabela 2. Valores médios de pH para as nanoargilas selecionadas

pH	Nanoargilas		
	Na-MMT	1,5 x CTC (TTAB)	1,0 x CTC (TBAB)
	10,00 ± 0,02*	4,72 ± 0,12	6,26 ± 0,05

Onde: * Média + desvio padrão.

Observa-se que a organofilização da nanoargila com os surfactantes TTAB e TBAB modificaram o pH, tornando-o mais ácido. A intensidade da diminuição do pH está diretamente relacionada com a CTC da nanoargila, onde a adição de valores inferiores até próximos ao total da CTC resulta em menor redução do pH. Isso é explicado pela troca iônica ocorrer de forma completa entre os surfactantes e o Na^+ presente nas lamelas da nanoargila, e também existe uma compensação pelos íons livres de Br^- e os íons livres de Na^+ formando-se o sal NaBr. A maior redução do pH, quando se adiciona valores superiores a CTC, se deve a adsorção do excesso de surfactante, resultando no surgimento de cargas pelas interações de van der Waals entre a cadeia do surfactante e as interações laterais das partículas da nanoargila, sem que ocorra a intercalação entre as lamelas (HOJYEV et al., 2016).

5.2. Propriedades dos adesivos

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

e

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

Tratamento	Teor de sólidos (%)	pH	Viscosidade (cP)	Tempo de gelatinização (s)
T0	64,8 a	7,39 a	553 f	20,3 a
T1	64,7 a	7,20 ab	653 f	19,3 a
T2	65,0 a	7,14 ab	967 c	20,3 a
T3	65,2 a	7,04 b	1250 bc	16,0 ab
T4	65,5 a	7,01 b	1550 a	12,7 b
T5	64,6 a	7,38 a	900 e	16,3 ab
T6	64,7 a	7,39 a	1100 d	15,3 ab
T7	65,0 a	7,39 a	1183 cd	12,7 b
T8	65,3 a	7,36 a	1333 b	15,3 ab

Em que: T0: testemunha; T1: 1,5 % de adição da nanoargila TTAB; T2: 3,0 % de adição da nanoargila TTAB; T3: 4,5 % de adição da nanoargila TTAB; T4: 6,0 % de adição da nanoargila TTAB; T5: 1,5 % de adição da nanoargila TBAB; T6: 3,0 % de adição da nanoargila TBAB; T7: 4,5 % de adição da nanoargila TBAB e T8: 6,0 % de adição da nanoargila TBAB. Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

A adição das nanoargilas alterou significativamente as propriedades dos adesivos, exceto o teor de sólidos. Observa-se, de acordo com a Tabela 3, uma tendência de aumento do teor de sólidos com adição das nanoargilas, porém tal variável não foi significativa. Esta tendência demonstra que as nanoargilas quando adicionadas ao adesivo ureia-formaldeído não atuaram como carga, uma vez que o teor de sólidos não foi alterado indicando que as mesmas não permaneceram inertes. É possível que ao ocorrer a ligação entre as nanopartículas com a cadeia de moléculas do adesivo ureia-formaldeído sejam liberadas moléculas de água, e com isso não há alteração significativa no teor de sólidos entre os tratamentos.

Observa-se que a adição superior de 3 % de nanoargila organofilizadas com TTAB, diminuiu significativamente o pH. Isso se deve ao pH ácido da nanoargila organofilizada com esse sal. Os adesivos aditivados com a nanoargila organofilizada com TBAB não apresentaram diferenças significativas, o que pode ser resultado de o pH das mesmas estarem próximo ao pH do adesivo ureia-formaldeído comercial.

A viscosidade é uma propriedade importante na escolha do tipo de utilização e no processo de aplicação do adesivo. Observa-se que a viscosidade aumentou significativamente com o aumento da porcentagem de nanoargila adicionado ao adesivo para ambas argilas organofilizadas. O aumento na viscosidade pode ser explicado pela esfoliação ou mesmo pela

o

e

intercalação das nano argilas no adesivo, uma vez que o grau de esfoliação da nanoargilas está altamente relacionado à viscosidade (MOYA et al., 2015). O tamanho reduzido das nanopartículas associado à sua elevada área superficial, favorece a formação de ligações de hidrogênio e/ou forças de van der Waals entre as nanoargilas e o adesivo, levando à formação de uma estrutura complexa, reduzindo a mobilidade das cadeias de ureia-formaldeído no adesivo e proporcionando um aumento na viscosidade (YANG et al., 2004; DOOSTHOSEINI e ZAREA-HOSSEINABADI, 2010; QI et al., 2016; REIS et al., 2017).

Para a produção de compensados é aceitável uma maior viscosidade do adesivo pois geralmente este é aplicado por meio de aplicadores de rolo, cortina ou até mesmo por pincéis e é necessário melhor espalhamento do adesivo na superfície da madeira (QI et al., 2016). A faixa de viscosidade aceitável para aplicação do adesivo em painéis compensados deve ajustar-se entre 3000 a 4000 cP para madeira de textura grossa e 1000 cP (como mínimo) para aquelas de textura fina (LARA PALMA, 1986). Todos os adesivos apresentaram valores de viscosidade adequados para a aplicação por pincel, aplicadores de rolo e de cortina na produção de compensados. No entanto, para a produção de painéis particulados, apenas os tratamentos T1, T2 e T5 se enquadram nos padrões aceitáveis para a aplicação, por aspersão na produção de painéis particulados, pois segundo Iwakiri et al. (2005) e Carvalho et al. (2015) a faixa de viscosidade aceitável para aplicação do adesivo em painéis particulados é de até aproximadamente 1000 cP.

Observa-se uma diminuição do tempo de gelatinização dos adesivos com a adição das nanoargilas, independentemente do tipo de sal utilizado para a organofilização da nanoargila. O tempo de gelatinização reduziu em 37 % com a adição de 6,0 % de nanoargila organofilizada com TTAB (T4) em comparação com o tratamento controle (T0). O tempo de gelatinização, também, reduziu em 37 % com a adição de 4,5 % de nanoargila organofilizada com TBAB (T7) em comparação com o tratamento controle (T0). Isso se deve, provavelmente, à redução do pH do adesivo e ao aumento da viscosidade à medida em que se aumentou a porcentagem de adição da nanoargila e também pode ser explicada pela alta reatividade e superfície específica das nanoargilas.

