



MOHANA ZORKOT CARVALHO

**ABORDAGEM MULTIVARIADA DO
COMPORTAMENTO DAS PROPRIEDADES
FÍSICO-QUÍMICAS E CARACTERIZAÇÃO DE
ADESIVOS NATURAIS À BASE DE TANINOS**

LAVRAS - MG

2016

MOHANA ZORKOT CARVALHO

**ABORDAGEM MULTIVARIADA DO COMPORTAMENTO DAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E CARACTERIZAÇÃO DE
ADESIVOS NATURAIS À BASE DE TANINOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de Doutor.

Orientadora

Dra. Maria Lúcia Bianchi

Coorientador

Dr. Fábio Akira Mori

LAVRAS - MG

2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha
Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados
informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Carvalho, Mohana Zorkot.

Abordagem multivariada do comportamento das propriedades físico-químicas e caracterização de adesivos naturais à base de taninos / Mohana Zorkot Carvalho. – Lavras: UFLA, 2016.
135 p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientador(a): Maria Lucia Bianchi.

Bibliografia.

1. Cola. 2. Madeira. 3. Álcool furfurílico.
4. Hexametilenotetramina. 5. Quimiometria. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

MOHANA ZORKOT CARVALHO

**ABORDAGEM MULTIVARIADA DO COMPORTAMENTO DAS
PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E CARACTERIZAÇÃO DE
ADESIVOS NATURAIS À BASE DE TANINOS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 24 de março de 2016.

Dra. Elisângela Jaqueline Magalhães UFLA

Dr. Jonas Leal Neto UFLA

PhD. Paulo Ricardo Gherardi Hein UFLA

Dr. Vássia Carvalho Soares IFMG

Dra. Maria Lucia Bianchi
Orientadora

Dr. Fabio Akira Mori
Coorientador

LAVRAS – MG

2016

A Deus, pela vida.

À família, pelo amor incondicional e incentivo.

Ao Toni, pelo carinho e ajuda com o tecer da tese.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar condições de lutar e por me permitir alcançar mais esta vitória.

A Malu e ao Akira, pela orientação, paciência e por ter confiado em mim para a realização deste trabalho.

Ao Toni, pela disponibilidade e pelas inúmeras correções da tese.

Às minhas grandes amigas Janaína, Priscila, Lorena, Érika e Fran, por tudo que fizeram por mim!

Aos meninos da iniciação científica, Karina, Alexandre e Cris. Sem vocês este trabalho não seria possível!

Aos amigos do laboratório de Inorgânica e do Bloquinho, Leydi, Ana, Grasi, Kassi, Aline, Will, Mozart, Elton, e Joális, pela boa convivência.

Ao Centro de Análises e Prospecção Química (CAPQ-UFLA), Lidiany e Priscila, pelas análises.

A Bel, pelas análises do CHNS-O.

Ao professor Rafael, ao Arley e à UEPAM, pela atenção e ajuda com os testes de cisalhamento.

Aos professores dos Departamentos de Química e de Educação, pelos ensinamentos tão necessários para o meu crescimento pessoal e profissional.

À TANAC S.A., pelo fornecimento dos taninos.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), pelo financiamento do projeto e a concessão da bolsa de pesquisa.

RESUMO GERAL

As resinas fenol-formaldeído e ureia-formaldeído, largamente utilizadas na preparação de produtos reconstituídos de madeira, são derivadas do petróleo. Assim, há uma enorme preocupação em substituir seus componentes, principalmente pela toxicidade e potencial cancerígeno que possuem. Os taninos, derivados de madeira, são potenciais substitutos para o fenol, e o álcool furfurílico e a hexametilenotetramina são agentes ligantes que não liberam formaldeído. Dessa forma, adesivos de taninos-álcool furfurílico (T-AF), taninos-formaldeído-paraformaldeído (T-FP) e taninos-hexametilenotetramina (TH) foram preparados e avaliados por meio de análises multivariadas, utilizando-se planejamentos fatoriais completos. Os resultados permitiram compreender quais variáveis reacionais e interações influenciam as propriedades físico-químicas de viscosidade, o tempo de gel, o teor de sólidos e o pH final, visto que elas estão intrinsecamente relacionadas à qualidade da colagem. As análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a análise elementar (CHNS-O) e a análise termogravimétrica (TGA/DTA) confirmaram a formação dos adesivos. Os testes de cisalhamento da linha de cola a seco e falha na madeira demonstraram o seu potencial adesivo. Assim, com o desenvolvimento deste projeto, verificou-se que é possível substituir os adesivos sintéticos de fenol-formaldeído e ureia-formaldeído por materiais menos agressivos à saúde humana e ao meio ambiente, além de se obter informações importantes referentes às condições de síntese mais adequadas.

Palavras-chave: Cola. Madeira. Álcool furfurílico. Hexametilenotetramina. Quimiometria.

GENERAL ABSTRACT

Phenol-formaldehyde and urea-formaldehyde are derived from petroleum and there a huge concern in replacing its components, particularly the toxicity and carcinogenic potential they possess. Tannins are potential substitutes for phenol and furfuryl alcohol and hexamethylenetetramine are described in the literature as binders which do not release formaldehyde. Thus, Tannins-furfuryl alcohol adhesives (TAF), Tannin-formaldehyde-Paraformaldehyde (T-FP) and tannins-Hexamethylenetetramine (TH) were prepared and sampled through multivariate analysis, using full factorial design. The results allowed us to understand that relational variables and interactions influence the physicochemical properties of viscosity, gel time, solids content and final pH as these are intrinsically related to the bonding quality; the spectroscopic analysis in the infrared Fourier Transform (FTIR), elemental analysis (CHNS-O) and thermal gravimetric analysis (TGA / DTA) confirmed the formation of adhesives; and finally to dry the glue line shear tests and showed wood failure fitness thereof. So, you can replace the synthetic adhesives for natural materials, and know the most appropriate synthesis conditions for each type of wood.

Keywords: Glue. Wood. Furfuryl Alcohol. Hexamethylenetetramine. Chemometrics.

SUMÁRIO

	PRIMEIRA PARTE	9
1	INTRODUÇÃO	9
2	REFERENCIAL TEÓRICO	11
2.1	A madeira e sua composição química	11
2.2	Madeira sólida x produtos reconstituídos	12
2.3	Princípios da colagem: a adesão	13
2.4	Um levantamento sobre adesivos: história, conceitos e utilização .	14
2.4.1	Características físico-químicas dos adesivos	16
2.4.2	Adesivo fenol-formaldeído	17
2.4.3	Adesivos ureia-formaldeído	19
2.5	Formaldeído e os problemas relacionados ao seu uso	21
2.6	Álcool furfurílico: um promissor substituto do formaldeído	22
2.7	A hexametilenotetramina: agente ligante livre de formaldeído	23
2.8	Substitutos para resinas fenólicas: um novo olhar para a problemática ambiental	23
2.9	Taninos: definição e características	24
2.10	Adesivos à base de taninos livres de formaldeído: uma alternativa ecoamigável	27
2.11	Otimização multivariada e a quimiometria aplicada na modelagem dos processos	29
2.12	Planejamentos experimentais: o planejamento fatorial e os efeitos	30
2.13	A metodologia de superfícies de respostas	32
3	CONSIDERAÇÕES GERAIS	34
	REFERÊNCIAS	36
	SEGUNDA PARTE - ARTIGOS	43
	ARTIGO 1 Estudo multivariado das propriedades físico-químicas e caracterização de adesivos naturais à base de taninos e álcool furfurílico	43
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
	ARTIGO 2 Uso da quimiometria para análise do comportamento das propriedades físico-químicas de adesivos à base de taninos	76
	ARTIGO 3 Síntese e caracterização de adesivos naturais de taninos e hexametilenotetramina utilizando como ferramenta a quimiometria	107

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

O intuito de preservar as árvores, o aumento da conscientização ambiental e as rígidas leis ambientais ocasionaram, nos últimos anos, um declínio no consumo de madeiras nobres de grandes dimensões e o conseqüente aumento no uso de madeiras oriundas de reflorestamento para a confecção de aglomerados e painéis por meio da adesão de partículas pequenas. Os adesivos comerciais mais utilizados na colagem desses materiais reconstituídos são, normalmente, sintéticos e à base de formaldeído, como o fenol-formaldeído (FF) e ureia-formaldeído (UF), constituídos de compostos derivados do petróleo, o que gera instabilidade de preços e incerteza quanto ao seu uso no futuro. Além disso, existem os riscos para a saúde humana, já que, segundo o Instituto Nacional de Câncer (INCA), o formaldeído é potencialmente carcinogênico.

Muitos esforços têm sido feitos para solucionar os problemas relacionados ao uso dos adesivos sintéticos, visando à redução da quantidade de formaldeído e fenol nas formulações adesívicas. Os taninos (polifenóis de fontes renováveis) têm se mostrado eficientes como substitutos fenólicos, estando presentes, principalmente, nas cascas das árvores, um resíduo sólido proveniente das indústrias moveleiras, papelarias, etc. Para substituir o formaldeído existem, atualmente, alguns estudos voltados para o uso do álcool furfurílico, um composto orgânico obtido por meio da hidrogenação do furfural e da hexametilenotetramina, considerada livre de formaldeído na presença de um poliflavonoide de tanino condensado.

A crescente preocupação com o meio ambiente e com a saúde humana tem incentivado a utilização e a valorização de resíduos agroindustriais e a substituição de combustíveis fósseis e seus derivados. Além disso, a criação de

novos produtos ecoamigáveis e sustentáveis, provenientes de pesquisa e inovação, garantirão o mercado consumidor.

A proposta, neste trabalho consistiu, em sua primeira parte, em realizar uma revisão de literatura sobre adesivos para produtos reconstituídos de madeira. Na segunda parte, os resultados obtidos foram expostos na forma de artigos que objetivaram: 1) sintetizar adesivos à base de taninos, utilizando como agentes ligantes o álcool furfúrico, o formaldeído e o paraformaldeído, e a hexametilenotetramina; 2) caracterizar os adesivos preparados mediante técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise elementar (CHNS-O) e análise termogravimétrica; 3) aplicar o planejamento fatorial completo e a metodologia de superfícies de resposta, com a finalidade de estudar a influência dos fatores e suas interações nas respostas: viscosidade, teor de sólidos, tempo de gel e pH final e 4) realizar testes de cisalhamento da linha de cola e falha na madeira.

2 REFERENCIAL TÉORICO

2.1 A madeira e sua composição química

Quimicamente, a madeira é um material heterogêneo, higroscópico e anisotrópico, cuja composição molecular, de acordo com Fengel e Wegener (1989), engloba dois grandes grupos: um formado por componentes estruturais de alto peso molecular e o outro formado por componentes não estruturais ou extrativos de baixo peso molecular (Figura 1).

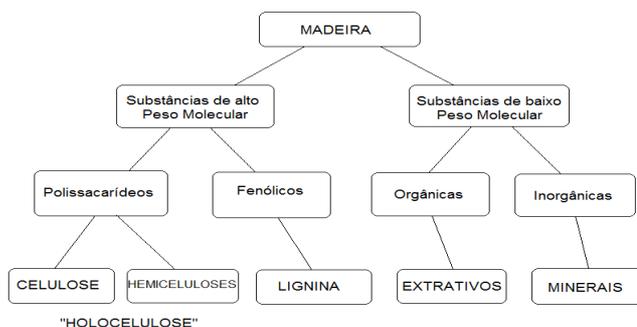


Figura 1 Constituição molecular da madeira

Fonte: Fengel e Wegener (1989)

O primeiro grupo abrange as substâncias macromoleculares que constituem a parede celular das madeiras: a celulose, as hemiceluloses e a lignina. O segundo grupo, denominado materiais acidentais, é constituído pelos extrativos e substâncias minerais (cinzas) que se encontram no lúmen e são os componentes que mais influenciam a qualidade de colagem, pois provocam a inativação da superfície e a alteração do pH das células.

Os extrativos são substâncias orgânicas que não fazem parte da estrutura da parede celular. Eles influenciam significativamente as propriedades da madeira, como resistência mecânica, cor, cheiro, gosto e qualidade. De modo

geral, são facilmente solúveis em solventes orgânicos neutros ou em água, e compostos por uma diversidade de substâncias, como flavonoides, lignanas, estilbenos, taninos, sais inorgânicos, gorduras, ceras, alcaloides, proteínas, compostos fenólicos simples e complexos, açúcares simples, pectinas, mucilagens, terpenos, amido, glicosídeos, saponinas e óleos essenciais, dentre outros (SHESHMANI, 2013; SJÖSTRÖM, 1993).

As substâncias minerais normalmente encontradas nas cinzas da madeira variam de acordo com a espécie da árvore, a disponibilidade no solo, a necessidade individual e a época do ano. Os principais elementos encontrados são cálcio, magnésio, potássio, baixas quantidades de sódio, manganês, alumínio e ferro, além de silicatos, carbonatos, cloretos e sulfatos (GOULART et al., 2012a).

2.2 Madeira sólida x produtos reconstituídos

A madeira sólida apresenta algumas desvantagens, já que se trata de um produto heterogêneo e anisotrópico (propriedades físicas diferentes em seus eixos tangencial, longitudinal e radial). Deve-se levar em consideração também que as dimensões das peças limitam seu uso, além dos defeitos naturais, como nós, inclinação da grã, porcentagem de lenho juvenil e adulto e lenho de reação, entre outros, interferindo no comportamento reológico da madeira (IWAKIRI, 2005).

O uso da madeira oriunda de reflorestamento vem ganhando espaço e suas utilizações industriais vêm crescendo a cada ano, principalmente nos setores de construção civil, indústrias de embalagens, de painéis e do setor moveleiro. Porém, a qualidade final dos produtos originados depende do correto processamento da matéria-prima (MOTTA et al., 2014).

Devido às limitações da madeira sólida, aliadas às rígidas normas de proteção florestal, surgem, neste contexto, os produtos reconstituídos de madeira fabricados por meio da colagem de lâminas, tábuas, sarrafos, partículas ou fibras, sendo estes elementos unidos por ligações adesivas (MARRA, 1992). Com a colagem há um aumento no aproveitamento da madeira, por permitir o uso de peças de dimensões pequenas para a obtenção de produtos com maior valor agregado (MACIEL et al., 2010).

Segundo Urbinati (2013), a colagem da madeira, sob qualquer forma (painéis, resíduos, partículas, etc.), tem contribuído indiretamente para a conservação da floresta nativa, uma vez que permite a transformação de subprodutos em produtos com qualidade igual à daqueles fabricados com a madeira maciça.

Produtos reconstituídos, como aglomerado, painéis OSB e compensados, dentre outros, aparecem como alternativa à madeira maciça, fazendo com que as características da matéria-prima sejam melhoradas, já que permitem maior homogeneidade das propriedades físico-químicas, estabilidade dimensional, aproveitamento integral da madeira e dos resíduos, contribuindo, assim, para a conservação das florestas. Porém, a qualidade do produto final depende, principalmente, da tecnologia da adesão.

2.3 Princípios da colagem: a adesão

A adesão é um estado no qual duas superfícies são unidas por forças interfaciais, as quais envolvem fenômenos físico-químicos (SOLOMONS, 1997). Os mecanismos que regem o processo de adesão podem ser explicados pelas teorias mecânica, de adesão química e de difusão de polímeros, descritas a seguir.

- a) a teoria mecânica afirma que o adesivo líquido, devido à sua fluidez, pode penetrar em substratos porosos, como lâminas, partículas e fibras de madeira, fazendo com que ocorra, posteriormente, a solidificação, com a formação de “ganchos” fortemente presos entre os substratos. Porém, esta teoria passou a ser questionada, devido ao fato de alguns substratos não apresentarem porosidade, como vidro, metais e algumas espécies de madeira de alta densidade, e apresentarem colagem satisfatória (SHUTZ; NARDIN, 1994);
- b) a teoria de adesão química é proporcionada por meio de ligações primárias (iônicas, covalentes, coordenadas e metálicas) e/ou pelas forças intermoleculares secundárias, como as forças de Kaeson, Debye e London (CARNEIRO; VITAL; PEREIRA, 2007);
- c) de acordo com a teoria da difusão de polímeros, a adesão ocorre por meio da difusão de segmentos de cadeias de polímeros, em âmbito molecular. Esta teoria está ligada à penetração e à solidificação do adesivo que, por sua vez, está estritamente relacionada ao tempo de contato, à temperatura e à massa molecular dos polímeros. Isso irá refletir na resistência da linha de cola (DIAS, 2005; SHUTZ; NARDIN, 1994).

Alguns autores sugerem, então, que o processo de adesão ocorre como resultado da combinação das três teorias e não de uma delas isoladamente (SHUTZ; NARDIN, 1994).

2.4 Um levantamento sobre adesivos: história, conceitos e utilização

Até o início do século XX, os adesivos de madeira eram polissacarídeos de fontes naturais, derivados de plantas e animais, como proteínas do sangue,

couro, caseína, soja, amido e dextrina, dentre outros. No entanto, foram sendo substituídos por polímeros sintéticos, principalmente os derivados de petroquímicos e gás natural. O primeiro adesivo de madeira à base de polímeros sintéticos foi produzido comercialmente durante os anos 1930. Eles eram mais fortes, rígido, duráveis e, geralmente, tinham maior resistência à água do que os adesivos tradicionais a partir de polímeros naturais. Cabe ressaltar aqui a grande importância do estudo com adesivos, já que eles são utilizados em mais de 70% dos produtos de madeira (FRIHART; HUNT, 2010; ZHAO LEI-FENG et al., 2011).

Adesivos são definidos como substâncias aderentes, capazes de manter unidos outros materiais em sua superfície; as substâncias unidas por eles são denominadas substrato (MARRA, 1992).

Segundo Paes et al. (2010), um adesivo é entendido como substância capaz de unir superfícies de materiais não metálicos pelo processo de adesão e coesão. Thoemen, Irle e Sernek (2010) afirmam que o principal objetivo do desenvolvimento dos adesivos é obter reatividade mais alta possível, sem deixar de considerar a estabilidade do adesivo durante o armazenamento, a vida útil da batida de cola e os outros parâmetros do processo.

Pizzi (1994) classifica os adesivos em:

- a) **adesivos naturais:** derivados proteicos de origem animal (glutina, caseína e albumina), derivados proteicos de origem vegetal (soja), derivados do amido (batata, trigo), éter celulósico e borracha natural;
- b) **adesivos sintéticos termoplásticos:** acetato de polivinila, acrilato de polivinila, polietileno, polistírol e borracha sintética;
- c) **adesivos sintéticos termoendurecedores:** ureia-formaldeído, melanina-formaldeído, fenol-formaldeído, resorcinol-formaldeído, tanino-formaldeído, licor sulfito e isocianato.

Os adesivos termoendurecedores são os principais empregados na fabricação de painéis à base de madeira, sendo o fenol-formaldeído, a ureia-formaldeído, o resorcinol-formaldeído e a melamina-formaldeído, nesta ordem, os mais utilizados, somando, aproximadamente, 90% do uso total das colas adesivas (CAMPOS; LAHR, 2005).

2.4.1 Características físico-químicas dos adesivos

Algumas propriedades físico-químicas dos adesivos influenciam a colagem, como a viscosidade, o teor de substâncias sólidas, o pH e o tempo de gel (ALMEIDA et al., 2010).

Viscosidade é definida pela resistência ao fluxo, sendo uma característica importante para definir as propriedades do adesivo, da natureza molecular e da composição. É interpretada, principalmente, no sentido de fluidez (mobilidade) do adesivo. Assim, quanto maior a viscosidade, maior a dificuldade de espalhamento, menor a propriedade de umectação e menor a penetração do adesivo na estrutura capilar da madeira, resultando em uma linha de cola mais espessa e com qualidade inferior de colagem. Entretanto, adesivos com baixa viscosidade têm maior penetração e sua absorção pela madeira também é maior, podendo, em situações extremas, resultar em linha de cola “faminta” ou de absorção excessiva pela madeira (ALMEIDA, 2009; MARRA, 1992).

Tempo de gel, também chamado *gel time*, corresponde ao período desde a preparação do adesivo para a sua utilização até o ponto de endurecimento ou fase gel, quando este atinge a sua máxima elasticidade. A importância está relacionada com a vida útil do adesivo, ou seja, quando atinge a viscosidade máxima possível para aplicação (DESAI; PATEL; SINHA 2003; IWAKIRI, 2005).

Teor de substâncias sólidas é definido como a quantidade de sólidos contida no adesivo. O adesivo é composto por sólidos e líquidos voláteis constituídos de solventes orgânicos. Com a prensagem a quente ocorrem a evaporação dos componentes líquidos e a solidificação da resina, promovendo a “cura” do adesivo e formando a linha de cola, que é responsável pela ligação entre os substratos e a transferência de tensões geradas no sistema madeira – linha de cola – madeira (IWAKIRI, 2005).

A influência do pH sobre a solidificação da junta de cola é significativa. A resina não deve ultrapassar os limites de, no mínimo, 2,5 e no máximo 11, pois pode ocasionar a degradação das fibras da madeira. Além disso, um pH muito baixo pode provocar formação excessiva de espuma na mistura, prejudicando a aplicação do adesivo. A polimerização da maioria dos adesivos para madeira acontece por meio de uma reação físico-química, muitas vezes influenciada pelo pH. Os adesivos ureia-formaldeído e fenol-formaldeído curam em meio ácido e alcalino, respectivamente. Portanto, uma madeira com alta acidez é mais difícil de colar com adesivo fenol-formaldeído. Por outro lado, a alta acidez da madeira pode provocar a pré-cura dos adesivos à base de ureia-formaldeído, durante a pré-prensagem da madeira (ALMEIDA, 2009; MARRA, 1992).

2.4.2 Adesivo fenol-formaldeído

O adesivo fenol-formaldeído (FF) passou a ser produzido comercialmente por volta de 1930, sendo, desde então, amplamente utilizado, já que apresenta características desejáveis, como alta resistência à umidade (por isso classificado como de uso externo). Sua destinação é, principalmente, para a produção de compensados à prova d’água, chapas de aglomerados estruturais,

OSB, vigas laminadas, construção de barcos, etc. (MARRA, 1992; ZHANG et al., 2013).

Segundo Iwakiri (2005), este adesivo apresenta coloração marrom-avermelhada, teor de sólidos na faixa de 47%, pH entre 11 e 13, viscosidade de 300-600 cP, temperatura de cura 130-150 °C e tempo de armazenagem de 4 a 5 meses à temperatura de 20 °C.

Os fatores negativos estão relacionados ao alto consumo de energia para a cura, o alto preço no mercado (matéria-prima derivada do petróleo), a cor escura e sua toxicidade e não biodegradabilidade, o que pode provocar danos significativos ao meio ambiente (SHAHID; ALI; ZAFSA, 2014).

A fabricação do adesivo FF é dada por condensação de formaldeído com fenol (Figura 2) em que ocorre o aparecimento de pontes de metileno e metileno-éter, formando macromoléculas tridimensionais de elevada estabilidade frente à hidrólise (TEODORO; LELIS, 2005).

A formação da resina se dá em dois estágios. O primeiro é uma adição do formaldeído com o fenol para a formação do monometilolfenol que, por sua vez, reage com ele mesmo (condensação), formando moléculas muito grandes em condições próprias de temperatura e pH, no segundo estágio (MARRA, 1992).

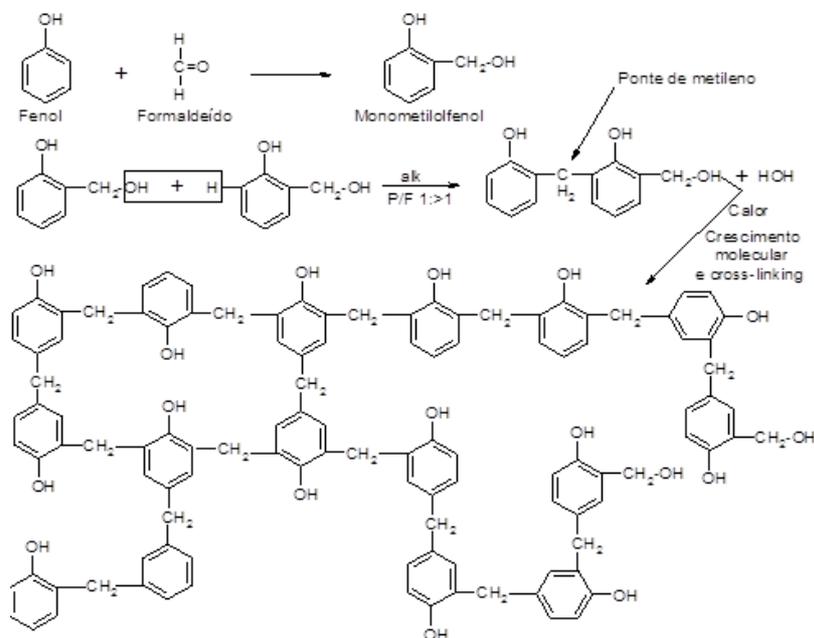


Figura 2 Reação entre fenol e formaldeído

2.4.3 Adesivos ureia-formaldeído

A resina ureia-formaldeído (UF) foi sintetizada, em 1844, por B. Tollens e desenvolvida para a colagem de madeira pela Companhia IG (Alemanha), em 1929. É um adesivo líquido amplamente utilizado (90% de todos os painéis aglomerados produzidos no mundo usam esse tipo de resina). Atualmente, aproximadamente 11 milhões de toneladas de adesivo ureia-formaldeído são produzidas por ano, mundialmente (LIU et al., 2005; MELO et al., 2009; PIZZI, 2015).

A UF é classificada como de uso interno (INT), devido à baixa resistência à umidade. Apresenta coloração branco-leitosa e a razão molar entre o formaldeído e a ureia fica na faixa de 1,2:1,0 a 1,0:1,0. A cura se processa

pela redução do pH (ácido) com a adição de catalisador. O tempo de vida útil de armazenamento é em torno de seis meses, à temperatura de 20 °C; viscosidade na faixa de 400 a 1.000 cP à temperatura de 25 °C; teor de sólidos em torno de 65% e pH na faixa de 7,4 a 7,8 (IWAKIRI, 2005).

A reação de polimerização entre a ureia e o formaldeído está representada na Figura 3.

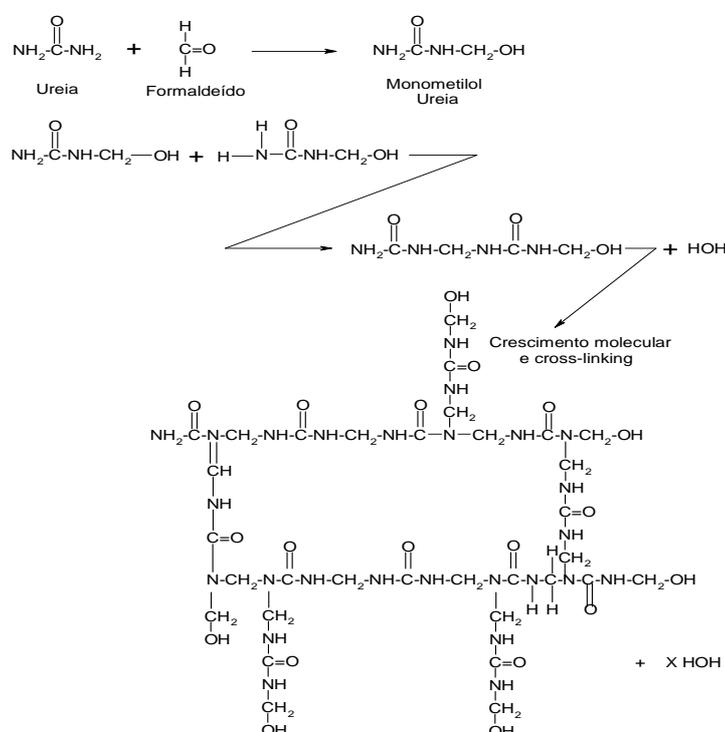


Figura 3 Reação entre ureia e formaldeído

O adesivo é obtido reagindo formaldeído com ureia em condições ácidas em concentrações molares, pH e calor variáveis, até que a viscosidade prescrita seja atingida.

A ureia-formaldeído é rica em grupos metilol ($\text{-CH}_2\text{-OH}$), necessitando apenas passar por um processo de condensação, separação de água e formação

das pontes de metileno. Estes processos são desencadeados ao abaixar o pH, o que pode ser feito pela adição direta de ácido. Porém, a cura seria muito rápida e o tempo de vida muito curto. Então, um método de liberação de elementos ácidos controlado é utilizado na formulação (MARRA, 1992).

2.5 Formaldeído e os problemas relacionados ao seu uso

As resinas à base de formaldeído apresentam vantagens, em relação às demais, quando se leva em consideração a qualidade final dos diferentes tipos de painéis, pois apresentam excelentes propriedades de ligação e, por isso, são largamente utilizadas como adesivos em ambientes domésticos.

No entanto, estes painéis derivados de madeira utilizados em ambientes fechados normalmente emitem formaldeído e compostos orgânicos voláteis, tornando-se uma das principais causas de degradação da qualidade do ar interior (*IQA*), o que pode afetar negativamente o conforto humano, a saúde e a produtividade (NORBÄCK, 2009).

As resinas à base de formaldeído podem liberar vapores, causando insatisfação do consumidor e queixas relacionadas à saúde. Vários sintomas, tais como irritação dos olhos e do trato respiratório, são bastante comuns e atribuídos à emissão de gases de formaldeído (SUMIN, 2009).

Segundo o Instituto Nacional de Câncer (INCA), o formaldeído, utilizado nas indústrias moveleiras na forma de resinas de ureia-formaldeído dissolvidas em solventes orgânicos, é, reconhecidamente, um agente cancerígeno para humanos. Além disso, o formaldeído tem sido relatado como agente causador de carcinomas nasais em ratos, após exposição prolongada a níveis de 5,6 a 14,1 mg L⁻¹ (KIM et al., 2007).

A fim de reduzir a emissão de formaldeído e os problemas relacionados à saúde, tem-se intensificado a busca por materiais naturais que possam

substituí-lo totalmente ou parcialmente em formulações de adesivos, sem alterar a qualidade do produto final.

2.6 Álcool furfurílico: um promissor substituto do formaldeído

Segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC (2016), o 2-furilmetanol, ou 2-furancarbinol, usualmente conhecido por álcool furfurílico (AF) (Figura 4), é um composto orgânico que se apresenta na forma de um líquido transparente de cor amarelada. Tem massa molar $98,1 \text{ g mol}^{-1}$ e fórmula molecular $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, sendo obtido a partir da hidrogenação do furfural na presença de um catalisador.

O AF tem grande relevância na indústria química, com aplicação em resinas no setor metalúrgico, como solvente, na produção de foguetes, entre outras. Trata-se de um composto promissor, já que seu preço pode cair substancialmente em um futuro próximo, pelo fato de ser obtido a partir dos produtos secundários da produção de bioetanol (ESTEVEZ; NUNES; PEREIRA, 2011).

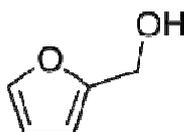


Figura 4 Estrutura química do álcool furfurílico

Dessa forma, além das aplicações citadas, o AF também pode tornar-se uma alternativa promissora como substituto do formaldeído na função de agente ligante das madeiras reconstituídas.

2.7 A hexametilenotetramina: agente ligante livre de formaldeído

A hexametilenotetramina, também conhecida por hexamina ou metenamina (1,3,5,7-tetraazatriciclo decano), tem fórmula molecular $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ e estrutura em forma de gaiola (Figura 5). Trata-se de um composto orgânico heterocíclico que pode ser preparado por meio da reação de formaldeído e amoníaco. Tem aspecto cristalino e branco, sendo o tamanho das partículas entre 80-800 micrômetros; sua solubilidade em água é moderada, porém, é muito solúvel na maior parte dos solventes orgânicos (IUPAC).

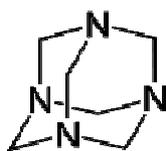


Figura 5 Estrutura química da hexamina

A hexamina é relatada na literatura como “não fonte de formaldeído”, quando há a presença de um poliflavonoide de tanino condensado e por isso é muito utilizada como substituinte do formaldeído.

2.8 Substitutos para resinas fenólicas: um novo olhar para a problemática ambiental

Os adesivos sintéticos representam grande parte do custo final dos painéis, em razão do alto valor da matéria-prima utilizada na sua fabricação e devido aos mercados competidores (GOULART et al., 2012b).

O fenol, matéria-prima utilizada no desenvolvimento do FF, é derivado de recursos à base de petróleo. O aumento dos preços deste, juntamente com a necessidade de reduzir a procura de combustíveis fósseis e promover os

produtos verdes, tem incentivado a utilização de matérias-primas alternativas provenientes de recursos renováveis. Assim, ao longo das últimas décadas, as questões ambientais e de sustentabilidade tornaram-se os principais motores de pesquisa para a produção de materiais ecológicos (ÖZBAY; AYRILMIS, 2015).

Contudo, surgem várias pesquisas visando à utilização de matérias-primas renováveis com características semelhantes às dos adesivos convencionais (ABDULLAH; PIZZI, 2013; GOULART et al., 2012b; RAMIRES; FROLLINI, 2012), podendo substituí-las totalmente ou parcialmente, tendo em destaque os taninos.