A adição das nanopartículas ao adesivo promove uma intercalação das partículas na matriz polimérica, o que reduz os movimentos moleculares, favorecendo as reações de reticulação entre os grupos ativos presentes no adesivo de ureia-formaldeído e as nanoargilas (LIN et al., 2006; CAI et al., 2010). Nota-se que a maior porcentagem de adição da nanoargila organofilizada com TBAB (T8) promoveu um aumento de 20 % no tempo de gelatinização em relação ao tratamento com 4,5 % (T7). Esse aumento no tempo pode ser resultado de uma maior

o

e

concentração de nan partículas no adesivo, o qual reduz as reações de reticulação devido a formação de ligações de hidrogênio entre nanopartículas e a cadeia polimérica do adesivo, promovendo um maior gasto energético para que ocorra a reticulação (ROUMELI et al., 2012).

A redução do tempo de gelatinização é importante pois afeta a produtividade das fábricas, uma vez que o tempo de prensagem é definido pelo tempo de gelatinização somado ao tempo de aquecimento de todo o painel. Assim, a redução no tempo de prensagem, pelo resultado da adição das nanoargilas, resulta em uma maior produtividade da fábrica e uma redução no custo energético do processo. Entretanto, o tempo de gelatinização não pode ser muito baixo para não ocorrer a pré-cura do adesivo, o que pode resultar em perda de resistência mecânica (FERREIRA, 2017).

Na Figura 17 são apresentados os tempos de trabalho dos adesivos formulados sem e com adição de nanoargilas. Observa-se que o adesivo ureia-formaldeído, de modo geral, demanda um longo período de tempo para alterar a sua viscosidade, mesmo com a adição de catalisador.

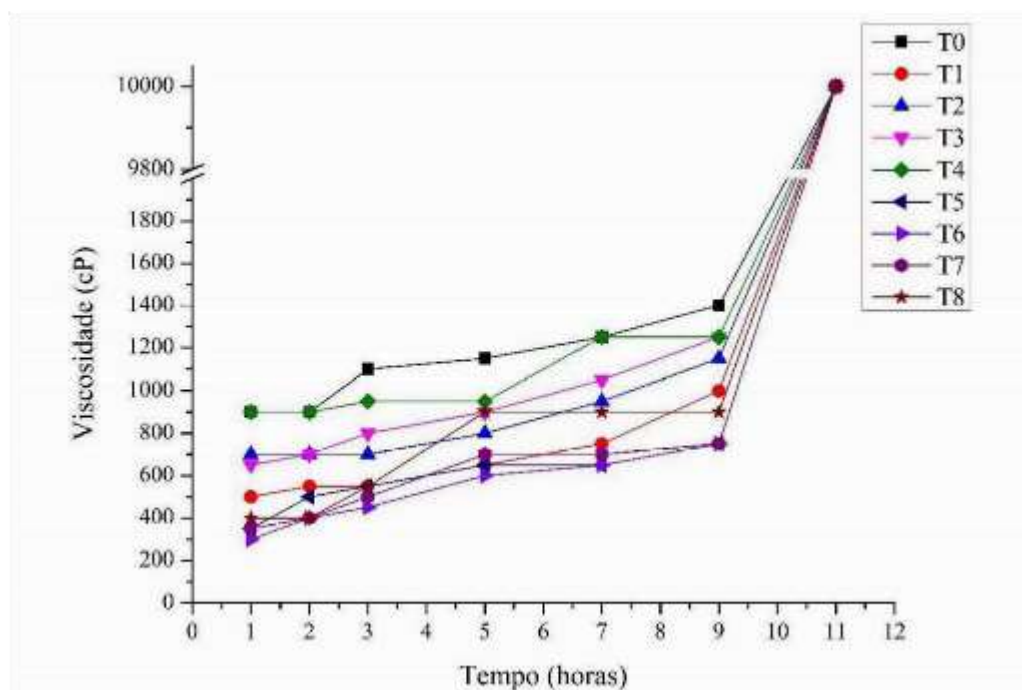


Figura 26. Tempo de trabalho dos adesivos em função dos tratamentos.

O aumento da viscosidade em função do tempo foi menor para formulações com a adição das nanoargilas, quando se comparado ao tratamento controle. Observa-se que nas formulações com a adição da nanoargila organofilizada com TBAB houve um efeito ainda menor do aumento da viscosidade ao longo do tempo, resultado este possivelmente devido ao menor peso molecular do sal utilizado, o que fez com que a viscosidade inicial apresentasse

menores valores e em isso proporcionando uma menor reatividade da nanoargila, requerendo uma maior quantidade de energia para que ocorra a alteração em sua viscosidade.

É importante destacar que o tempo de trabalho está relacionado com a viabilidade de se trabalhar com o adesivo antes que ocorra um aumento excessivo em sua viscosidade. Porém, tempos de trabalho muito curtos podem dificultar a mistura, aplicação e também ter influência nas funções de movimento e mobilidade do adesivo na madeira, podendo ocasionar perda de resistência mecânica do produto final (FERREIRA, 2017).

5.3. Espessura da linha de cola

Na Tabela 4 são apresentados os valores médios da espessura da linha de cola das juntas coladas de *Pinus* sp. em função do tipo e porcentagem de adição de nanoargila.

Tabela 4. Valores médios da espessura da linha de cola (μm) das juntas coladas de *Pinus* sp. em função do tipo e porcentagem de adição de nanoargila

Nano- argila	Níveis de adição			
	1,5 %	3,0 %	4,5 %	6,0 %
TTAB	92,57** Ca \pm 32,76	289,47** Aa \pm 37,46	238,68** Bb \pm 36,99	250,26 Ba** \pm 38,46
TBAB	94,30** Ca \pm 57,10	284,20** Aa \pm 33,93	306,57** Aa \pm 41,19	253,56 Ba** \pm 37,15
Controle	149,95 \pm 44,19*			

Onde: Médias seguidas pela mesma letra maiúscula ao longo de cada linha e minúscula ao longo de cada coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). * Média = desvio padrão. **Significativo em relação ao tratamento controle pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Houve interação significativa entre o tipo de nanoargila e a porcentagem de adição para a espessura de linha de cola das juntas coladas. Observa-se um aumento na espessura da linha de cola em relação ao tratamento controle para todos os tratamentos, independentemente do tipo e porcentagem de adição das nanoargilas. O aumento na espessura da linha de cola ocorreu pelo aumento da viscosidade dos adesivos devido a adição das nanoargilas. Adesivos mais viscosos tendem a apresentar uma maior dificuldade de espalhamento pela sua menor fluidez, e resultam em uma menor penetração do adesivo na estrutura capilar da madeira, formando assim uma linha de cola mais espessa (BLANCHE, 2014). O aumento na espessura também pode ter sido resultado de uma má penetração do adesivo na madeira, pela formação de aglomerados da nanoargila, principalmente quando se adicionou uma maior quantidade de nanoargila (DOOSTHOSEINI e ZAREA-HOSSEINABADI, 2010; LEI et al., 2010).