2.9 Taninos: definição e características

A definição mais difundida e aceita é relatada por Bate-Smith e Swain (1962 apud WATERMAN; MOLE, 1994) que denomina os taninos vegetais como “compostos fenólicos solúveis em água, tendo peso molecular entre 500 e 3.000 e que, ao lado das reações fenólicas usuais, tem a propriedade de precipitar alcaloides, gelatinas e outras proteínas”.

De acordo com sua estrutura química, os taninos são classificados em dois grandes grupos (PAIVA et al., 2002) que são:

- a) taninos hidrolisáveis (Figura 6A) derivados de esqueletos (C₆ e C₁)_n, que apresentam na sua constituição monômeros de ácido gálico (tanino gálico) ou ácido elágico (tanino elágico);
- b) taninos condensados (Figura 6B) protocianidinas, derivados de esqueletos (C₆-C₃-C₆)_n, que são formados pela polimerização de unidades de catequina.

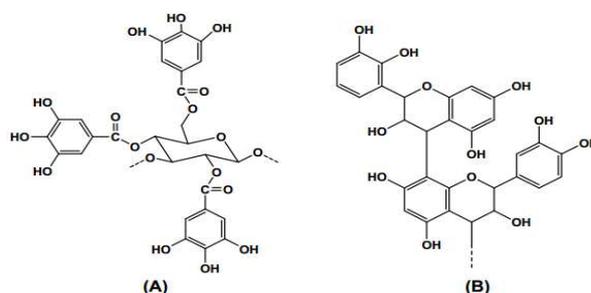


Figura 6 Representação estrutural dos taninos (A) hidrolisáveis e (B) condensados

Embora os taninos hidrolisáveis apresentem propriedades de adesão, que permitem a sua utilização como substitutos parciais do fenol na fabricação de resinas do tipo fenol-formaldeído, os taninos condensados são mais interessantes para a preparação industrial de adesivos, tanto do ponto de vista comercial como químico, já que apresentam característica de precipitar-se com formaldeído, formando um polímero de estrutura rígida. Apresentam também alta reatividade, resultante do caráter fortemente nucleofílico do anel A (Figura 7), conferindo capacidade de policondensação com aldeídos/formaldeído, ou de autocondensação sem a presença de qualquer agente reticulador externo, além de serem muito abundantes na natureza (GONÇALVES; LELIS, 2000; PIZZI, 1982).

A estrutura básica dos taninos condensados (Figura 7), geralmente, corresponde à de um copolímero de condensação, cujas estruturas podem ser de dois tipos, resorcinólico ou floroglucinólico, no anel A e pirogalol ou catecol, no anel B. O tipo resorcinólico apresenta apenas uma hidroxila ligada ao carbono 7 no anel A, enquanto o tipo floroglucinólico tem hidroxilas nos carbonos 5 e 7. O anel B, tipo catecol, tem duas hidroxilas ligadas, respectivamente, aos carbonos 3' e 4', enquanto o anel B pirogalol tem hidroxilas ligadas aos carbonos 3', 4' e

5'. No entanto, em alguns taninos que têm apenas uma hidroxila ligada ao carbono 3' pode ocorrer o anel B fenólico (PIZZI, 1983).

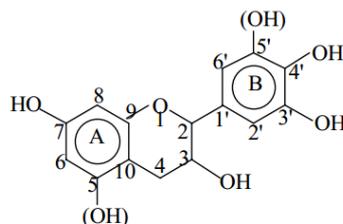


Figura 7 Estrutura do flavonoide de tanino

A extração de taninos, geralmente, é feita da casca e/ou do cerne de algumas espécies, sendo realizada pela solubilização dos seus constituintes químicos em diferentes solventes. Industrialmente, a água é o solvente mais comum, devido à economia e à boa eficiência de extração. A extração aquosa de taninos condensados na presença de sulfito de sódio é chamada de sulfitação e pode ser feita com água quente ou fria. A sulfitação é um processo bastante utilizado na extração de taninos solúveis em água, resultando em menores viscosidades (MORI et al., 2003; PIZZI, 1994).

A indústria florestal produz, em média, de 10% a 15% de conteúdo volumétrico de cascas oriundas de toras. Este volume de casca, normalmente, é queimado para produzir energia, porém, poderia fornecer componentes adequados para a fabricação de produtos tecnológicos de maior valor, como, por exemplo, adesivos e plásticos, antes de ser queimado no final do seu ciclo. A indústria de tanino, em geral, está em busca de novas matérias-primas de baixo custo para a produção de extratos de tanino de várias qualidades para os mercados em constante expansão (KEMPPAINEN et al., 2014).

2.10 Adesivos à base de taninos livres de formaldeído: uma alternativa ecoamigável

O estudo dos adesivos tânicos começou em 1950, com os trabalhos de Dalton (1950, 1953) e Plomley (1957), cujo objetivo principal era substituir os fenóis sintéticos, obtidos do petróleo, por fenóis naturais. Eles descobriram também que esses adesivos tinham maior durabilidade e melhor solidificação, quando comparados à UF. A partir de então, muitos estudos foram realizados com taninos, como substitutos de resorcinol e fenol (KREIBICH; HEMINGWAY, 1985; SILVA et al., 2012).

Os taninos estão concentrados, principalmente, nas camadas internas das cascas e têm sido muito utilizados nas indústrias de adesivos na África, na América do Sul e na Oceania, como alternativa aos adesivos sintéticos e à redução dos níveis de emissão de formaldeído (LEE et al., 2013).

Os adesivos ecológicos de taninos condensados são exemplos de adesivos livre de formaldeído a partir de recursos renováveis e apresentam reatividade semelhante à das moléculas fenólicas, podendo ser submetidos a algumas das reações típicas de fenol, tais como reação de policondensação com formaldeído, e também com outros aldeídos muito menos tóxicos e voláteis, sob condições ligeiramente ácidas ou alcalinas. Taninos condensados, como "quebracho" e "pau", são produzidos comercialmente a partir de madeiras e cascas e são utilizados como matéria-prima para a produção de adesivos para madeira desde a década de 1970 (PIZZI, 1994, 2000; SZCZUREK et al., 2015).

O Brasil produz, comercialmente, adesivos oriundos de taninos vegetais obtidos, principalmente, da casca de acácia-negra (*A. mearnsii*), utilizados na colagem de painéis compensados e aglomerados, em substituição ao adesivo comercial FF. Porém, o país apresenta outras espécies com potencial para a extração de tanino para a produção de adesivos, como as de Pinus: *P. radiata*, *P.*

elliotti, *P. taeda* e *P. patula*, e as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla* (MORI, 2000).

Moubarik et al. (2013) prepararam adesivos de madeira com misturas de farinha de milho, tanino (*Acacia mearnsii italicize*, *Mimosa OP*) e hexamina (utilizada como agente de reticulação reativo para o tanino). Os experimentos indicaram que o melhor desempenho desta mistura adesiva foi cerca de 50:50 do componente tanino/hexamina e farinha de milho/NaOH. Os resultados mostraram bom desempenho mecânico e adequação como cola de madeira para aglomerado de interior. Porém, as placas foram produzidas com longo tempo de pressão, a fim de alcançar a força de ligação. As placas produzidas se mostraram livres de emissão de formaldeído (o endurecedor hexamina é aceito como “não fonte de formaldeído”, quando há presença de um poliflavonoide de tanino condensado), sendo este naturalmente liberado apenas quando ocorre a secagem da madeira a temperaturas mais elevadas.

Abdullah e Pizzi (2013) desenvolveram resinas de álcool furfurílico com tanino reagindo sob condições alcalinas para minimizar a autocondensação deste álcool e forçar a sua reação com os taninos. Os resultados obtidos por determinação do tempo de gel e análise termomecânica indicaram que a reação de autocondensação de extratos de taninos com álcool furfurílico na ausência de formaldeído ocorre e esta produz um conjunto ligado. Assim, sob condições alcalinas, a gelificação e o endurecimento ocorrem, predominantemente, pela reação e *cross-linking* entre tanino e álcool furfurílico.

2.11 Otimização multivariada e a quimiometria aplicada na modelagem dos processos

A otimização de um processo exige o ajuste de muitas variáveis para estabelecer as melhores condições de análise. Para isso, existem duas metodologias de otimização (FERREIRA et al., 2003) que são:

- a) **univariada**: cada fator é otimizado por vez, fixando-se em um valor determinado e variando os demais fatores envolvidos no processo. Este método é relativamente simples e de fácil interpretação, mas tem como desvantagens um tempo maior de estudo, maiores gastos com reagentes e não considera as interações que ocorrem entre os fatores;
- b) **multivariada**: todos os fatores são variados simultaneamente e as condições ótimas de trabalho são encontradas por meio de recursos matemáticos e estatísticos. Essa otimização permite conhecer se existe alguma interação entre os fatores, além de ser mais efetiva e econômica, já que o número de experimentos é reduzido. A desvantagem está relacionada à maior dificuldade de interpretação dos dados.

Surge, neste contexto, a quimiometria, definida pela Sociedade Internacional de Quimiometria (ICS) como a disciplina química que utiliza métodos matemáticos, estatísticos e outros, empregando uma lógica formal para planejar ou selecionar procedimentos e experimentos em condições ótimas, e prover o máximo de informação química relevante para a análise de dados químicos de natureza multivariada.

A fim de investigar os efeitos de todos os fatores ($X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$), minimizando o trabalho necessário e o custo das análises, utilizam-se

planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos, que permitem obter do sistema estudado o máximo de informações úteis, com um número mínimo de experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003).

2.12 Planejamentos experimentais: o planejamento fatorial e os efeitos

Os planejamentos experimentais são utilizados no intuito de se obter um método com características desejáveis de maneira eficiente, ou seja, para entender o efeito dos fatores (planejamento fatorial) e modelar a relação entre Y e X (metodologia de superfície de resposta) (MASSART et al., 1998).

O planejamento fatorial investiga as influências de todos os fatores experimentais de interesse e os efeitos de interação na(s) resposta(s). Se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial completo exige a realização de 2^k ensaios diferentes, sendo denominado planejamento fatorial 2^k (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Nos planejamentos fatoriais explorados em dois níveis, codifica-se utilizando-se o sinal (+) para o valor maior de um fator e o sinal (-) para o valor menor desse fator e um nível zero (0) para o ponto central no qual todas as variáveis estão em seu valor médio (LUNDSTEDT et al., 1998).

As mudanças ocorridas na resposta, quando se move do nível baixo (-) para o nível alto (+), são denominadas efeitos, os quais são classificados em duas categorias: o efeito principal corresponde à alteração de nível de um único fator ($X_1, X_2, X_3, X_k, \dots$) e o efeito de interação corresponde à alteração de nível entre dois ou mais fatores ao mesmo tempo ($X_1.X_2, X_1.X_3, X_1.X_3.X_k$) (MOREIRA, 2009). Dessa forma, podem-se construir as colunas de sinais para todas as interações possíveis e elaborar a matriz de coeficientes de contraste (Tabela 1).

Tabela 1 Matriz de coeficientes de contraste para um planejamento fatorial 2³

Respostas	Efeitos						
	Principais fatores			Interações entre fatores			
	X1	X2	X3	X1.X2	X1.X3	X2.X3	X1.X2.X3
y1	-	-	-	+	+	+	-
y2	+	-	-	-	-	+	+
y3	-	+	-	-	+	-	+
y4	+	+	-	+	-	-	-
y5	-	-	+	+	-	-	+
y6	+	-	+	-	+	-	-
y7	-	+	+	-	-	+	-
y8	+	+	+	+	+	+	+

Em um planejamento fatorial, os efeitos são dados pela Equação 1, que descreve o efeito para a média de todas as observações, e pela Equação 2, que descreve o cálculo do efeito para as variáveis e interações, usando a diferença entre as médias das observações no nível mais ($y_{i(+)}$) e as médias das observações no nível menos ($y_{i(-)}$) (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

$$efméd = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (1)$$

$$ef = \frac{\sum_{i=1}^{n/2} y_{i(+)} - \sum_{i=1}^{n/2} y_{i(-)}}{n/2} \quad (2)$$

em que n é o número de ensaios e y_i , as observações individuais.

Assim, os planejamentos fatoriais são utilizados, basicamente, para triagem, como forma de verificar quais fatores têm efeito significativo e de qual forma afetam o processo e para otimização, para encontrar as condições ótimas e a fim de obter o máximo desempenho do processo (ZHANG et al., 2009).

Após a execução dos experimentos de triagem, os fatores significativos são selecionados e uma metodologia de análise de superfície de resposta é

executada para otimização do experimento. Otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

2.13 A metodologia de superfícies de respostas

A metodologia de superfície de resposta foi introduzida pelo inglês George Edward Pelham Box, na década de 1950. É uma técnica que tem como base os planejamentos fatoriais e que, desde aquela época, tem sido utilizada com sucesso na modelagem de diversificados processos industriais (BOX; HUNTE; HUTER, 1978).

Em um processo ou sistema com múltiplas variáveis (ou fatores) de entrada $X = (X_1, X_2, \dots, X_k)$ e uma variável de saída (ou resposta) Y , a investigação do processo por superfície de resposta consiste em planejar um experimento que permita estimar uma equação de regressão, o vetor de parâmetro β , avaliando a significância estatística de seus componentes e estudar o comportamento da função f (BOX; HUNTER; HUTER, 1978).

É utilizada, em geral, uma regressão polinomial de baixo grau em alguma região das variáveis independentes em que se verifica uma ampliação adequada do modelo da regressão polinomial de segundo grau (Equação 3).

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>i}^k b_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (3)$$

em que Y é a resposta predita; b_0 é uma constante; b_i é o coeficiente linear; b_{ii} é o coeficiente quadrático; b_{ij} é o coeficiente de interação; ε é o erro associado ao modelo (HASAN; MELO; MELO FILHO, 2005).

As superfícies de resposta geradas representam uma boa forma de ilustrar graficamente a relação entre as diferentes variáveis experimentais e as respostas, concedendo informações valiosas sobre o comportamento dos fatores estudados (MONTGOMERY, 1996).

Os resultados obtidos com o trabalho mostram que a quimiometria ajudou a compreender a influência das variáveis reacionais (quantidades de reagentes, tempo de reação e pH) e suas interações nas propriedades físico-químicas de teor de sólidos, tempo de gel, viscosidade e pH final, que estão relacionadas à qualidade da colagem de adesivos preparados com tanino-álcool furfúrflico, tanino-formaldeído-paraformaldeído e tanino hexaminetilenotetramina. Assim, o setor de adesivos pode aprimorar o desenvolvimento de seus produtos por meio de técnicas de análises multivariadas, o que pode permitir-lhes uma maior compressão do processo, levando-os a uma maior economia com reagentes, tempo e energia.

3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os resultados obtidos com o trabalho mostraram que a quimiometria ajudou a compreender o comportamento das variáveis reacionais individuais (quantidades de reagentes, tempo de reação e pH) e suas interações nas propriedades físico-químicas de teor de sólidos, tempo de gel, viscosidade e pH final, que estão relacionadas à qualidade da colagem de adesivos preparados com tanino-álcool furfurílico (T-AF), tanino-formaldeído-paraformaldeído (T-FP) e tanino hexametenotetramina (T-H).

De modo geral, pode-se observar que o teor de sólidos é influenciado diretamente pela quantidade de taninos presentes nas formulações; o tempo de gel é abaixado quando é aumentada a quantidade do agente ligante (álcool furfurílico ou hexametenotetramina) e os valores de viscosidade e pH final são influenciados por todos os fatores.

As caracterizações físico-químicas de análise elementar, espectroscopia de infravermelho e análises termogravimétricas sugeriram a formação dos adesivos; já os testes de cisalhamento da linha de cola e falha na madeira mostraram que estes são adequados para utilização.

Adesivos de taninos-álcool furfurílico podem ser produzidos com pequenas quantidades de álcool furfurílico e hidróxido de sódio (pH 8) e em tempos de reação de 20 minutos, sem comprometimento da excelência da colagem. O conhecimento destes parâmetros pode representar, para a indústria, uma enorme economia.

Os adesivos taninos-formaldeído-paraformaldeído já são comercializados e o detalhamento dos estudos de suas propriedades físico-químicas pode contribuir para a adaptação de novas formulações para aplicações variadas, além de fornecer informações valiosas sobre como resolver a alta viscosidade e a reatividade apresentadas por este produto.

Os valores apresentados de cisalhamento da linha de cola a seco e a falha na madeira dos adesivos taninos-hexametilenotetramina estão de acordo com as normas europeias, sendo melhores resultados obtidos quando se utilizam 60% de taninos e 20% de hexamina e pH inicial de 4,4 ou 10.

O estudo dos adesivos à base de taninos sugere que é possível não apenas utilizar as matérias-primas propostas, como conhecer as condições de síntese para obter uma formulação mais adequada a cada situação. Assim, o setor de adesivos pode aprimorar o desenvolvimento de seus produtos por meio de técnicas de análises multivariadas, o que pode permitir-lhes uma maior compressão do processo, levando-os a uma maior economia com reagentes, tempo e energia.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, U. H. B.; PIZZI, A. Tannin-furfuryl alcohol wood panel adhesives without formaldehyde. **European Journal of Wood Products**, Berlin, v. 71, n. 1, p. 131-132, July 2013.
- ALMEIDA, N. F. et al. Estudo da reatividade de taninos de folhas e cascas de barbatimão *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 401-408, set. 2010.
- ALMEIDA, V. C. **Efeito da adição de carga e extensor nas propriedades do adesivo uréia-formaldeído e dos compensados de pinus e paricá**. 2009. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2009.
- BARROS NETO, B. de; SCARMINIO, E. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3. ed. Campinas: UNICAMP, 2003. 480 p.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUTER, J. S. **Statistics for experimenters**. New York: J. Wiley, 1978. 664 p.
- CAMPOS, C. I.; LAHR, F. A. R. MDF produzido com fibras de pinus utilizando ureia-formaldeído. **Revista da Madeira**, São Paulo, n. 88, 2005. Disponível em: <http://www.remade.com.br/revistadamadeira_materia.php?num=707&subje>. Acesso em: 10 dez. 2015.
- CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; PEREIRA, F. A. Adesivos e sua importância na indústria madeireira. In: OLIVEIRA, J. T. S.; FIEDLER, N. C.; NOGUEIRA, M. (Ed.). **Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro II**. Vitória: Aquarius, 2007. p. 129-163.
- DALTON, L. K. Resins from sulphited tannins as adhesives for wood. **Australian Journal of Applied Science**, Melbourne, v. 4, p. 136-145, 1953.
- DALTON, L. K. Tannin-formaldehyde resins as adhesives for wood. **Australian Journal of Applied Science**, Melbourne, v. 1, p. 54-70, 1950.
- DESAI, S. D.; PATEL, J. V.; SINHA, V. K. Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, v. 23, n. 5, p. 393-399, 2003.

DIAS, F. M. **Aplicação de resina poliuretana a base de mamona na fabricação de painéis de madeira compensada e aglomerada**. 2005. 178 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

ESTEVES, B.; NUNES, L.; PEREIRA, H. Properties of furfurylated wood. **European Journal of Wood and Wood Products**, Berlin, v. 69, n. 4, p. 521-525, 2011.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure, reactions. Berlin: W. de Gruyter, 1989. 613 p.

FERREIRA, S. L. C. et al. Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimisation of an on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 375, n. 3, p. 443-449, Jan. 2003.

FRIHART, C. R.; HUNT, C. G. Adhesives with wood materials: bond formation and performance. In: _____. **Wood handbook**: wood as an engineering material. Madison: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2010. chap. 10, p. 10.1-10.24.

GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. C. C. Avaliação do teor de tanino condensáveis de cinco de leguminosas arbóreas. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL SOBRE FLORESTAS, 6., 2000, Porto Seguro. **Anais...** Porto Seguro: Forest, 2000. p. 393-394.

GOULART, S. L. et al. Análises químicas e densidade básica da madeira de raiz, fuste e galho de barbatimão [(*Stryphnodendron adstringens*) Coville] de bioma cerrado. **Cerne**, Lavras, v. 18, n. 1, p. 59-66, 2012a.

GOULART, S. L. et al. Resistência ao cisalhamento de painéis compensados produzidos com adesivo à base de taninos de *stryphnodendron adstringens* (barbatimão). **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 19, n. 3, p. 308-315, 2012b.

HASAN, S. D. M.; MELO, D. N. C.; MELO FILHO, R. Simulation and surface analysis for the optimization of a three-phase catalytic slurry reactor. **Chemical Engineering and Processing**, Lausanne, v. 44, n. 3, p. 335-343, 2005.

INTERNATIONAL CHEMOMETRICS SOCIETY. Disponível em: <<http://www.chemometry.com/Index/Chemometrics.html>>. Acesso em: 25 maio 2015.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY.
Disponível em: <<http://iupac.org/>>. Acesso em: 10 fev. 2016.

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

KEMPPAINEN, K. et al. Spruce bark as an industrial source of condensed tannins and non-cellulosic sugars. **Industrial Crops and Products**, London, v. 52, p. 158-168, 2014.

KIM, J. S. et al. Effects of natural-resource-based scavengers on the adhesion properties and formaldehyde emission of engineered flooring. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Utrecht, v. 21, n. 3/4, p. 211-225, 2007.

KREIBICH, R. E.; HEMINGWAY, R. W. Condensed tannin-resorcinol adducts in laminating adhesives. **Forest Products Journal**, Madison, v. 35, n. 3, p. 23-25, 1985.

LEE, J. et al. Characteristics of particleboards using tannin resin as novel environment-friendly adhesion system. **Indoor and Built Environment**, Seoul, v. 22, n. 1, p. 61-67, 2013.

LIU, F. S. et al. The existing problems and suggestions of UF adhesive for wood-based panel. **Journal Nanjing Forestry University**, Nanjing, v. 29, n. 1, p. 93-97, 2005.

LUNDSTEDT, T. et al. Experimental design and optimization. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Berlin, v. 42, p. 3-40, 1998.

MACIEL, S. M. et al. Avaliação da qualidade da linha de cola da madeira de clones de *Eucalyptus urophylla*. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 12., 2010, Lavras. **Anais...** Lavras: UFLA/IBRAMEM, 2010. 1 CD-ROM.

MARRA, A. A. **Technology of wood bonding: principles in practice**. New York: V. N. Reinhold, 1992. 453 p.

MASSART, D. L. et al. **Handbook of chemometrics and qualimetrics: part A**. Amsterdam: Elsevier Science, 1998. 867 p.

MELO, R. R. et al. Propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados produzidos com diferentes proporções de madeira e casca de arroz. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 19, n. 3/4, p. 449-460, 2009.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 4th ed. New York: Wiley, 1996. 752 p.

MOREIRA, P. N. T. **Planejamento e otimização de um método quimiluminescente para determinação de vitamina B12 usando um sistema FluxoBatelada**. 2009. 116 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

MORI, F. A. **Caracterização parcial dos taninos da casca e dos adesivos de três espécies de eucaliptos**. 2000. 73 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2000.

MORI, F. A. et al. Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 10, n. 1, p. 86-92, 2003.

MOTTA, J. P. et al. Avaliação da resistência ao cisalhamento de juntas coladas com madeira de teca (*Tectona grandis*) evaluation of the shear strength of bonded joints of teak wood (*Tectona grandis*). **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 104, p. 615-621, 2014.

MOUBARIK, A. et al. Isolation, and characterization of lignin from Moroccan sugar cane bagasse: production of lignin-phenol-formaldehyde wood adhesive. **Industrial Crops and Products**, London, v. 45, p. 296-302, Feb. 2013.

NORBÄCK, D. An update on sick building syndrome. **Current Opinion in Allergy and Clinical Immunology**, Hagertown, v. 9, n. 1, p. 55-59, 2009.

ÖZBAY, G.; AYRILMIS, N. Bonding performance of wood bonded with adhesive mixtures composed of phenol-formaldehyde and bio-oil. **Industrial Crops and Products**, London, v. 66, p. 68-72, Apr. 2015.

PAES, J. B. et al. Substâncias tânicas presentes em várias partes da árvore angico-vermelho (*Anadenanthera colubrina* (Vell.) Brenan. var. cebil (Gris.) Alts.). **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 441-447, 2010.

PAIVA, S. R. et al. Taninos condensados de espécies de plumbaginaceae. **Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 1, p. 153-157, 2002.

- PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. New York: M. Dekker, 1994. 304 p.
- PIZZI, A. Condensed tannins for adhesives. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, Washington, v. 21, p. 359-369, 1982.
- PIZZI, A. Tannery row: the story of some natural and synthetic wood adhesives. **Wood Science and Technology**, New York, v. 34, n. 4, p. 277-316, 2000.
- PIZZI, A. **Wood adhesives: chemistry and technology**. New York: M. Dekker, 1983. v. 1, 364 p.
- PIZZI, A. Wood products and green chemistry. **Annals of Forest Science**, Les Ulis, v. 93, p. 185-203, Jan. 2015.
- PLOMLEY, K. F.; GOTTSTEIN, J. W.; HILLS, W. R. Tannin-formaldehyde adhesives. **CSIRO Australian Forest Products Newsletter**, Melbourne, v. 234, p. 6-8, 1957.
- RAMIRES, E. C.; FROLLINI, E. Tannin-phenolic resins: synthesis, characterization, and application as matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers. **Composites: Part B**, Barking, v. 43, n. 7, p. 2851-2860, Oct. 2012.
- SHAHID, S. A.; ALI, M.; ZAFAR, Z. I. Characterization of phenol: formaldehyde resins modified with crude bio-oil prepared from *Ziziphus mauritiana* endocarps. **Bioresources**, Oxford, v. 9, n. 3, p. 5362-5384, 2014.
- SHESHMANI, S. Effects of extractives on some properties of bagasse/high density polypropylene composite. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 94, n. 1, p. 416-419, 2013.
- SHUTZ, J.; NARDIN, M. Theories and mechanisms of adhesion. In: PIZZI, A.; MITAL, K. L. (Ed.). **Handbook of adhesives technology**. New York: M. Dekker, 1994. p. 19-32.
- SILVA, B. C. et al. Qualidade de compensados fabricados com adesivos à base de tanino-formaldeído de *Pinus oocarpa* e Fenol-formaldeído. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 19, n. 4, p. 511-519, 2012.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2nd ed. San Diego: Academic, 1993. 293 p.

SOLOMONS, T. W. G. **Fundamentals of organic chemistry**. 5th ed. New York: J. Wiley, 1997. 1068 p.

SUMIN, K. Environment-friendly adhesives for surface bonding of wood-based flooring using natural tannin to reduce formaldehyde and TVOC emission. **Bioresource Technology**, Essex, v. 100, n. 2, p. 744-748, 2009.

SZCZUREK, A. et al. Tannin-based monoliths from emulsion-templating. **Materials & Design**, Surrey, v. 79, p. 115-126, Aug. 2015.

TEODORO, A. S.; LELIS, R. C. C. Colagem de madeira sólida com adesivo natural à base de tanino. **Revista Universidade Rural, Série Ciências da Vida**, Seropédica, v. 25, n. 1, p. 55-59, 2005.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

THOEMEN, H.; IRLE, M.; SERNEK, M. **Wood-based panels: an introduction for specialist**. London: Brunel University Press, 2010. 283 p.

URBINATI, C. V. **Influência das características anatômicas em juntas coladas de schizolobium parahyba var. Amazonicum (huber ex. Ducke) barneby (paricá)**. 2013. 162 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

WATERMAN, P. G.; MOLE, S. **Analysis of phenoloc plant metabolites**. London: Blackwell Scientific, 1994. 238 p.

ZHANG, H. et al. Multivariate approach to the Fenton process for the treatment of landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, Amsteden, v. 161, n. 2/3, p. 1306-1312, Jan. 2009.

ZHANG, W. et al. Lignocellulosic ethanol residue- based lignin-phenol-formaldehyde resin adhesive. **International Journal Adhesion and Adhesives**, Guildford, v. 40, p. 11-18, Jan. 2013.

ZHAO LEI-FENG, L. Y. et al. State of research and trends in development of wood adhesives. **Forestry Studies in China**, Beijing, v. 13, n. 4, p. 321-326, 2011.

SEGUNDA PARTE - ARTIGOS**ARTIGO 1****ESTUDO MULTIVARIADO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS
E CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS NATURAIS À BASE DE
TANINOS E ÁLCOOL FURFURÍLICO**

Mohana Zorkot Carvalho^{a*}, Karina A. dos Santos Cruz^a, Maria Lucia Bianchi^a, Fabio Akira Mori^b

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brasil.

^b Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brasil.

Corresponding author. Tel: +55 35 3829 1888, fax: +55 35 3829 1812

E-mail addresses: mohanazorkot@yahoo.com.br (M.Z. Carvalho); karina2539@hotmail.com (K.A. dos S. Cruz); bianchi@dqi.ufla.br (M.L.Bianchi); mori@dcf.ufla.br (F.A. Mori).

Artigo a ser submetido em International Journal of Adhesion and Adhesives (versão preliminar).

Resumo

A preocupação com o meio ambiente e com as florestas tem alavancado a indústria de produtos reconstituídos de madeira, o que tem refletido não só no aumento do consumo de adesivos, mas, principalmente, na busca por matérias-primas ecologicamente corretas para a produção desses adesivos. Dois compostos promissores para esse fim são os taninos (T) (compostos fenólicos oriundos de fonte renovável) e o álcool furfurílico (AF) (agente ligante livre de formaldeído). Adesivos taninos-álcool furfurílico (TAF) foram ensaiados utilizando-se um planejamento fatorial completo; os fatores individuais (%AF, tempo de reação e pH final) foram avaliados por meio de diagramas de Pareto e por superfícies de respostas, visto que a principal necessidade é compreender o efeito de cada fator citado e suas interações nas respostas, dadas pelas propriedades dos adesivos. Caracterizações físico-químicas confirmaram a formação do polímero. Os resultados mostram que o estudo de natureza multivariada permitiu conhecer o sistema e o que interfere no mesmo, além de apresentarem os adesivos TAF como uma alternativa promissora.

Palavras-chave: resina, madeira, quimiometria

1 Introdução

O uso da madeira oriunda de reflorestamento vem ganhando espaço e suas utilizações industriais crescem a cada ano, principalmente nos setores de construção civil, indústrias de embalagens, de painéis e do setor moveleiro. Porém, a qualidade final dos produtos depende do correto processamento da matéria-prima [1].

Devido às limitações da madeira sólida e ao aumento da consciência ambiental, aliados às rígidas normas de proteção florestal, os produtos reconstituídos de madeira vêm ganhando o mercado. Eles são fabricados por meio da colagem de lâminas, tábuas, sarrafos, partículas ou fibras, sendo estes elementos unidos por ligações adesivas, o que permite a utilização integral da madeira e, conseqüentemente, a conservação das matas nativas [2].

Os produtos de madeira reconstituída são os maiores utilizadores de adesivos, consumindo, aproximadamente, 65% em volume de todas as resinas utilizadas no mundo. Os adesivos termoendurecedores são os mais utilizados nas indústrias de painéis de madeira, sendo a ureia-formaldeído (UF), melamina-formaldeído (MF), fenol-formaldeído (FF) e resorcinol formaldeído (RF) os mais empregados. Os adesivos de FF são os mais amplamente utilizados, devido, principalmente, à sua alta resistência à umidade. No entanto, os painéis colados utilizados em ambientes fechados normalmente emitem formaldeído e compostos orgânicos voláteis, tornando-se uma das principais causas de degradação da qualidade do ar interior, o que pode afetar negativamente o conforto humano, a saúde e a produtividade. Além dos problemas relacionados à saúde, os adesivos sintéticos produzidos a partir de recursos não renováveis, como petróleo e gás natural, vêm causando preocupação, já que, com a diminuição dos recursos e a instabilidade dos preços dos combustíveis fósseis, há uma grande incerteza sobre o futuro dessa matéria-prima [3], [4] e [5].

Vários esforços têm sido feitos visando à utilização de matérias-primas renováveis na produção de adesivos que tenham características semelhantes à dos adesivos convencionais (fenol-formaldeído, ureia-formaldeído, etc.). O objetivo é substituí-los total ou parcialmente por materiais como taninos [6], lignina [7, 8] ou alcatrão [9], glioxal [10], hexamina [11], álcool furfurílico [12] e poliuretano [13], dentre outros.

Os taninos apresentam grande potencial como matéria-prima alternativa na produção de adesivos. Sua vasta utilização nas mais diversificadas aplicações está associada ao fato de este ser um material natural que pode ser extraído por meio de técnicas sustentáveis e por remoção não destrutiva da casca da árvore [14, 15].

Os adesivos de taninos condensados são exemplos de adesivos livres de formaldeído, oriundos de recursos renováveis e apresentam reatividade semelhante à das moléculas fenólicas, podendo ser submetidos a algumas das reações típicas de fenol, tais como reação de policondensação com formaldeído, e também com outros aldeídos muito menos tóxicos e voláteis, sob condições ligeiramente ácidas ou alcalinas [16].