5.4. Resistência das juntas de lâminas coladas

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento das juntas coladas de *Pinus* sp., em função dos tratamentos, na condição seca. A análise de variância indicou efeito significativo da interação entre tipo de nanoargila e a porcentagem de adição.

Tabela 5. Valores médios de resistência ao cisalhamento (MPa), na condição seca, das juntas coladas de lâminas de *Pinus* sp. em função dos tratamentos

Nano- argila	Níveis de adição			
	1,5 %	3,0 %	4,5 %	6,0 %
TTAB	3,85 Aa ^{ns} ± 0,64*	3,04 Bb ^{ns} ± 0,05	3,00 Ba ^{ns} ± 0,22	2,60** Bb ± 0,12
TBAB	2,92 Cb ^{ns} ± 0,21	3,48 BCa ^{ns} ± 0,24	3,59 Aa ^{ns} ± 0,44	4,06 Aa ^{ns} ± 0,22
Controle	3,51 ± 0,46			

Onde: Médias seguidas pela mesma letra maiúscula ao longo de cada linha e minúscula ao longo de cada coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). * Média \pm desvio padrão. Ns: Não significativo em relação ao tratamento controle pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). **Significativo em relação ao tratamento controle pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Observa-se que a resistência ao cisalhamento, em condição seca, foi afetada pela adição da nanoargila organofilizada com TTAB. Apenas a adição de 1,5 % desta nanoargila ocasionou um ligeiro aumento da resistência, porém não diferiu estatisticamente do tratamento controle. Por outro lado, a adição de 6,0 % da nanoargila organofilizada com TTAB ao adesivo de ureia-formaldeído reduziu em 26 % a sua resistência ao cisalhamento. A redução na resistência ao cisalhamento com a adição de altos níveis de nanoargila ao adesivo ureia-formaldeído pode ter sido o resultado da formação de aglomerados devido à dificuldade em se obter uma mistura adesiva uniforme quando se adicionou uma maior quantidade de nanoargila (DOOSTHOSEINI e ZAREA-HOSSEINABADI, 2010; LEI et al., 2010). Além disso, o aumento na espessura da linha de cola também pode ter contribuído para a redução na resistência.

A resistência ao cisalhamento, em condição seca, também foi afetada pela adição da nanoargila organofilizada com TBAB. A adição de 6,0 % de nanoargila aumentou em 16% a resistência ao cisalhamento, embora diferença significativa não tenha sido observada em relação ao tratamento controle. A nanoargila organofilizada com TBAB é menos hidrofóbica em relação à organofilizada com TTAB, devido as ramificações das suas cadeias alquilas. O aumento da resistência ao cisalhamento pode ter ocorrido devido à melhor interação da superfície da nanoargila com o adesivo de ureia-formaldeído e por sua esfoliação ter sido mais eficiente quando adicionada em maiores níveis ao adesivo. Além disso, a formação de ligações

químicas entre a matriz e o adesivo podem ter sido favorecidas (KABOORANI e RIEDL, 2011; MOYA et al., 2015).

Na Tabela 6 são apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento das juntas coladas de *Pinus* sp., na condição úmida após 2 horas de imersão, em função dos tratamentos. A análise de variância indicou efeito significativo da interação entre o tipo de nanoargila e a porcentagem de adição.

Tabela 6. Valores médios de resistência ao cisalhamento (MPa), na condição úmida após 2 horas de imersão em água, das juntas coladas de lâminas de *Pinus* sp. em função dos tratamentos

Nano- argila	Níveis de adição			
	1,5 %	3,0 %	4,5 %	6,0 %
TTAB	2,81 Aa ^{ns} ± 0,29*	2,63 Aa ^{ns} ± 0,14	2,51 Ab ^{ns} ± 0,25	2,16** Bb ± 0,19
TBAB	2,71 Aa ^{ns} ± 0,49	2,74 Aa ^{ns} ± 0,21	2,78 Aa ^{ns} ± 0,15	2,99 Aa ^{ns} ± 0,23
Controle	2,92 ± 0,30			

Onde: Médias seguidas pela mesma letra maiúscula ao longo de cada linha e minúscula ao longo de cada coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). * Média ± desvio padrão. Ns: Não significativo em relação ao tratamento controle pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). **Significativo em relação ao tratamento controle pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Observou-se uma redução significativa de 26 % na resistência ao cisalhamento quando se adicionou 6 % de nanoargila organofilizada com TTAB em relação ao tratamento controle. Apesar de ter ocorrido uma redução na resistência ao cisalhamento quando se adicionou 1,5, 3,0 e 4,5 % de nanoargila, essas formulações não diferiram do tratamento controle. O caráter hidrofóbico da nanoargila aliado à sua elevada área superficial resulta em uma grande área interfacial entre suas partículas e a matriz polimérica e quando dispersas, podem causar um fenômeno de percolação onde o contato entre as partículas forma um aglomerado resultando em um decréscimo na absorção de umidade pela linha de cola (LEI et al., 2008; KABOORANI e RIEDL, 2011).

Não houve efeito da adição da nanoargila organofilizada com TBAB na resistência ao cisalhamento na condição úmida, após 2 horas de imersão em água, em relação à testemunha e também entre as porcentagens de adição.