O álcool furfurílico pode ser um substituto potencial do formaldeído na função de agente ligante das madeiras reconstituídas, já que seu preço pode cair substancialmente em um futuro próximo, pelo fato de ele ser obtido a partir dos produtos secundários da produção de bioetanol [17].

Adesivos oriundos de taninos e álcool furfurílico são pouco descritos na literatura. Daí a importância de se conhecer a influência das propriedades físico-químicas, como viscosidade, teor de substâncias sólidas, pH e tempo de gel, já que elas influenciam a qualidade da colagem.

O setor de adesivos pode aprimorar o desenvolvimento de seus produtos por meio da quimiometria, definida pela Sociedade Internacional de Quimiometria (ICS) como a disciplina da química que utiliza métodos

matemáticos, estatísticos e outros, empregando uma lógica formal para planejar ou selecionar procedimentos e experimentos em condições ótimas. Pode, ainda, promover o máximo de informação química relevante para análise de dados químicos de natureza multivariada, o que pode permitir-lhes maior economia com reagentes e custos das análises, tempo de trabalho e energia [18].

Diante do exposto, buscou-se desenvolver um estudo sistemático sobre as propriedades físico-químicas de adesivos taninos-álcool furfurílico, utilizando a quimiometria como ferramenta para avaliar a influência dos fatores e suas interações nestas propriedades, bem como realizar caracterizações físico-químicas e testes de linha de cola.

2 Material e métodos

2.1 Síntese dos adesivos taninos-álcool furfurílico

Os adesivos foram preparados de acordo com metodologia adaptada descrita por Trosa e Pizzi [19].

A rota de síntese foi conduzida sob refluxo, em um banho de óleo e agitação magnética. Em um balão de duas bocas, misturaram-se 65 g de tanino (TANAC) com 100 mL de água destilada e deixou-se sob agitação até 70 °C. Após atingir esta temperatura, o pH foi ajustado para 2,38, com a adição de H₂SO₄ 98%. A temperatura foi, então, aumentada para 80 °C e, em seguida, foi adicionado, lentamente, álcool furfurílico (Sigma Aldrich), em diferentes quantidades, em relação à massa seca de taninos. Deixou-se a mistura reagir por diferentes tempos, a 80 °C. Após este processo, 35 mL de água foram adicionados e uma solução de hidróxido de sódio 50% (m/v) foi utilizada para ajuste do pH (1 a 12), enquanto ocorria o resfriamento a até 40 °C. O adesivo pode, então, ser armazenado.

2.1 Determinação do intervalo do pH na formação de gel

A polimerização é fortemente influenciada pelo pH do adesivo, por isso a determinação do intervalo deste parâmetro faz-se necessário.

Para tal estudo, uma formulação do adesivo foi preparada utilizando-se 65 g de taninos, 31% de álcool furfurílico (em relação à massa seca dos taninos) e 30 minutos de reação, sendo o pH final da resina ajustado de 1 a 12, utilizando-se soluções de H₂SO₄ 98% ou NaOH 50% e procedendo conforme o item 2.4.2 (Tempo de gel).

2.2 Planejamento experimental

O software Chemoface versão 1.6 foi utilizado para o delineamento do planejamento experimental e a estimativa estatística dos parâmetros.

Os níveis escolhidos de mínimo (-1) e máximo (+1), para as variáveis estudadas, foram estabelecidos de acordo com as condições rotineiras de síntese, dentro do domínio experimental, bem como os estudos da literatura [12], [19]. Os fatores e os níveis experimentais para o planejamento fatorial são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Fatores e níveis experimentais para o planejamento 2³

Fatores	Mínimo (-1)	Máximo (+1)
Álcool furfurílico (%) – X1	12	50
Tempo de reação (min) – X2	20	40
pH final – X3	8	11

As respostas analisadas estão relacionadas às propriedades físico-químicas dos adesivos, teor de sólidos, tempo de gel e viscosidade, empregando-se o teste T (distribuição de Student), através do valor p (<0,05), sendo os testes

conduzidos a 95% de confiança. As sínteses foram realizadas de modo aleatório para evitar erros sistemáticos.

2.3 Propriedades físico-químicas

2.3.1 Teor de sólido

O teor de substâncias sólidas foi determinado de acordo com a norma ASTM-D 1582 60 [20], utilizando-se 1 g de cada adesivo. O material foi seco em estufa, à temperatura de 103 ± 3 °C, por 3 horas, resfriado em dessecador e pesado. O teor de sólidos (TS) foi calculado de acordo com a Equação 1.

$$TS (\%) = (\text{massa inicial} / \text{massa final}) \times 100 \quad (1)$$

2.3.2 Tempo de gel

O tempo de gel, ou tempo de cura ou de polimerização, foi obtido em triplicata. Foram utilizados 5 g de cada adesivo, pesados em tubos de ensaio de 15 x 2 cm e colocados em banho de glicerina, a 130 °C.

Utilizando-se um bastão de vidro, agitou-se manualmente o líquido com movimentos verticais, até o aumento da resistência do adesivo ao atingir a “fase de gel”. O tempo de gel para cada formulação foi iniciado a partir da imersão do tubo no banho de glicerina e finalizado com o endurecimento do adesivo, que impede o movimento do bastão.

2.3.3 Viscosidade

A viscosidade foi determinada utilizando-se o método do copo graduado Cup-Method ou Ford (Universal), seguindo as normas da American Society for Testing and Materials ASTM D-1200 [21]. As análises foram realizadas em triplicata.

Para o cálculo da viscosidade em Centi Poise (cP) foi utilizada a Equação 2, em que o tempo (s) se refere ao tempo de escoamento do adesivo, dado em segundos.

$$\text{Viscosidade (cP)} = -18,80 + 6,33 \times \text{tempo (s)} \quad (2)$$

2.4 Desempenho da colagem

2.4.1 Cisalhamento da linha de cola

Foram produzidas juntas coladas de *Pinus* spp. com dimensões de, aproximadamente, 25 x 8 cm de largura e gramatura de 250 g m⁻², que permaneceram climatizadas, a 20 °C e 65±5 °C de umidade, sendo os testes conduzidos de acordo com a Norma ASTM D-2339 98 [22].

Os adesivos foram aplicados, com o auxílio de uma espátula, sobre as juntas coladas, que foram sobrepostas e prensadas utilizando-se pressão máxima de 10 kgf cm⁻² e temperatura de 170 °C, durante 8 minutos.

De cada junta, retiraram-se 4 corpos de prova com largura de 25 mm e distância entre os sulcos de 28 mm. A tensão de ruptura de resistência ao cisalhamento seco foi obtida dividindo-se a força máxima de ruptura (MPa) pela área solicitada (cm²).

2.4.2. Falha na madeira

Após os ensaios de cisalhamento da linha de cola a seco, testes de falha na madeira dos corpos de prova foram obtidos de acordo com as orientações da norma ASTM D3110 [23]. A média dos valores foi considerada como ponto representativo.

2.5 Caracterizações dos adesivos

Para a análise de infravermelho e termogravimétrica foi utilizada a formulação do adesivo contendo 31% de AF, 30 minutos de reação e pH final 9,5 (ponto central).

2.5.1 Análise elementar (CHNS-O)

Para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras, utilizou-se um equipamento Flash EA série 1112. O teor de oxigênio foi obtido por diferença. Para esta análise, foi utilizado o método de combustão, para converter os elementos da amostra em gases simples, como CO₂, H₂O e NO_x, sendo a amostra oxidada em atmosfera de oxigênio puro.

As amostras dos taninos e dos adesivos contendo 12%, 31% e 50% de álcool furfurílico, com tempo de síntese de 40 minutos e pH final de 11, foram preparadas utilizando-se, aproximadamente, 3 mg de cada.

2.5.2. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Foram analisadas amostras de taninos, álcool furfurílico e a formulação do adesivo citada, por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As amostras foram analisadas a partir de pastilhas de KBr em equipamento IR-Affinity, Shimadzu, utilizando-se faixa espectral entre 4.000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, 16 scans e resolução de 4 cm⁻¹.

2.5.3 Análise termogravimétrica (TGA e DTA)

A estabilidade térmica dos taninos, álcool furfurílico e do adesivo não curado foi monitorada por meio da variação da perda de massa em função da temperatura em um analisador termomecânico Shimadzu-DTG-60AH. Os experimentos foram realizados com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e com a

faixa de temperatura compreendida entre 25 °C e 900 °C, sob atmosfera de nitrogênio e fluxo de 50 mL min⁻¹.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Determinação do intervalo do pH para a formação de gel

O pH é um parâmetro importante quando se leva em consideração o tempo de reação para colagem, pois um aumento no pH ocasiona melhoria na reação de polimerização durante a cura de adesivos tânicos.

O aumento do pH da solução tânica com uma solução de hidróxido de sódio na hora da utilização do adesivo pode evitar o endurecimento acelerado da resina. Assim, a fim de promover o aumento da vida útil do adesivo, pode-se produzir adesivos em pH ácido ou neutro e, posteriormente, fazer o ajuste para pHs mais alcalinos, o que constitui uma vantagem.

O pH da mistura entre tanino e água apresenta caráter ácido (4,4), bem como o do álcool furfurílico, que tem pH próximo de 5.

Na Tabela 2 apresenta-se a variação do tempo de gel quando o pH é aumentado de 1 até 12.

Nos pHs iniciais de 1 e 2, o tempo de gel foi curto. Tondi e colaboradores [24] sugerem que, em condições ácidas, ocorre a policondensação do álcool furfurílico (Figura 1), ocasionando um endurecimento rápido da resina.

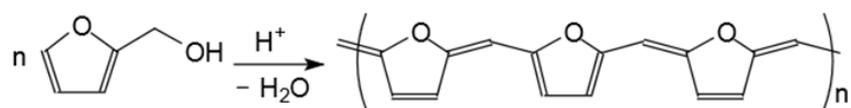


Figura 1 Reação de policondensação do álcool furfurílico em meio ácido

No entanto, não é observada a formação de gel da resina em pH 3 a 7. Este mesmo comportamento foi observado por Abdullah e Pizzi [12], estudando a reação de taninos de mimosa com 50% e 100% de álcool furfurílico.

Tabela 2 Influência do pH (1-12) no tempo de gel dos adesivos

pH	Tempo de gel (s)
1	103
2	200
3	-
4	-
5	-
6	-
7	-
8	532
9	536
10	500
11	453
12	447

Em pH de 8 a 12, o tempo de gel diminui quando o meio se torna mais alcalino. Segundo Nicollin et al. [25], dois tipos de flavonoides são formados em maiores quantidades, sendo substituídos, na posição 6 ou 8, por grupos furfurílicos (Figura 2). Assim, em meio alcalino, a autocondensação de álcool furfurílico é abrandada ou, até mesmo, não ocorre e, então, é forçada a ligação com os taninos, fazendo com que o tempo de gel desta mistura diminua com o aumento do pH.

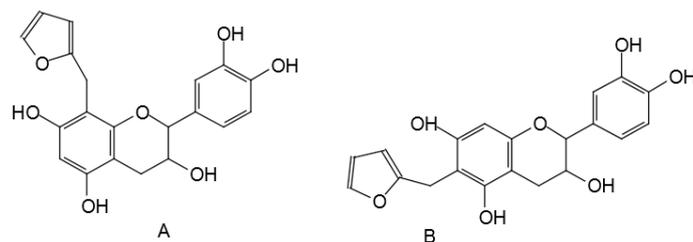


Figura 2 Substituição do álcool furfurílico nos sítios 6 (A) e 8 (B) de um flavonoide de tanino

3.2 Delineamento experimental

Para a construção do modelo matemático, utilizou-se um planejamento fatorial completo 2^3 , com ponto central, constituído de 11 ensaios, para observar o comportamento dos fatores, bem como suas interações. Os valores médios das respostas (Y) obtidas para teor de sólidos, tempo de gel e viscosidade, bem como os testes de resistência ao cisalhamento a seco e falhas na madeira, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 Planejamento fatorial completo 2³, contendo os resultados das propriedades físico-químicas e dos testes mecânicos

Adesivo	AF (%) (X1)	Tempo de reação (min) (X2)	pH final (X3)	Teor de sólido (%)	Tempo de gel (s)	Viscosi- dade (cP)	Resistência ao cisalhamento (MPa)	Falha na madeira (%)
1	12	20	8	37,18	720	77,30	0,40	85
2	12	20	11	37,65	662	72,30	0,38	80
3	12	40	8	37,78	642	98,50	0,35	90
4	12	40	11	37,19	571	83,00	0,32	100
5	50	20	8	42,89	501	163,70	-	-
6	50	20	11	41,59	426	158,16	-	-
7	50	40	8	42,11	532	179,60	-	-
8	50	40	11	42,19	453	173,52	-	-
9	31	30	9,5	39,58	549	139,57	0,21	100
10	31	30	9,5	40,14	542	138,45	0,22	100
11	31	30	9,5	40,72	552	135,92	0,21	100

O efeito das variáveis quantidade percentual de álcool furfurílico (X_1), tempo de reação em minutos (X_2) e pH final do adesivo (X_3), bem como suas interações, é apresentado nos diagramas de Pareto.

A metodologia da superfície de resposta foi empregada com o objetivo de modelar e analisar os efeitos de interação das variáveis envolvidas no processo de colagem, avaliados por meio das propriedades físico-químicas. Para ajuste dos dados experimentais às respostas, foram considerados os coeficientes b significativos, avaliados por meio dos modelos linear e de interação, dos valores da falta de ajuste e dos coeficientes de correlação R^2 e R^2_{ajustado} , mais próximos a 1.

3.3 Propriedades físico-químicas

3.3.1 Teor de sólidos

O alto teor de sólidos contribui para a qualidade da linha de cola, melhorando a adesão entre a madeira e o adesivo.

O diagrama de Pareto (Figura 3) fornece uma visualização clara dos efeitos de cada fator e suas interações, e indica que a única variável que tem efeito significativo no teor de sólidos é a quantidade de álcool furfurílico.

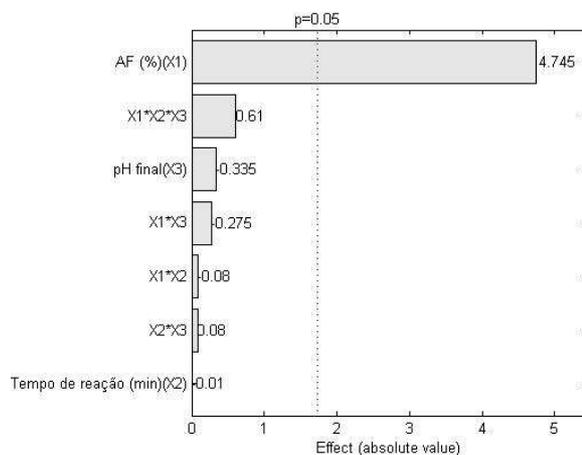


Figura 3 Diagrama de Pareto para o teor de sólidos

Na Tabela 4 são apresentados os coeficientes estatísticos e os testes de significância para a influência do teor de sólidos e mostra que p foi significativo apenas para a variável X_1 (AF%), corroborando os resultados da Figura 2.

Tabela 4 Coeficientes estatísticos e testes de significância das variáveis obtidas para o teor de sólidos

Termos	Coef. b	Erro	t	p
b0 (X=1)	37,1158	1,4603	25,4171	0,0015
AF	0,1249	0,0106	11,7721	0,0071
Tempo de reação	$5,0000 \times 10^{-4}$	0,0202	-0,0248	0,9825
pH final	-0,1117	0,1344	-0,8311	0,4933
Falta de ajuste				0,3417
R^2	0,9570			
$R^2_{ajustado}$	0,9618			

Com os resultados apresentados na Tabela 3 observa-se, claramente, que quanto maior a quantidade de álcool furfurílico na composição, maior o teor de sólidos do adesivo. Assim, quando se aumentou a quantidade de álcool furfurílico de 12% para 50% (variando-se tempo e pH), obtiveram-se, como resposta, teores de sólidos médios de 37,45 e 42,19, respectivamente.

A superfície de resposta segue o modelo linear (coeficientes apresentados da Tabela 4) e é mostrada na Figura 6A. Observa-se que o valor do teor de sólidos se modifica apenas se o valor de AF for alterado, mesmo se aumentar o tempo de reação ou pH, chegando-se à conclusão de que, entre as três variáveis estudadas, apenas o teor de AF tem influência no valor do teor de sólidos, conforme foi apresentado no Diagrama de Pareto (Figura 2) e na Tabela 4.

Trosa e Pizzi [19], trabalhando com adesivos de taninos e álcool furfurílico, demonstraram um valor de teor de sólidos de 29%, utilizando uma quantidade de 14% deste álcool.