Na Tabela 7 são apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento das juntas coladas de *Pinus* sp., na condição úmida após 24 horas de imersão, em função dos tratamentos. Pela análise de variância houve efeito significativo da interação do tipo de nanoargila e a porcentagem de adição.

l d e

Tabela 7. Valores médios de resistência ao cisalhamento (MPa), na condição úmida de imersão em água por 24 horas, das juntas coladas de lâminas de *Pinus* sp. em função dos tratamentos

Nano-argila	Níveis de adição			
	1,5 %	3,0 %	4,5 %	6,0 %
TTAB	2,75 Aa ^{ns} ± 0,31*	2,41 Ab ^{ns} ± 0,18	2,30 Ab ^{ns} ± 0,20	2,04** Bb ± 0,18
TBAB	2,57 Aa ^{ns} ± 0,33	2,68 Aa ^{ns} ± 0,45	2,60 Aa ^{ns} ± 0,32	2,57 Aa ^{ns} ± 0,17
Controle	2,69 ± 0,30			

Onde: Médias seguidas pela mesma letra maiúscula ao longo de cada linha e minúscula ao longo de cada coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). * Média ± desvio padrão. Ns: Não significativo em relação ao tratamento controle pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). **Significativo em relação ao tratamento controle pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Observou-se um aumento de 2,2 % na resistência ao cisalhamento quando se adicionou 1,5 % de nanoargila organofilizada com TTAB em relação ao tratamento controle. Acima desta porcentagem de adição, uma redução de até 24 % na resistência chegou a ser observada para o tratamento com 6 % de adição. Embora a porcentagem de adição de 1,5 % tenha aumentado a resistência ao cisalhamento, essa não diferiu do tratamento controle. A redução da resistência ao cisalhamento em adições superiores a 1,5 % pode ser atribuída ao aumento da viscosidade, a qual afetou as funções de movimento e mobilidade do adesivo. A viscosidade pode ter afetado a distribuição das nanopartículas de maneira homogênea ao adesivo ureia-formaldeído, afetando negativamente a polimerização e consequentemente a sua resistência (MOYA et al., 2015; MUÑOZ e MOYA, 2018). As maiores porcentagens de adição da nanoargila pode também resultar em maior agregação de suas partículas, o que gera a formação de imperfeições morfológicas que também são capazes de reter água, reduzindo a resistência à umidade (CHIEN et al., 2017).

A resistência média à tensão de cisalhamento da madeira foi de 7,3 MPa a 12 % de umidade, valor este superior ao das resistências obtidas para as linhas de cola adesivas testadas. Esperava-se que a baixa densidade da madeira de pinus observada neste estudo (0,41 g/cm³) favoreceria uma maior absorção de adesivo, por possuírem parede celular menos espessa e lúmen celular maior. Entretanto, as porcentagens de nanoargila utilizadas foram possivelmente superiores aos valores ótimos e com isso promoveu um aumento da viscosidade e o aumento da espessura da linha de cola, resultando na perda de resistência observada.

Nas Tabela 8, 9 e 10 são apresentados os valores médios de falha na madeira das juntas coladas de *Pinus* sp. em função dos tratamentos.

Tabela 8. Valores médios de falha na madeira, na condição seca, das juntas coladas de lâminas de *Pinus* sp. em função dos tratamentos

Nano-argila	Níveis de adição			
	1,5 %	3,0 %	4,5 %	6,0 %
TTAB	75,79 Aa ^{ns} ± 5,53*	73,77 Aa ^{ns} ± 7,02	74,24 Aa ^{ns} ± 5,72	75,68 Aa ^{ns} ± 12,85
TBAB	83,11 Aa ^{ns} ± 8,37	79,05 Aa ^{ns} ± 4,04	74,78 Aa ^{ns} ± 0,39	76,29 Aa ^{ns} ± 3,56
Controle	77,63 ± 6,53			

Onde: Médias seguidas pela mesma letra maiúscula ao longo de cada linha e minúscula ao longo de cada coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). * Média ± desvio padrão. Ns: Não significativo em relação ao tratamento controle pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Tabela 9. Valores médios de falha na madeira, na condição úmida após 2 horas de imersão em água, das juntas coladas de lâminas de *Pinus* sp. em função dos tratamentos

Nano-argila	Níveis de adição			
	1,5 %	3,0 %	4,5 %	6,0 %
TTAB	57,42 Aa ^{ns} ± 14,91*	53,48 Aa ^{ns} ± 7,28	51,98 Aa ^{ns} ± 6,74	70,10 Aa ^{ns} ± 21,30
TBAB	79,00 Aa ^{ns} ± 12,99	57,93 Aa ^{ns} ± 16,71	68,06 Aa ^{ns} ± 14,30	73,28 Aa ^{ns} ± 14,12
Controle	61,41 ± 13,29			

Onde: Médias seguidas pela mesma letra maiúscula ao longo de cada linha e minúscula ao longo de cada coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). * Média ± desvio padrão. Ns: Não significativo em relação ao tratamento controle pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Tabela 10. Valores médios de falha na madeira, na condição úmida após 24 horas de imersão em água, das juntas coladas de lâminas de *Pinus* sp. em função dos tratamentos

Nano-argila	Níveis de adição			
	1,5 %	3,0 %	4,5 %	6,0 %
TTAB	46,23 Aa ^{ns} ± 10,52*	49,90 Aa ^{ns} ± 8,76	54,44 Aa ^{ns} ± 11,55	61,29 Aa ^{ns} ± 10,21
TBAB	68,75 Aa ^{ns} ± 19,68	49,17 Aa ^{ns} ± 15,35	54,59 Aa ^{ns} ± 4,81	54,64 Aa ^{ns} ± 15,69
Controle	50,11 ± 19,26			

Onde: Médias seguidas pela mesma letra maiúscula ao longo de cada linha e minúscula ao longo de cada coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). * Média ± desvio padrão. Ns: Não significativo em relação ao tratamento controle pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Não houve interação significativa entre o tipo de nanoargila e porcentagem de adição, e também não houve efeito isolado dessas variáveis para a falha da madeira das juntas coladas de *Pinus* sp. O percentual de falha na madeira é indicativo de uma adesão de boa qualidade, pois comprova que a coesão do adesivo e a resistência na interface adesivo-madeira são superiores à resistência da própria madeira. Por outro lado, um baixo percentual de falha na madeira é indicativo de ruptura com tensões inferiores às aquelas suportadas pela madeira

(ASTM^l, 2000; FERREIRA^d, 2017)^e. Observa-se que foram obtidos valores de falha da madeira satisfatórios para todos os tratamentos, indicando que a adesão foi de boa qualidade.

As normas ASTM D2559 e D5771 exigem que o percentual de falha na madeira seja no mínimo 75 % nas amostras considerando o uso estrutural e de 60 % nas amostras para uso não-estrutural (ASTM, 2000). Verificou-se que todos os tratamentos apresentaram valores de falha na madeira superior exigido para o uso não estrutural na condição seca.

6. CONCLUSÕES

As nanoargilas montmorilonita sódica modificadas pela metodologia de troca de cátions em dispersão aquosa com os surfactantes TTAB e TBAB tiveram os cátions orgânicos intercalados e adquiriram caráter organofílico.

As propriedades do adesivo, com exceção do teor de sólidos, foram influenciadas pela adição das nanoargilas.

Quanto a viscosidade, somente as formulações adesivas com a adição de 1,5 e 3,0 % da nanoargila organofilizada com TTAB e a 1,5 % da nanoargila organofilizada com TBAB se enquadram nos padrões aceitáveis para a aplicação por aspersão.

O tempo de gelatinização, em geral, apresentou redução nos valores encontrados conforme se adicionou as nanoargilas.

A adição das nanoargilas resultaram em aumentos nas espessuras da linha de cola para ambas nanoargilas utilizadas.

Os maiores valores de resistência ao cisalhamento foram observados para as formulações adesivas com adição de 1,5 % de TTAB e 4,5 e 6,0 % de TBAB.

O adesivo utilizado como testemunha e as formulações com adição de 1,5 % TTAB e 6,0 % de TBAB tiveram os melhores resultados para o conjunto dos ensaios mecânicos. Entretanto, acredita-se que os níveis de adição utilizados para as nanoargilas organofilizadas com TTAB foram superiores aos níveis ótimos de adição.

Todos os tratamentos apresentaram valores de falha na madeira superior ao exigido para o uso não estrutural, na condição seca.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para trabalhos futuros recomendam-se:

Estudar o efeito de menores níveis de adição de nanoargilas organofilizadas com os surfactantes utilizados neste trabalho e avaliar a resistência da madeira colada.

Estudar outros surfactantes com menores e maiores cadeias de cátions alquilamônio para a organofilização das nanoargilas com objetivo de encontrar aquele que é mais recomendado para a adição ao adesivo ureia-formaldeído.

Estudar o efeito da adição de nanoargilas organofilizadas com diferentes surfactantes em diferentes espécies de madeiras.

Estudar o efeito da adição de nanoargilas organofilizadas em diferentes tipos de adesivos na colagem de madeira.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACISLI, O.; KARACA, S.; GURSES, A. Investigation of the alkyl chain lengths of surfactants on their adsorption by montmorillonite (Mt) from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 142, p. 90-99, 2017.
- AKÇAY, M. Characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of p-CP adsorption onto organophilic bentonite from aqueous solution. **Journal of colloid and interface science**, v. 280, n. 2, p. 299-304, 2004.
- ALDAN, A. Adhesion phenomena in bonded joints. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 38, p. 95-116, 2012.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 28, n. 1-2, p. 1-63, 2000.
- ALVES, J. L.; E ROSA, P. D. T. V.; MORALES, A. R. Evaluation of organic modification of montmorillonite with ionic and nonionic surfactants. **Applied Clay Science**, v. 150, p. 23-33, 2017.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 1084-16**: Standard test methods for viscosity of adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2016.
- 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, 2017. 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, 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.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS – ASTM. **Annual book of ASTM standards**. Section 20. Volume 15.06 – Adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2000. 600p.
- ARORA, A.; CHOUDHARY, V.; SHARMA, D. Effect of clay content and clay/surfactant on the mechanical, thermal and barrier properties of polystyrene/organoclay nanocomposites. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 4, p. 843-857, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 12466-1**: Madeira compensada – Qualidade de colagem parte 1: Métodos de ensaio. São Paulo, 2006, 9p.
- ATEŞ, E.; UYANIK, N.; KIZILCAN, N. Preparation of urea formaldehyde resin/layered silicate nanocomposites. **Pigment & Resin Technology**, v. 42, n. 5, p. 283-287, 2013.

- AZEVEDO, E. C. **Efeito da radiação nas propriedades mecânicas do adesivo de poliuretana derivado do óleo de mamona**. 2009. 134p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2009.
- BARBOSA, R. et al. Characterization of bentonite clay and synthesis of organoclay for polymer nanocomposites applications: part II. **Cerâmica**, v. 58, n. 347, p. 363-367, 2012.
- BARBOSA, R. et al. Efeito de sais quaternários de amônio na organofilização de uma argila bentonita nacional (Effect of quaternary ammonium salts on the organophilization of national bentonite clay). **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 264-268, 2006.
- BELINI, U. et al. Free formaldehyde in eucalypt and sugarcane panel boards. **Ciência da Madeira**, v. 6, n. 2, p. 94-99, 2015.
- BENEKE, K.; LAGALY, G. ECGA (European Clay Group Association). **Newsletter**, n. 5, p. 57-78, 2002.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In: (Ed.). **Developments in Clay Science**: Elsevier, v.5, p.1-19, 2013.
- BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. **Applied clay science**, v. 1, n. 19, p. 1-3, 2001.
- BERTUOLI, P. T. et al. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 46-51, 2014.
- BERTUOLI, P.T. **Desenvolvimento e caracterização de uma tinta em pó base polyester contend montmorilonita funcionalizada com silano**. 2014, 123 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, 2014.
- BEYER, G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers. **Plastics Additives & Compounding**, v. 4, n. 10, p. 22-28, 2002.
- BIANCHE, J. J. **Interface madeira-adesivo e resistência de juntas coladas com diferentes adesivos e gramatura**. 2014. 85p. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2014.
- BRADLEY, W. F. Molecular associations between montmorillonite and some polyfunctional organic liquids1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 67, n. 6, p. 975-981, 1945.
- BRUCE, A. N. et al. Rational interface design of epoxy–organoclay nanocomposites: Role of structure-property relationship for silane modifiers. **Journal of colloid and interface science**, v. 419, p. 73-78, 2014.
- BYK. BYK ADDITIVES & INSTRUMENTS. 2017. Disponível em: < <https://www.byk.com/en/additives/additives-by-name/cloisite-na.php> >. Acesso em: 08 out. 2017.
- CAI, X. et al. A study on the curing and viscoelastic characteristics of melamine–urea–formaldehyde resin in the presence of aluminium silicate nanoclays. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 5, p. 604-611, 2010.
- CALDERON, J. U.; LENNOX, B.; KAMAL, M. R. Thermally stable phosphonium-montmorillonite organoclays. **Applied Clay Science**, v. 40, n. 1-4, p. 90-98, 2008.