O teor de sólidos indica a porcentagem de sítios reativos com o agente ligante e, geralmente, um valor mais alto desta propriedade acarreta numa linha de cola mais resistente. Assim, os resultados descritos pelos experimentos 5 a 11 estão em consonância com a literatura, visto que, segundo Goulart et al. [3] e Carneiro et al. [26], é possível trabalhar com teores de sólidos para adesivos à base de taninos entre 40% a 55%.

3.3.2 Tempo de gel

O tempo de gel é um parâmetro fundamental, já que mostra o tempo de polimerização do adesivo e pode ocasionar economia de energia, diminuindo o tempo de prensagem.

O diagrama de Pareto (Figura 4) mostra que o tempo de gel é influenciado pela quantidade de álcool furfurílico, pH final e tempo de reação,

e, em segunda ordem, pela interação do álcool furfurílico com o tempo de reação.

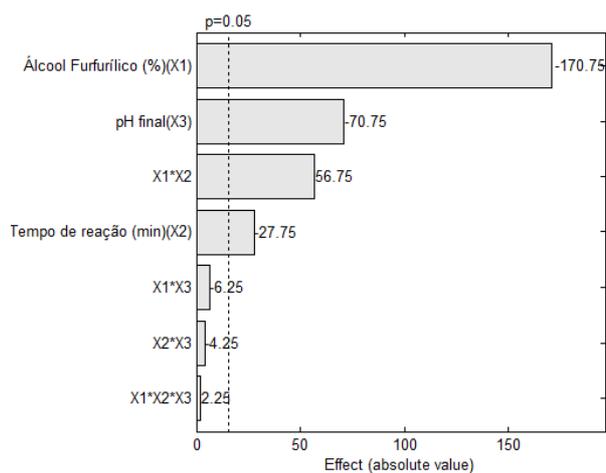


Figura 4 Diagrama de Pareto para o tempo de gel

Na Tabela 5 mostram-se os coeficientes estatísticos e os testes de significância desenvolvidos com a ajuda do Chemoface, sendo que, de todos os modelos testados, o linear foi o de melhor ajuste.

Tabela 5 Coeficientes estatísticos e testes de significância para o tempo de gel

Termos	Coef. b	Erro	t	p
b0 (X=1)	964,0536	13,1459	73,3351	$1,8589 \times 10^{-4}$
AF	-4,4934	0,0955	-47,0568	$4,5129 \times 10^{-4}$
Tempo de reação	-1,3875	0,1814	-7,6476	0,0167
pH final	-23,5833	1,2095	-19,4979	0,0026
Falta de ajuste				0,0183
R^2	0,9071			
$R^2_{ajustado}$	0,9993			

Observa-se, na Tabela 3, um longo tempo de gel para os adesivos 1 a 4, em que havia uma menor quantidade de álcool furfurílico (12%) e menores tempos de gel para os adesivos 5 a 8, em que a quantidade de álcool furfurílico era maior (50%). O mesmo comportamento foi observado por Abdullah e Pizzi [12], ao utilizarem taninos de mimosa. Estes autores obtiveram um tempo de gel de 260 segundos para 100% de álcool furfurílico em pH 11 e 500 segundos quando a quantidade do álcool foi reduzida a 50%, com este mesmo pH. Tal resultado é condizente com o gráfico de Pareto (Figura 3), que mostra que o AF tem efeito negativo sobre a resposta.

O pH final do adesivo e o tempo de reação também apresentam efeito negativo sobre a resposta. Assim, é possível constatar, por meio da Tabela 3 e do diagrama de Pareto (Figura 3), que o aumento do pH de 8 para 11 e do tempo de reação de 20 para 40 ocasiona uma redução do tempo de gel.

O efeito negativo do tempo de reação sobre a resposta pode ser explicado pelo maior tempo em meio reacional do álcool furfurílico, fazendo com que tenha a tendência de sofrer reações muito exotérmicas de policondensação em pH baixo, gerando álcool polifurfurílico, que pode ter resultado em uma maior reatividade e, conseqüentemente, em menores tempos de gel [25].

No entanto, a interação entre a quantidade de álcool furfurílico e o tempo de reação ($X1*X2$) tem efeito positivo sobre a resposta.

As superfícies de respostas construídas são mostradas nas Figuras 6B-D, em que é possível observar que o tempo de gel aumenta (6B) com valores menores de tempo de reação e menores valores de AF; (6C) com menores valores de pH final e com o menores teores de AF e (6D) com a redução do valor do pH final e com menores tempos de reação, corroborando os resultados apresentados nas Tabelas 3 e 5 e pelo Diagrama de Pareto (Figura 4).

3.3.3 Viscosidade

A viscosidade é um dos principais requisitos para a boa qualidade da colagem, sendo responsável pela umectação e a penetração do adesivo na madeira.

O diagrama de Pareto (Figura 5) expõe que todos os fatores individuais foram significativos, sendo a quantidade de álcool furfurílico, o tempo de reação e o pH final, nesta ordem, os causadores de maiores efeitos sobre a viscosidade.

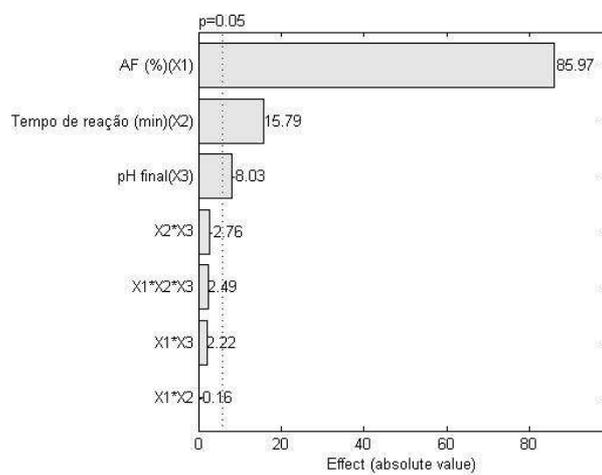


Figura 5 Diagrama de Pareto para viscosidade

Na Tabela 6 expõem-se os coeficientes estatísticos e os testes de significância encontrados para o modelo linear (modelo de melhor ajuste).

Tabela 6 Coeficientes estatísticos e testes de significância das variáveis obtidas para viscosidade

Termos	Coef. B	Erro	t	p
b0 (X=1)	60,7026	4,4901	12,6726	0,0062
AF	2,2624	0,03848	65,0216	$2,3645 \times 10^{-16}$
Tempo de reação	0,7895	0,0661	11,9424	0,0069
pH final	-2,6767	0,4407	-6,0733	0,0261
Falta de ajuste				0,0465
R^2	0,9765			
$R^2_{ajustado}$	0,9996			

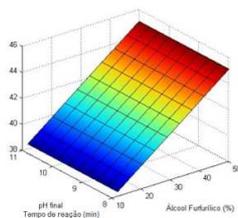
É possível observar, na Tabela 3, que os adesivos com maiores quantidades de álcool furfurílico (50%) apresentam valores maiores de viscosidade. Quando se relaciona o tempo de reação, é possível verificar que, quando se passa de 20 para 40 minutos, há um aumento da viscosidade. Por outro lado, com a análise do pH verifica-se efeito negativo, pois o aumento de 8 para 11 acarreta em adesivos menos viscosos.

Os baixos valores de viscosidade podem ser justificados pela literatura [27], que aponta que a viscosidade de uma solução de taninos depende do teor de sólidos. Assim, com um teor de sólidos de até 40%, o aumento da viscosidade é pequeno; no entanto, acima deste valor há um aumento significativo.

Um valor mais baixo de viscosidade facilitaria a pulverização da resina, porém, viscosidades acima de 1.500 mPas (1.500 cP) dificultam sua aplicabilidade durante a fabricação de chapas de aglomerado [27].

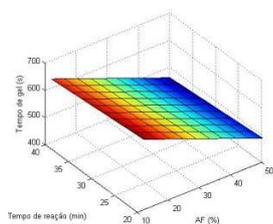
As superfícies de respostas para viscosidade (Figura 6 E-G) mostram que a viscosidade aumenta em (6E), com maior valor do tempo de reação e maior teor de AF; em (6F) com maior teor de AF e menores valores de pH final e, por fim, em (6G) com menores valores do pH final e maior tempo de reação, corroborando os dados apresentados na Tabela 6 e na Figura 5.

Teor de sólidos

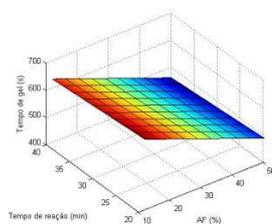


(A)

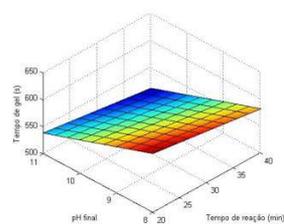
Tempo de gel



(B)

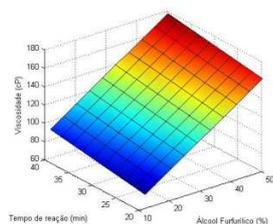


(C)

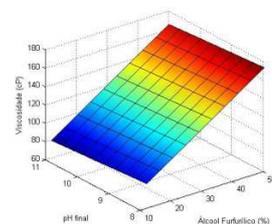


(D)

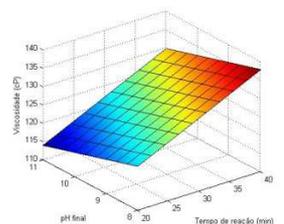
Viscosidade



(E)



(F)



(G)

Figura 6 Superfícies de respostas para teor de sólidos, tempo de gel e viscosidade, em função da quantidade de álcool furfurílico x tempo de reação (A, B, E); álcool furfurílico x pH final (C,F) e pH final x tempo de reação (D,G)

3.4 Desempenho da colagem

3.4.1 Cisalhamento da linha de cola

Com os dados apresentados na Tabela 3 é possível observar que os ensaios 5 a 8 não atingiram os valores mínimos de resistência ao cisalhamento. No entanto, os demais apresentaram, de forma geral, um aumento da resistência para menores quantidades de álcool furfurílico (12%) e menores valores de pH (8).

Abdullah e Pizzi [12] utilizaram adesivos de taninos e álcool furfurílico para a fabricação de aglomerados de dimensões $350 \times 300 \times 14 \text{ mm}^3$, preparados com uma mistura de partículas de madeira de faia (*Fagus sylvatica*) e abetos da Noruega (*Picea abies*), pressão máxima de 28 kg cm^{-2} , 190-195 °C de temperatura e 7,5 minutos. Estes autores observaram que o aumento da percentagem de álcool furfurílico ou do pH resultou numa diminuição do valor máximo do módulo de elasticidade (MOE) e no desempenho da ligação.

Assim, torna-se uma vantagem, já que adesivos preparados com menores quantidades de AF e hidróxido de sódio podem gerar economia de reagentes e de energia, já que se pode reduzir o tempo de reação sem alteração da qualidade da colagem.

3.4.2 Falha na madeira

De acordo com a norma europeia EN 314-2 (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION) [28], valores de resistência ao cisalhamento da linha de cola entre $0,20 \leq f_v < 0,42$ devem apresentar falha na madeira maior ou igual a 80%. Assim, os adesivos de 1 a 4 (Tabela 3) e o ponto central (9, 10 e 11) atendem às exigências mínimas desta norma.

3.5 Caracterizações físico-químicas

3.5.1 Análise elementar

A comparação da análise elementar dos taninos (T) e dos adesivos (Tabela 7) permite identificar mudanças decorridas nas proporções de C, H, N, S e O (obtido por diferença) dos materiais.

Tabela 7 Análise de CHNS-O dos taninos (T) e dos adesivos (TAF) com diferentes teores de álcool furfurílico (AF)

Amostra	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Taninos	0,88	49,22	4,85	0,036	45,01
TAF com 12% de AF	0,83	39,46	4,01	0,427	55,27
TAF com 31% de AF	0,76	42,40	4,20	0,372	52,27
TAF com 50% de AF	0,73	45,27	4,20	0,339	49,46

Verifica-se que as porcentagens de carbono encontradas nos adesivos são menores que a dos taninos, enquanto, para o oxigênio, os teores são maiores nas resinas. É possível notar também que quanto maior a porcentagem de álcool furfurílico (12%, 31% e 50%) presente nos adesivos, maior a quantidade de carbono e menor de oxigênio.

Tal fato pode ser devido à perda das hidroxilas dos taninos durante a condensação com o álcool furfurílico e a consequente liberação de água. Podem-se citar também a autocondensação do álcool furfurílico e a formação de monômeros, dímeros e trímeros, característicos dos taninos de acácia (mimososa), com álcool furfurílico, como exemplificado na Figura 7 [29].

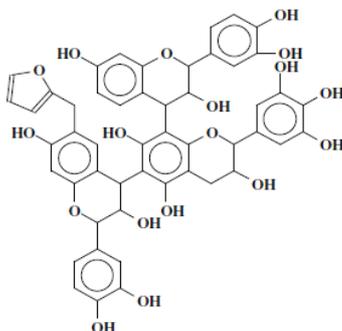


Figura 7 Flavonoides de taninos de acácia com álcool furfurílico

3.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Na Figura 8 mostram-se os espectros de infravermelho da solução de taninos (T), do álcool furfurílico (AF) e do adesivo (TAF) formado e ajudam a compreender a polimerização da resina furfurílica.

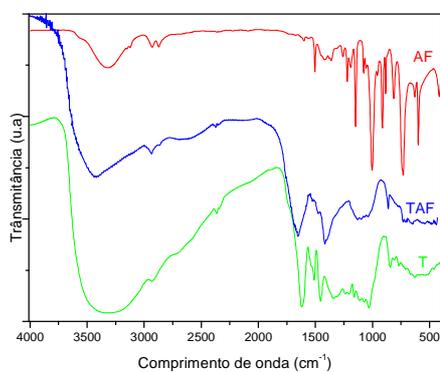


Figura 8 Espectro de infravermelho da solução de tanino (T), álcool furfurílico (AF) e do adesivo (TAF)

A formação do adesivos a partir da condensação dos taninos com o álcool furfurílico pode ser observada por bandas características tanto de um quanto de outro componente no espectro da resina furfurílica.

De acordo com a Figura 8, todos os espectros (T, AF e TAF) apresentam uma banda na região compreendida entre 3.500 e 3.000, referentes às vibrações do grupo OH. Essa banda é mais larga nos espectros do tanino e do adesivo, devido às estruturas mais ricas em hidroxilas presentes nos anéis aromáticos.

Enquanto no espectro dos taninos observa-se uma banda fraca em, aproximadamente, 2.900 cm^{-1} , referente à deformação axial da ligação C-H metilênica, no adesivo essa banda apresenta-se um pouco mais intensa em função dos grupos H-C-H formados com a ligação do álcool furfurílico aos anéis fenólicos dos taninos.

As bandas no espectro do tanino localizadas em 1.616 e 1.452 cm^{-1} indicam a deformação axial da ligação C=C do anel aromático e, em 1.332 cm^{-1} , é atribuída à deformação axial da ligação C-O-C. Em 1.025 cm^{-1} há estiramento da ligação -C-OH e, em $1.830 - 750\text{ cm}^{-1}$, as deformações angulares -CH fora do plano unidas por anéis orto-orto [30], [31].

No espectro do AF, a banda em 3.319 cm^{-1} é referente ao estiramento do grupamento OH; em 2.924 cm^{-1} , à ligação CH₂ do carbono saturado e as bandas em 1.504 , 1.147 , 1.001 e 731 cm^{-1} são atribuídas ao anel furano [32], [33].

Pode-se observar, ainda, que, no espectro do adesivo, as bandas em aproximadamente 1.660 e 1.400 cm^{-1} são alargadas devido à deformação axial da ligação C=C do anel aromático e o aparecimento de uma nova banda em 842 cm^{-1} atribuída ao anel aromático parassubstituído e 1, 2, 3 e 4 tetrassubstituído, confirmando a formação do adesivo por meio da condensação com a molécula do álcool furfurílico [34].

Carneiro et al. (2001) [35] afirmam que as posições C6 e/ou C8 livres das unidades flavonoides formam os sítios reativos do tanino, como mostrado na Figura 2.

3.5.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para determinar a estabilidade térmica dos adesivos, bem como as degradações ocorridas. Na Figura 9 (e Tabela 8) mostram-se as curvas TGA e DTA do tanino, do álcool furfurílico e do adesivo não curado.