r

- CAMPOS, C. I.; LAHR, F. A. R. Estudo comparativo dos resultados de ensaio de tração perpendicular para MDF produzido em laboratório com fibras de pinus e de eucalipto utilizando uréia-formaldeído. **Matéria**, v. 9, n. 1, p. 32-42, 2004.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Artliber, São Paulo, v. 430, n. 2004, 2004.
- CARNEIRO, A. C. O. et al. Parâmetros cinéticos de adesivos produzidos a partir de taninos de *Anadenanthera peregrina* e *Eucalyptus grandis*. **Revista Árvore**, v. 36, n. 4, p.767- 775, 2012.
- CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; PEREIRA, F. A. Adesivos e sua importância na indústria madeireira. In: **Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro II**. Eds.: OLIVEIRA, J. T. S.; FIEDLER, N. C.; NOGUEIRA, M. Vitória: Gráfica Aquarius, p.99-128, 2007.
- CARVALHO, A. G. et al. Desempenho de painéis osb com adesivos comerciais e tânico de barbatimão. **Revista Árvore**, v. 39, n. 6, 2015.
- CESAR, A. A. S. **Estudo da interação adesivo-partícula em painéis OSB (oriented strand board)**. 2011. 88p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2011.
- CHEN, S. et al. Preparation and characterization of urea-formaldehyde resin/reactive montmorillonite composites. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 32, n. 4, p. 783-790, 2017.
- COELHO, A. C. V.; DE SSANTOS, P.; DE SSANTOS, H. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146, 2007.
- DAS, K. et al. Crystalline morphology of PLA/clay nanocomposite films and its correlation with other properties. **Journal of applied polymer science**, v. 118, n. 1, p. 143-151, 2010.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdIPUCRS, 2007.
- DIAS, F. M. **Aplicação de adesivo poliuretano à base de mamona na fabricação de painéis de madeira compensada e aglomerada**. 2005. 178p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2005.
- DONAGEMA, G. K. et al. **Manual de métodos de análise de solos**. 2.ed. rev Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 230 p., 2011. (Embrapa Solos. Documentos, 132).
- DOOSTHOSEINI, K.; ZAREA-HOSSEINABADI, H. Using Na⁺ MMT nanoclay as a secondary filler in plywood manufacturing. **Journal of the Indian Academy of Wood Science**, v. 7, n. 1-2, p. 58, 2010.
- DRAGO, R.S. et al. Four-parameter equation for predicting enthalpies of adduct formation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 93, n. 23, p. 6014-6026, 1971.
- DU, X. et al. Effect of anionic organoclay with special aggregate structure on the flame retardancy of acrylonitrile-butadiene-styrene/clay composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 4, p. 587-592, 2010.
- DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of colloid and interface science**, v. 363, n. 1, p. 1-24, 2011.

r

FAVRE, H.; LAGALY, G. Organo-bentonites with quaternary alkylammonium ions. **Clay Minerals**, v. 26, n. 1, p. 19-32, 1991.

FAXITRON. **User manual Faxitron D X radiography system**. Lincolnshire: [s. n.], 2009. 95 p.

FENG, Y. et al. Research Progress of Organic Modified Montmorillonite. **Adv Mater**, v. 6, p. 20-23, 2017.

FERREIRA, H. et al. Influence of the process variables on obtaining organoclays. **Cerâmica**, v. 59, n. 350, p. 277-284, 2013.

FERREIRA, J. C. **Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina**. 2017. 107p. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.

FOWKES, F. M.; MOSTAFA, M. A. Acid-base interactions in polymer adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 17, n. 1, p. 3-7, 1978.

FREITAS, R. F. R. **Adesivos termofundíveis: correlação da natureza química com suas propriedades adesiva, reológica e térmica**. 2016. 104p. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2016.

FU, X.; QUTUBUDDIN, S. Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. **Polymer**, v. 42, n. 2, p. 807-813, 2001.

GANGULY, S. et al. Organophilic nano clay: A comprehensive review. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v. 70, n. 4, p. 189-206, 2011.

GIESEKING, J. The mechanism of cation exchange in the montmorillonite-beidellite-nontronite type of clay minerals. **Soil Science**, v. 47, n. 1, p. 1-14, 1939.

GOLUBEVA, O. Y. et al. Synthetic nanoclays with the structure of montmorillonite: Preparation, structure, and physico-chemical properties. **Glass Physics and Chemistry**, v. 39, n. 5, p. 533-539, 2013.

GONÇALVES, F. et al. Shear strength of Pinus sp. wood glued at room temperature. **Ciência da Madeira**, v. 7, n. 1, p. 42-50, 2016.

HA, J. U.; XANTHOS, M. Functionalization of nanoclays with ionic liquids for polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 30, n. 5, p. 534-542, 2009.

HA, J. U.; XANTHOS, M. Functionalization of nanoclays with ionic liquids for polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 30, n. 5, p. 534-542, 2009.

HE, H. et al. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. **Applied Clay Science**, v. 100, p. 22-28, 2014.

HETZER, M.; DE KEE, D. Wood/polymer/nanoclay composites, environmentally friendly sustainable technology: A review. **Chemical engineering research and design**, v. 86, n. 10, p. 1083-1093, 2008.

HOJJEV, R. et al. Changes on montmorillonite characteristics through modification. **Applied clay science**, v. 127, p. 105-110, 2016.

- HU, Z. et al. Effects of surfactant concentration on alkyl chain arrangements in dry and swollen organic montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 75, p. 134-140, 2013.
- HUSKIĆ, M.; ŽIGON, M.; IVANKOVIĆ, M. Comparison of the properties of clay polymer nanocomposites prepared by montmorillonite modified by silane and by quaternary ammonium salts. **Applied clay science**, v. 85, p. 109-115, 2013.
- ISMITA, N.; LOKESH, C. Effects of different nanoclay loadings on the physical and mechanical properties of melia composita particle board. **Abstracts & articles**, n. 4, v. 334, p. 7-12, 2017.
- IWAKIRI, S. et al. Painéis de madeira aglomerada. **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF, 245 p., 2005.
- IWAKIRI, S. et al. Production of high density particleboard using melamine-urea-formaldehyde resin. **Cernc**, v. 11, n. 4, p. 323-328-323-328, 2015.
- IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. 2. ed. Curitiba: Fupef, 2005. 254p.
- JIANG, W. et al. Effect of Cellulose Nanofibrils on the Bond Strength of Polyvinyl Acetate and Starch Adhesives for Wood. **BioResources**, v. 13, n. 2, p. 2283-2292, 2018.
- JORDAN, J. Organophilic bentonites III. Inherent properties. **Colloid & Polymer Science**, v. 137, p. 40-48, 1954.
- JORDAN, J.; HOOK, B.; FINLAYSON, C. Organophilic bentonites. II. Organic liquid gels. **The Journal of physical and colloid chemistry**, v. 54, n. 8, p. 1196-1208, 1950.
- KABOORANI, A.; RIEDL, B. Effects of adding nano-clay on performance of polyvinyl acetate (PVA) as a wood adhesive. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 8, p. 1031-1039, 2011.
- KARACA, S.; GÜRSES, A.; EJDER KORUCU, M. Investigation of the Orientation of C T A. **Journal of Chemistry**, v. 2013, 2012.
- LAGALY, G. Clay-organic interactions. **Phil. Trans. R. Soc. Lond. A**, v. 311, n. 1517, p. 315-332, 1984.
- LAGALY, G. Inorganic layer compounds. **Naturwissenschaften**, v. 68, n. 2, p. 82-88, 1981.
- LAGALY, G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. **Solid State Ionics**, v. 22, n. 1, p. 43-51, 1986.
- LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay mineral-organic interactions. In: (Ed.). **Developments in clay science**: Elsevier, v.5, p.435-505, 2013.
- LAGALY, G.; WEISS, A. Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. In: **Proc. Intern. Clay Conf. Tokyo 1969**. P. 61-80, 1969.
- LARA PALMA, H. **Tanino-formaldeído como adesivo na manufatura de painéis compensados de Pinus elliottii Engelm.** 1986. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 1986.
- LEE, S.-D. et al. Catalytic performance of ion-exchanged montmorillonite with quaternary ammonium salts for the glycerolysis of urea. **Catalysis Today**, v. 232, p. 127-133, 2014.