Tabela 8 Dados das análises termogravimétricas do tanino, do álcool furfurílico (AF) e do adesivo

	Temp. (°C)	MR (%)	Temp. (°C)	MR (%)	Temp. (°C)	MR (%)
Tanino	80-180	90	200-450	50	450-530	0
AF	100-130	0	---	----	----	----
Adesivo	25-70	68	220-520	60	780-850	37

MR = massa residual

Na Figura 9A mostra-se uma pequena perda de massa (10%) em, aproximadamente, 70 °C (Tabela 8), o que, normalmente, ocorre em temperaturas inferiores a 100 °C, devido ao grande número de grupos polares na estrutura dos taninos, que levam à retenção de água. Assim, sua evaporação causaria a perda de massa observada. Além da água, pode-se citar também a decomposição parcial de açúcares contaminantes, já que estas moléculas estão em associação com carboidratos, como glicose, sucrose e outros, e também a presença de aminoácidos em menores quantidades. A segunda perda de massa ocorre entre 200 e 450 °C e a terceira, mais acentuada, entre 450 e 530 °C, devido à decomposição dos anéis aromáticos desta macromolécula que, segundo Ramires e Frollini [30], acontece a partir de a 485 °C.

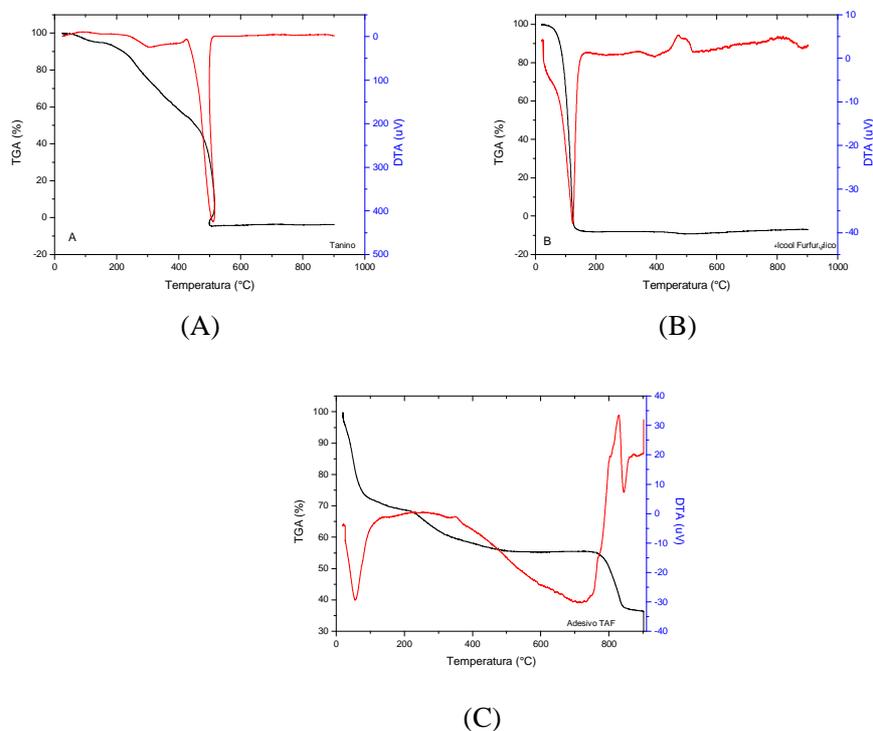


Figura 9 Análise termogravimétrica. A) tanino; B) álcool furfurílico e C) adesivo

Para o álcool furfurílico (Figura 9B) observa-se uma perda de massa bastante acentuada entre 100 e 130 °C, sem massa residual.

Na Figura 9C (adesivo) observam-se três etapas de perda de massa, sendo a primeira em temperaturas inferiores a 100 °C, podendo estar relacionada à etapa de condensação do pré-polímero para a formação do adesivo, que é acompanhada pela liberação de água e a segunda, em temperaturas maiores que 200 °C relativas à degradação dos taninos que começam em, aproximadamente, 230 °C e a decomposição dos anéis aromáticos próximo a 485 °C [29]. A terceira ocorre em temperaturas próximas a 800 °C. Segundo Trick; Saliba [35], na faixa de 560 a 900 °C, a maior quantidade de produto formado é o

hidrogênio, resultante da separação dos átomos dos núcleos benzênicos. Além disso, tem-se a formação, em pequenas quantidades, de monóxido de carbono, água e dióxido de carbono.

A modificação no comportamento das curvas de TGA/DTA sugere a natureza diferente dos materiais, podendo ser um indício da formação do adesivo TAF.

4. Conclusão

A utilização da quimiometria na análise das propriedades físico-químicas mostrou que, em um nível de confiança de 95%, o modelo de melhor ajuste para todos os parâmetros físico-químicos foi o linear, sendo o teor de sólidos sido influenciado somente pela quantidade de álcool furfurílico, o tempo de gel influenciado pela quantidade de álcool furfurílico, pH final e tempo de reação e, em segunda ordem, pela interação do álcool furfurílico com tempo de reação. Por fim, a viscosidade, influenciada pelos fatores individuais, mas não pela interação entre eles.

Ao estudar a influência do pH na formação de gel dos adesivos observa-se que, nos pHs 1 e 2 e 8-12, há a formação de gel, no entanto, em pH de 3 a 7, ela não ocorre.

As caracterizações físico-químicas de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e análise termogravimétrica sugerem que o adesivo foi formado e atende às normas dos testes de cisalhamento da linha de cola e falha na madeira. Assim, adesivos TAF podem ser uma alternativa promissora aos sintéticos.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Motta JP, Da Silva Oliveira JT, Paes JB, Alves RC, Vidaurre GB. Evaluation of the shear strength of bonded joints of teak wood (*Tectona grandis*). *Sci For* 2014; 42 (104): 615-21.
- [2] Marra AA. *Technology of Wood bonding: principles in practice*. New York: V. N. Reinhold; 1992, 453p.
- [3] Goulart SL, Mori FA, Ribeiro AO, Couto AM, Arantes MDC, Mendes LM. Análises químicas e densidade básica da madeira de raiz, fuste e galho de barbatimão [(*Stryphnodendron adstringens*) Coville] de bioma cerrado. *Cerne* 2012; 18 (1): 59-66.
- [4] Norbäck D. An update on sick building syndrome. *Curr Opin Allergy Clin Immunol* 2009; 9(1): 55-9.
- [5] Pizzi, A. Wood products and green chemistry- Review Paper. *Ann For Sci* 2015; 1,19.
- [6] Cui,J, Lu X, Zhou X, Chrusciel L, Deng Y, Zhou H, Zhu S, Brosse N. Enhancement of mechanical strength of particleboard using environmentally friendly pine (*Pinus pinaster* L.) tannin adhesives with cellulose nanofibers. *Ann For Sci* 2015; 72 (1): 27-32.
- [7] Mansouri HR, Navarrete P, Pizzi A, Tapin-Lingua S, Benjelloun-Mlayah B, Pasch H, Rigolet S. Synthetic-resin-free wood panel adhesives from mixed low molecular mass lignin and tannin. *Eur. J. Wood Prod* 2011; 69: 221–29.

- [8] Moubarik A, Grimi N, Boussetta N, Pizzi A. Isolation, and Characterization of lignin from Moroccan sugar cane bagasse: Production of lignin-phenol-formaldehyde wood adhesive. *Ind Crop Prod* 2013; 45: 296-302.
- [9] Santos CB, Pimenta AS, Vital BR, Barbosa LC. A. Efeito da variação do pH e da temperatura de síntese no desempenho de adesivos à base de creosoto vegetal desmetilado-formaldeído. *Rev. Árvore* [online] 2003; 27(4): 551-59.
- [10] Ammar M, Khiari R, Belgacem MN, Elaloui E. Thermal characterization and comparisons of lignin-formaldehyde and lignin-glyoxal adhesives. *Mediterr J Chem* 2014; 2(6): 731-37.
- [11] Moubarik A, Pizzi A, Allal A, Charrier F, Khoukh A, Charrier B. Cornstarch-mimosa-tannin-urea-formaldehyde resins as adhesives in the particleboard production. *Starch-Stärke*, 2010; 62: 131-38.
- [12] Abdullah UHB, Pizzi A. Tannin-furfuryl alcohol wood panel adhesives without formaldehyde. *Eur. J. Wood Prod* 2013; 71(1): 131–32.
- [13] Aung MM, Yaakob Z, Kamarudin S, Abdullah LC. Synthesis and characterization of *Jatropha* (*Jatropha curcas L.*) oil-based polyurethane wood adhesive. *Ind Crop Prod* 2014; 60: 177-85.
- [14] Mori CLS, Passos NA, Oliveira JE, Mattoso LHC, Mori FA, Carvalho AG, Fonseca AS, Tonoli GHD. Electrospinning of zein/tannin bio-nanofibers. *Ind Crop Prod* 2014; 52: 298-304.

- [15] Cardona F, Ku H, Chouzenoux L. Effect of tannin on flexural properties of phenol formaldehyde glycerol reinforced composites: preliminary results. *J Reinf Plast Comp* 2011; 29: 3543-53.
- [16] Szczurek A, De Yuso AM, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Tannin-based monoliths from emulsion-templating. *Mater Design* 2015; 79, 115-26.
- [17] Esteves B, Nunes L, Pereira H. Properties of furfurylated Wood. *Eur. J. Wood Prod* 2011; 69(4): 521-25.
- [18] International Chemometrics Society (ICS). Acesso em: 25 de maio de 2015.
- [19] Trosa A, Pizzi A. Industrial hardboard and other panels binder from tannin / furfuryl alcohol in absence of formaldehyde. *Holz Roh Werkst* 1998; 56 : 213–14.
- [20] American Society for Testing and Materials – ASTM D 1582-60: Annual book of standards. Denver: ASTM 1994.
- [21] American Society for Testing and Materials – ASTM. D1200: Test method for Viscosity by Ford Viscosity - adhesives. Philadelphia: ASTM 1994.
- [22] 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. Philadelphia:ASTM 2000.

[23] American Society For Testing And Materials – ASTM D3110, Annual book of ASTM standards: adhesives: Philadelphia: ASTM 1994.

[24] Tondi G, Pizzi A, Olives R. Natural tannin-based rigid foams as insulation for doors and wall panels. *Maderas, Cienc. tecnol* 2008; 10 (3): 219-27.

[25] Nicollin A, Li X, Girods P, Pizzi A, Rogaume Y. Fast pressing composite using tannin-furfuryl alcohol resin and vegetal fibers reinforcement. *J Renew Mater* 2013, 1(4): 311-316,.

[26] Carneiro ADCO, Vital BR, Frederico PGU, dos Santos RC, de Sousa Júnior WP. Effect of the acid hydrolyses of *eucalyptus grandis w. Hill ex maiden* tannins in the properties of the tannic adhesives. *Rev. Árvore* 2009; 33(4): 733-739.

[27] Gonçalves FG, Lelis RCC. Propriedades de duas resinas sintéticas após adição de tanino modificado. *Floresta Ambient* 2009; 16 (2): 1-7.

[28] European Committee for Standardization – CEN. EN 314-2: plywood - bonding quality - part 2 - requirements. Geneva: CEN; 1993.

[29] Abdullah UH, Pizzi A, Rode K, Delmotte L, Zhou X, Mansouri HR. Mimosa tannin resins for impregnated paper overlays. *Eur J Wood Wood Prod* 2013; 71(2): 153-62.

[30] Ramires EC, Frollini E. Tannin–phenolic resins: Synthesis, characterization, and application as matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers. *Composites: Part B* 2012; 43: 2851–60.

- [31] Özacar M, Sengil IA. Effect of tannins on phosphate removal using alum. *Turkish J Eng Env Sci* 2003; 27: 227-36.
- [32] González R, Rieumont J, Figueroa J.M, Siller J, González H.. Kinetics of furfuryl alcohol polymerization by iodine in methylene chloride. *Eur Polym J* 2002; 38: 281-86.
- [33] Ünver H, Öktem Z. Controlled cationic polymerization of furfuryl alcohol. *Eur Polym J* 2013; 49(5): 1023-30.
- [34] Silverstein RM, Bassler GC, Morrill TC. Spectrometric identification of organic compounds. Wiley, Chichester, 1991.
- [35] Carneiro ACO, Vital BR, Pimenta AS, Mori FA. Reatividade dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos. *Cerne* 2001; 7 (1): 1-9.
- [36] Trick KA, Saliba TE. Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite. *Carbon* 1995; 33 (11) :1509-15.

ARTIGO 2**USO DA QUIMIOMETRIA PARA ANÁLISE DO COMPORTAMENTO
DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE ADESIVOS À BASE DE
TANINOS**

Mohana Zorkot Carvalho^{a*}, Janaína Alves Carvalho^a, Karina A. dos Santos Cruz^a, Maria Lucia Bianchi^a, Fabio Akira Mori^b

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brazil.

^b Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brazil.

Corresponding author. Tel: +55 35 3829 1888, fax: +55 35 3829 1812

E-mail addresses: mohanazorkot@yahoo.com.br (M.Z. Carvalho); janaquimica2006@hotmail.com (J.A. Carvalho); karina2539@hotmail.com (K.A. dos S. Cruz); bianchi@dqi.ufla.br (M.L.Bianchi); mori@dcf.ufla.br (F.A. Mori).

Artigo a ser submetido: Floram (Floresta e Ambiente)

Resumo

Na tentativa de reduzir a quantidade de fenol, um derivado de combustíveis fósseis e das resinas de fenol-formaldeído, e substituí-lo por taninos, um material natural extraído principalmente de cascas, propôs-se sintetizar adesivos taninos-formaldeído-paraformaldeído, utilizando-se formulações preditas por meio de um planejamento fatorial completo. A avaliação do efeito das variáveis (percentagens de taninos, formaldeído e paraformaldeído e pH inicial) e suas interações nas respostas (Y), teor de sólidos, viscosidade, tempo de gel e pH final, que influenciam a qualidade da colagem, mostrou que pode contribuir para que indústrias de adesivos aprimorem sua produção, já que permitiu obter o máximo de informações sobre o sistema. Caracterizações físico-químicas comprovaram a formação desses adesivos.

Palavras-chave: cola, formaldeído, estudo multivariado

1 Introdução

O fenol é um composto derivado do petróleo e está sujeito à variação de preço da matéria de origem fóssil. Além disso, a necessidade de reduzir o uso de matéria-prima não renovável tem incentivado a utilização de materiais alternativos. Assim, ao longo das últimas décadas, as questões ambientais e de sustentabilidade tornaram-se os principais motores de pesquisa para a produção de produtos mais ecológicos (Özbay & Ayırmis, 2015).

Segundo Cardona et al. (2011) e Shibata et al. (2010), os taninos vêm sendo utilizados na tentativa de diminuir a quantidade das resinas de fenol-formaldeído utilizadas na preparação de painéis de madeira. A preferência pela utilização dos taninos se deve à sua funcionalidade fenólica natural, sua disponibilidade no mercado, seu baixo custo e, sobretudo, à valorização de subprodutos, já que está presente, principalmente nas cascas, um resíduo sólido proveniente das indústrias moveleiras e papelerias, dentre outras.

Adesivos taninos-formaldeído podem formar um polímero de estrutura rígida em condições levemente alcalinas, atingindo velocidade de reação de 10 a 50 vezes superior à da reação do fenol com o formaldeído, necessitando de baixas concentrações de formaldeído para cura e podendo resultar em linhas de cola resistentes a intempéries (Pizzi, 2003, 1994).

As indústrias de adesivos podem alavancar sua produção utilizando a quimiometria, já que ela permite reduzir gastos na execução de experimentos, contando com um número mínimo de ensaios destinados a obter as condições ótimas e provendo o máximo de informação relevante para análise dos dados.

Assim, este trabalho foi realizado com o objetivo de realizar a síntese e o estudo do teor de sólidos, do tempo de gel, da viscosidade e do pH de adesivos de madeira a partir de taninos, formaldeído e paraformaldeído, não só visando diminuir a quantidade de fenol, como também apresentar a quimiometria como

ferramenta útil de trabalho, a fim de compreender a influência de cada variável e suas interações nestas respostas.

2 Material e métodos

2.1 Preparação dos adesivos

Os adesivos foram produzidos utilizando-se taninos (TANAC), formaldeído (Proquímios) com teor de 36%-38% e endurecedor paraformaldeído FM-60-M.

A síntese foi realizada misturando-se variadas quantidades de taninos (pó) em água destilada à temperatura ambiente, os quais foram hidratados por 12 horas *overnight*, sendo esta solução tânica ajustada a diferentes valores de pH com uma solução de hidróxido de sódio 50% (m/v). Em seguida, adicionaram-se lentamente diferentes quantidades de formaldeído e paraformaldeído (em relação à massa seca de taninos), permanecendo a agitação com o auxílio de um bastão de vidro até a completa homogeneização. Posteriormente, foram realizadas as análises dos parâmetros físico-químicos.

2.2 Planejamento experimental

O software Chemoface versão 1.6 foi utilizado para o delineamento do planejamento experimental, a estatística dos parâmetros e a adequação aos modelos de superfícies de respostas.