- LEI, H. et al. Influence of nanoclay on phenol-formaldehyde and phenol-urea-formaldehyde resins for wood adhesives. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 24, n. 8-10, p. 1567-1576, 2010.
- LEI, H. et al. Influence of nanoclay on urea-formaldehyde resins for wood adhesives and its model. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, n. 4, p. 2442-2451, 2008.
- LEITE, I. F. et al. Efeito de diferentes tipos de argilas e modificadores orgânicos na morfologia e propriedades térmicas dos nanocompósitos de PET. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 3, 2011.
- LEITE, I. F. et al. Efeitos de diferentes argilas organofílicas nas propriedades de compósitos PET/bentonita. **Revista Matéria**, v. 11, n. 3, p. 260-266, 2006.
- LESSMANN, V. E. **Estudo da Reação de Cura de Resinas Uréia-Formol por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear**. 2008. 121p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2008.
- LIN, Q. et al. Property of nano-SiO₂/urea formaldehyde resin. **Frontiers of Forestry in China**, v. 1, n. 2, p. 230, 2006.
- LIVI, S. et al. A comparative study on different ionic liquids used as surfactants: Effect on thermal and mechanical properties of high-density polyethylene nanocomposites. **Journal of colloid and interface science**, v. 349, n. 1, p. 424-433, 2010.
- LIVI, S. et al. Synthesis and physical properties of new surfactants based on ionic liquids: improvement of thermal stability and mechanical behaviour of high density polyethylene nanocomposites. **Journal of colloid and interface science**, v. 354, n. 2, p. 555-562, 2011.
- LTIFI, I. et al. Physicochemical characteristics of organophilic clays prepared using two organo-modifiers: alkylammonium cation arrangement models. **Applied Water Science**, v. 8, n. 3, p. 91, 2018.
- LUCKHAM, P. F.; ROSSI, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. **Advances in colloid and interface science**, v. 82, n. 1-3, p. 43-92, 1999.
- MA, Y. et al. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 76, n. 2, p. 122-129, 2010.
- MADEJOVÁ, J.; PÁLKOVÁ, H.; JANKOVIČ, I. Degradation of surfactant-modified montmorillonites in HCl. **Materials Chemistry and Physics**, v. 134, n. 2-3, p. 768-776, 2012.
- MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise. **Apostila do Laboratório de Materiais – LABMAT e Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – LCMAI do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC**. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf> Acesso em: 14 jun. 2018.
- MANDALIA, T.; BERGAYA, F. Organo clay mineral–melted polyolefin nanocomposites effect of surfactant/CEC ratio. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, n. 4, p. 836-845, 2006.
- MANGONI, A. P.; DIAS, P. M.; CONSTANTINO, V. R. L. A versatilidade das argilas e as propriedades dos sítios superficiais de interação. **Eclética Química**, v. 40, p. 192-203, 2015.

MARQUES, F. J. C. **Estudo da produção e aplicação de cola animal**. 2012. 64p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Politécnico do Porto, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, 2012.

MARQUES, J. L. S. **Desenvolvimento de adesivos nanocom-pósitos de poliuretano à base de óleo de mamona**. 2009. 110p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.

MASSINGA JR, P. H. et al. Alkyl ammonium intercalation of Mozambican bentonite. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 3, p. 142-148, 2010.

MENDOZA BORGES, P. H. et al. Aspectos gerais sobre adesivos para madeira. **Multitemas**, v. 22, n. 51, 2017.

MENDOZA, Z. M. S. II. **Efeito da inclusão laminar nas propriedades de painéis aglomerados fabricados com resíduos da indústria laminadora**. 2010. 128p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2010.

MERINSKA, D. et al. Polymer/clay nanocomposites based on MMT/ODA intercalates. **Composite Interfaces**, v. 9, n. 6, p. 529-540, 2002.

MOHAN, P. A critical review: the modification, properties, and applications of epoxy resins. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 52, n. 2, p. 107-125, 2013.

MONTEIRO, M. K. S. **Obtenção e caracterização de bionanocompósitos de fécula de mandioca e argila bentonita organofilizada por mistura de tensoativos**. 2017. 105p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

MOORE, D.; REYNOLDS, R. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford: Oxford university press, v. 322, p. 321, 1997.

MORITA, R. Y.; BARBOSA, R. V.; WEBER, J. R. K. Caracterização de Bentonitas Sódicas: Efeito do Tratamento com Surfactante Orgânico Livre de Sal de Amônio. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1286-1298, 2015.

MORIYAMA, A. L. L. **Síntese e caracterização de tungstatos de cério e estrôncio para fins catalíticos**. 2011. 83 p. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

MORRISON R., BOYD R. **Química Orgânica**. 14^a ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian; pp. 851-864, 2005.

MOTT, C. Clay minerals-an introduction. **Catalysis today**, v. 2, n. 2-3, p. 199-208, 1988.

MOYA, R. et al. Effects of adding nano-clay (montmorillonite) on performance of polyvinyl acetate (PVAc) and urea-formaldehyde (UF) adhesives in Carapa guianensis, a tropical species. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 59, p. 62-70, 2015.

MUÑOZ, F.; MOYA, R. Effect of nanoclay-treated UF resin on the physical and mechanical properties of plywood manufactured with wood from tropical fast growth plantations. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 20, n. 1, p. 11-24, 2018.

OLIVEIRA, C. et al. Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 272-277, 2016.

PAIVA, L. B. **Estudo do potencial de bentonitas nacionais e argentinas na obtenção de bentonitas organofílicas em dispersão aquosa e meio semi-sólido visando à aplicação em nanocompósitos poliméricos**. 2009. 236 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2009.

PAIVA, L.; MORALES, A.; DÍAZ, F. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 213-226, 2008.

PÁLKOVÁ, H. et al. Alterations of the surface and morphology of tetraalkyl-ammonium modified montmorillonites upon acid treatment. **Journal of colloid and interface science**, v. 363, n. 1, p. 213-222, 2011.

PARK, Y.; AYOKO, G. A.; FROST, R. L. Characterisation of organoclays and adsorption of p-nitrophenol: environmental application. **Journal of colloid and interface science**, v. 360, n. 2, p. 440-456, 2011.

PAUL, D.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187-3204, 2008.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. CRC press, 2017.

QI, G. et al. Development of High-Strength Soy Protein Adhesives Modified with Sodium Montmorillonite Clay. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 11, 2016.

QI, G. et al. Development of High-Strength Soy Protein Adhesives Modified with Sodium Montmorillonite Clay. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 11, 2016.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in polymer science**, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.

REIS, M. F. D. C. et al. Effect of the addition of nanoclay (Na⁺ montmorillonite) on the urea formaldehyde adhesive in wood bonded joints of *Eucalyptus* sp. **Australian journal of basic and applied sciences**, v. 11, n. 12, 2017.

ROUMELI, E. et al. Synthesis, characterization and thermal analysis of urea-formaldehyde/nanoSiO₂ resins. **Thermochimica Acta**, v. 527, p. 33-39, 2012.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. E. Blucher, 1989.

SCHAMPERA, B. et al. External surface structure of organoclays analyzed by transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy in combination with molecular dynamics simulations. **Journal of colloid and interface science**, v. 478, p. 188-200, 2016.

SCHOLTZOVÁ, E.; MADEJOVÁ, J.; TUNEGA, D. Structural and spectroscopic characterization of montmorillonite intercalated with n-butylammonium cations (n= 1-4)—Modeling and experimental study. **Clays and Clay Minerals**, v. 64, n. 4, p. 401-412, 2016.

SCHOLTZOVÁ, E.; MADEJOVÁ, J.; TUNEGA, D. Structural properties of montmorillonite intercalated with tetraalkylammonium cations—Computational and experimental study. **Vibrational Spectroscopy**, v. 74, p. 120-126, 2014.

SENA, M. S. **Avaliação do potencial fotocatalítico do molibdato de cério obtido pelo método EDTA/citrato na degradação do azul de metileno**. 2016. 102f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

SEYIDOGLU, T.; YILMAZER, U. Modification and characterization of bentonite with quaternary ammonium and phosphonium salts and its use in polypropylene nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 28, n. 1, p. 86-110, 2015.

SHADLOU, S.; AHMADI-MOGHADAM, B.; TAIHERI, F. Nano-Enhanced Adhesives. In: (Ed.). **Progress in Adhesion and Adhesives**: John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, USA, p.357-396, 2015.

SIGMA-ALDRICH. Informação do produto (Brometo de Tetradeciltrimetilamônio). 2017. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/mm/840006?lang=pt®ion=BR> >. Acesso em: 30 jun. 2017.

SILVA, D.; SILVA, A.; FERREIRA, II. Study of organic surfactants sorption in bentonite clays. **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 294-304, 2016.

SILVA, F. J. C.; **Caracterização de Resinas de Ureia-Formaldeído**. 2008. 45p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Porto, Porto, 2008.

SMITH, C. Base exchange reactions of bentonite and salts of organic bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 56, n. 7, p. 1561-1563, 1934.

SOUZA, E. M. M. **Adesivo de contato de policloropreno base aquosa nanoaditivado e condicionado magneticamente**. 2015. 98 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2015.

TAKAHASHI, C. et al. Study of intercalation compounds using ionic liquids into montmorillonite and their thermal stability. **Solid State Ionics**, v. 241, p. 53-61, 2013.

THENG B. K. G. **The chemistry of clay-organic reactions**. New York: John Wiley & Sons; 343 pp., 1974.

TIWARI, R. R.; KHILAR, K. C.; NATARAJAN, U. Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 38, n. 3-4, p. 203-208, 2008.

TUNÇ, S.; DUMAN, O.; KANCI, B. Rheological measurements of Na-bentonite and sepiolite particles in the presence of tetradecyltrimethylammonium bromide, sodium tetradecyl sulfonate and Brij 30 surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 398, p. 37-47, 2012.

WANG, G. et al. Structures of nonionic surfactant modified montmorillonites and their enhanced adsorption capacities towards a cationic organic dye. **Applied Clay Science**, v. 148, p. 1-10, 2017.

WEN, X. et al. Arrangement, conformation, and mobility of surfactant molecules intercalated in montmorillonite prepared at different pillaring reagent concentrations as studied by solid-state NMR spectroscopy. **Journal of colloid and interface science**, v. 299, n. 2, p. 754-760, 2006.

XI, Y. et al. Modification of Wyoming montmorillonite surfaces using a cationic surfactant. **Langmuir**, v. 21, n. 19, p. 8675-8680, 2005.

XI, Y.; FROST, R. L.; HE, H. Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, n. 1, p. 150-158, 2007.

YANG, G.; LIN, Q.; LIU, J. The effects of nano-SiO₂ on the properties of the urea formaldehyde resin. **J Fujian For Coll**, v. 24, n. 2, p. 114-117, 2004.

YILMAZ, N.; YAPAR, S. Adsorption properties of tetradecyl-and hexadecyl trimethylammonium bentonites. **Applied Clay Science**, v. 27, n. 3-4, p. 223-228, 2004.

ZAWRAH, M. et al. Effect of surfactant types and their concentration on the structural characteristics of nanoclay. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 122, p. 616-623, 2014.

ZHOU, L. et al. Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants. **Journal of colloid and interface science**, v. 332, n. 1, p. 16-21, 2009.

ZHUANG, G. et al. A new ball milling method to produce organo-montmorillonite from anionic and nonionic surfactants. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 18-26, 2015.

ZHUANG, G. et al. Influence of the nonionic surfactants' nature on the structures and properties of organo-montmorillonites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 518, p. 116-123, 2017.

ZULFIQAR, S. et al. Probing the role of surface treated montmorillonite on the properties of semi-aromatic polyamide/clay nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 2080-2086, 2008.