Os níveis escolhidos de mínimo (-1) e máximo (+1), para as variáveis estudadas, foram estabelecidos de acordo com as condições rotineiras de síntese e dentro do domínio experimental. Os fatores e os níveis experimentais para o planejamento fatorial são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 Fatores e níveis experimentais para o planejamento 2^4

Fatores	Símbolo	(-1)	(+1)
Tanino (%)	X1	40	60
pH inicial	X2	4,4 (natural)	7,0
Formaldeído (%)	X3	3	10
Paraformaldeído (%)	X4	3	10

As respostas obtidas em um nível de confiança de 95% estão relacionadas às propriedades físico-químicas dos adesivos, que são teor de sólidos, tempo de gel, viscosidade e pH.

2.3 Parâmetros físico-químicos

2.3.1 Teor de sólidos

O teor de substâncias sólidas foi determinado utilizando-se 1 g de adesivo seco em estufa, à temperatura de 103 ± 3 °C, por 3 horas e, posteriormente, deixado em dessecador para resfriar (ASTM-D 1582 60 (1994)).

O teor de sólidos (TS) foi calculado de acordo com a Equação 1.

$$TS (\%) = (massa\ inicial / massa\ final) \times 100 \quad (1)$$

2.3.2 Tempo de gel

O tempo de gel, ou tempo de cura, foi obtido em duplicata, utilizando-se 5 g de adesivo que foram colocados em tubos de ensaio de 15 x 2 cm de diâmetro. O tubo foi mergulhado em um banho de glicerina a 130 °C.

Utilizou-se um bastão de vidro para agitar manualmente o líquido com movimentos verticais, até o aumento da resistência do adesivo ao atingir a “fase de gel”. O tempo de gel, ou polimerização, para cada formulação foi iniciado a

partir da imersão do tubo no banho de glicerina e finalizado com o endurecimento do adesivo, que impede o movimento do bastão.

2.3.3 Viscosidade

A viscosidade foi determinada utilizando-se o método do copo graduado Cup-Method ou Ford (Universal), seguindo as normas da American Society for Testing and Materials ASTM D-1200 (ASTM, 1994). As análises foram feitas em triplicata.

Para o cálculo da viscosidade em Centi Poise (cP) foi utilizada a Equação 2, em que o tempo (s) se refere ao tempo de escoamento do adesivo, dado em segundos.

$$\text{Viscosidade (cP)} = -18,80 + 6,33 \times \text{tempo (s)} \quad (2)$$

2.3.4 pH final

O pH dos adesivos foi determinado utilizando-se um pHmetro digital Gehaka modelo PG 1800. O eletrodo foi mergulhado diretamente dentro do béquer e deixado em contato por 2 minutos com os adesivos à temperatura ambiente. Foram feitas duas medidas para cada adesivo, sendo a média o ponto representativo.

2.4 Caracterização físico-química

Para as análises foi utilizada uma formulação do adesivo contendo 50% (m/v) de uma solução de taninos, 6,5% de formaldeído, 6,5% de paraformaldeído e pH inicial de 7 (ponto médio).

3.1.1 Análise elementar

Para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras, utilizou-se um equipamento Flash EA série 1112; o teor de oxigênio foi obtido por diferença. Para esta análise, foi utilizado o método de combustão para converter os elementos da amostra em gases simples, como CO₂, H₂O e NO_x, sendo a amostra oxidada em atmosfera de oxigênio puro.

As amostras do tanino e dos adesivos contendo 3%, 6,5% e 10% de paraformaldeído, 50% de taninos e pH inicial de 7, foram preparadas utilizando-se, aproximadamente, 3 mg de cada.

3.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Foram analisadas amostras de taninos, paraformaldeído e a formulação do adesivo citada. As amostras foram analisadas utilizando pastilhas de KBr em equipamento IR-Affinity, Shimadzu, utilizando-se faixa espectral entre 4.000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, 16 scans e resolução de 4 cm⁻¹.

3.1.3 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica dos taninos, do paraformaldeído e do adesivo não curado (formulação citada) foi monitorada por meio da variação da perda de massa em função da temperatura, em um analisador termomecânico Shimadzu-DTG-60AH. Os experimentos foram realizados com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e com a faixa de temperatura compreendida entre 25 °C e 900 °C, sob atmosfera de nitrogênio e fluxo de 50 mL min⁻¹.

3 Resultados e discussão

3.1 Planejamento experimental e parâmetros físico-químicos

As características físico-químicas dos adesivos influenciam diretamente a colagem. Assim, para aumentar a eficiência e diminuir os custos de produção, a quimiometria tem grande importância.

Para a construção do modelo matemático, utilizou-se um planejamento fatorial completo 2^4 , constituído de 19 ensaios, com o ponto central realizado em triplicata, a fim de validar o modelo por meio da estimativa da variância experimental. As sínteses foram feitas de modo aleatório, para evitar erros sistemáticos. A matriz do planejamento experimental é mostrada na Tabela 2, juntamente com os valores médios observados para as respostas (Y) teor de sólidos, tempo de gel, viscosidade e pH final.

A otimização por superfície de resposta foi utilizada no intuito de analisar os processos de colagem por meio da validação dos fatores individuais e combinados, estudados por meio das propriedades físico-químicas dos adesivos. Para ajuste dos dados experimentais às respostas, foram considerados os coeficientes b significativos e avaliados os modelos linear e de interação, por meio dos valores da falta de ajuste, R^2 e $R^2_{ajustado}$ mais próximos a um.

O gráfico de Pareto permite a visualização clara de cada fator individual e suas interações, levando em consideração um nível de confiança de 95%.

Tabela 2 Planejamento fatorial completo 2⁴, contendo as médias dos resultados das propriedades físico-químicas dos adesivos

Adesivo	Tanino (%) (X1)	pH inicial (X2)	Formaldeído (%) (X3)	Paraformaldeído (%) (X4)	Teor de sólido (%)	Tempo de gel (s)	Viscosidade (cP)	pH final
1	40 (-)	4,40 (-)	3 (-)	3 (-)	40,246	351	94,212	4,31
2	40 (-)	4,40 (-)	3 (-)	10 (+)	40,077	269	113,032	4,35
3	40 (-)	4,40 (-)	10 (+)	3 (-)	40,299	282	64,756	4,13
4	40 (-)	4,40 (-)	10 (+)	10 (+)	40,882	237	72,458	4,06
5	40 (-)	7,00 (+)	3 (-)	3 (-)	40,280	192	112,083	6,65
6	40 (-)	7,00 (+)	3 (-)	10 (+)	40,714	179	141,286	6,56
7	40 (-)	7,00 (+)	10 (+)	3 (-)	40,753	184	83,936	6,43
8	40 (-)	7,00 (+)	10 (+)	10 (+)	40,969	169	87,797	6,45
9	60 (+)	4,40 (-)	3 (-)	3 (-)	60,924	195	6077,000	4,40
10	60 (+)	4,40 (-)	3 (-)	10 (+)	60,681	152	7267,030	4,40
11	60 (+)	4,40 (-)	10 (+)	3 (-)	60,398	180	726,030	4,11
12	60(+)	4,40 (-)	10 (+)	10 (+)	60,636	141	854,740	4,16
13	60(+)	7,00 (+)	3 (-)	3 (-)	61,489	52	Endurecida	6,89
14	60(+)	7,00 (+)	3 (-)	10 (+)	60,912	31	Endurecida	6,87
15	60(+)	7,00 (+)	10 (+)	3 (-)	60,633	22	1316,830	6,32
16	60(+)	7,00 (+)	10 (+)	10 (+)	60,020	21	1451,870	6,02
17	50	5,70	6,5	6,5	50,392	86	816,760	5,07
18	50	5,70	6,5	6,5	50,858	109	698,600	5,075
19	50	5,70	6,5	6,5	50,516	95	711,260	5,07

3.1.1 Influência teor de sólidos

O teor de sólidos indica a quantidade de substâncias totais após a evaporação de água e voláteis. De maneira geral, valores altos desta propriedade indicam uma boa qualidade da colagem.

O diagrama de Pareto (Figura 1) mostra os efeitos de cada fator e suas interações sobre o teor de sólidos e indica que a única variável que influencia significativamente a resposta em estudo é a quantidade de taninos.

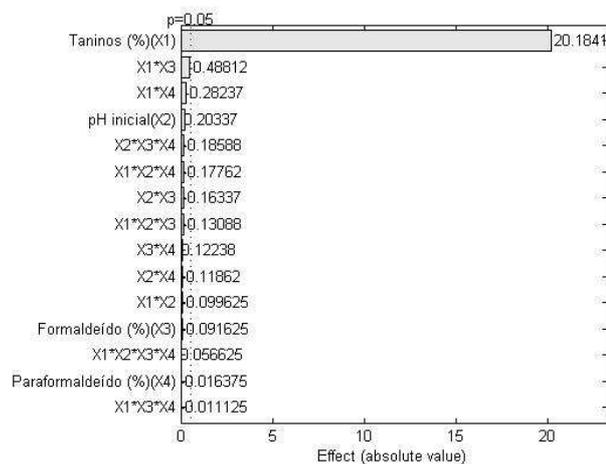


Figura 1 Diagrama de Pareto para o teor de sólidos

Na Tabela 3 mostram-se os coeficientes estatísticos e os testes de significância das variáveis obtidas para o teor de sólidos.

Tabela 3 Coeficientes estatísticos e testes de significância para teor de sólidos

Termos	Coeficiente b	Erro	t	p
b0 (X=1)	-0,1912	0,4350	-0,4396	0,7032
X1	1,0092	0,0060	167,2609	3,5743x10 ⁻⁵
X2	0,0782	0,0464	1,6853	0,2340
X3	-0,0131	0,0172	-0,7593	0,5270
X4	-0,0023	0,0172	-0,1357	0,9045
Falta de ajuste				0,3024
R ²	0,9988			
R ² _{ajustado}	0,9999			

X1 (% de taninos); X2 (pH inicial); X3 (% formaldeído) e X4 (% de paraformaldeído)

Pode-se observar que p foi maior que 0,05 para todas as variáveis, exceto para X1 (% de taninos), também mostrado pelo diagrama de Pareto (Figura 1). O termo b₀, no entanto, não foi significativo.

O modelo é descrito pela configuração linear, ou seja, o teor de sólidos aumenta apenas quando é modificada a quantidade de taninos, como mostrado pela superfície de resposta (Figura 5A). Assim, por meio da Tabela 2 observa-se que, quando se utilizaram quantidades de taninos iguais a 40%, 50% e 60%, obtiveram-se, como resposta, teores de sólidos próximos a estes valores. Este fato também foi descrito na literatura, como se segue.

O teor de sólidos encontrados por Almeida et al. (2010) foi de 55,45%, em adesivos comerciais de acácia-negra, utilizando-se uma proporção de 1:1 de uma solução tânica e variando-se as quantidades de paraformaldeído em 8%, 10% e 12%.

Fernandes et al. (2003) encontraram valor médio do teor de sólidos de 51,2%. Para a síntese do adesivo foram utilizados 50% de uma solução de taninos e, como catalisador, uma solução de formaldeído a 37%, na proporção de 12% sobre o teor de sólidos contidos na solução do extrato tânico.

Mori et al.(1999), trabalhando com adesivos de ácacia-negra comercial em uma proporção de uma solução de taninos de 1:1 e utilizando 4% de paraformaldeído ou 6% de formaldeído (37%), obtiveram teor de 54,2%.

Teodoro & Lelis (2005) obtiveram teor de sólidos de 46,06%, quando utilizaram uma resina composta por uma solução de taninos de acácia-negra a 45% e 20% de formaldeído sobre o teor de sólidos.

Goulart et al. (2012) e Carneiro et al. (2009) afirmam que é possível trabalhar com teores de sólidos para adesivos à base de taninos entre 40% a 55%. Dessa forma, os adesivos 1 a 8 e o ponto central (17 a 19) da Tabela 2 constituem as melhores formulações adesivas, ficando dentro da faixa proposta por estes autores.

3.1.2 Influência do tempo de gel

O tempo de gel é afetado pela temperatura e está relacionado ao tempo de trabalho antes da polimerização ou cura dos adesivos.

O diagrama de Pareto (Figura 2) mostra que o tempo de gel é influenciado pela quantidade de tanino, pH inicial e quantidade de paraformaldeído, não sendo a quantidade de formaldeído significativa.

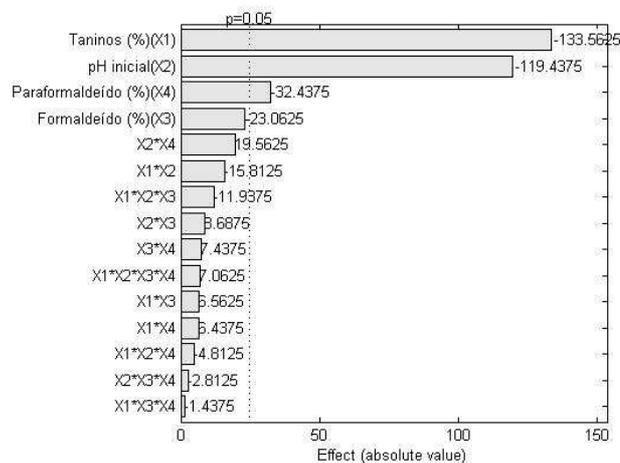


Figura 2 Diagrama de Pareto para o tempo de gel

O modelo de melhor ajuste das superfícies de resposta foi o linear, sendo os coeficientes estatísticos e os testes de significância mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 Coeficientes estatísticos e testes de significância para o tempo de gel

Termos	Coeficiente b	Erro	t	p
b_0 (X=1)	802,5752	20,8875	38,4237	$6,7665 \times 10^{-4}$
X ₁	-6,6781	0,2898	-23,0474	0,0019
X ₂	-45,9375	2,2289	-20,6100	0,0023
X ₃	-3,2946	0,8279	-3,9796	0,0577
X ₄	-4,6339	0,8279	-5,5974	0,0305
Falta de ajuste				0,0033
R ²	0,8751			
R ² _{ajustado}	0,9743			

X1 (% de taninos); X2 (pH inicial); X3 (% formaldeído) e X4 (% de paraformaldeído)

Como visto na Tabela 4, apenas a quantidade de formaldeído não foi significativa, corroborando os resultados obtidos no gráfico de Pareto (Figura 2).

Observa-se, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, um longo tempo de gel, 351 segundos para o adesivo 1, em pH inicial natural e utilizando-se os menores níveis para as variáveis em estudos, ou seja, pouca quantidade de taninos e do endurecedor paraformaldeído. Já os menores tempos de gel foram 22 e 21 segundos para os adesivos 15 e 16, respectivamente, nos quais a quantidade de taninos e o pH são maiores. De acordo com Carvalho et al. (2014), os baixos valores de tempo de gel para os adesivos tânicos são decorrentes da alta reatividade do tanino com o paraformaldeído, o que torna a cura mais rápida, implicando numa diminuição da vida útil do adesivo.

Almeida et al. (2010), comparando adesivos de cascas e folhas de barbatimão com o adesivo comercial fenol formaldeído e de cascas de acácia-negra, utilizando para o último uma relação de 1:1 (m:v) para tanino:água e pH natural, obtiveram um tempo de gel de 95,7 segundos, sendo comparável aos adesivos preparados 17, 18 e 19 (ponto central), que apresentaram tempo de gel de 86 segundos, 109 segundos e 95 segundos, respectivamente, com média de 96,66 segundos.

Mori (1999), utilizando 4% de paraformaldeído com uma solução 50% de taninos, produziu um adesivo com tempo de gel de 130 segundos.

As superfícies de resposta para o tempo de gel (Figura 5 B-G) mostraram que o tempo de gel cresce com (B) valores menores de tanino e menores valores de pH inicial; (C) o menor teor de tanino e independe do teor de formaldeído, ou seja, para cada porcentagem de tanino o valor de tempo de gel é praticamente o mesmo; (D) o menor teor de tanino e o menor teor de paraformaldeído; (E) o menor valor do pH inicial e independe do teor de formaldeído; (F) o menor valor de pH inicial e o menor teor de paraformaldeído

e (G) independe do teor de formaldeído e aumenta com o menor teor de paraformaldeído.

3.1.3 Viscosidade

A viscosidade do adesivo é fundamental para uma boa qualidade da colagem, já que adesivos muito viscosos apresentam maiores dificuldades no espalhamento e adesivos pouco viscosos podem formar uma linha de cola “faminta” (Goulart et al., 2012).

O diagrama de Pareto (Figura 3) mostra que todos os fatores individuais influenciam a viscosidade, e todas as interações de segunda e terceira ordem também foram significativas, exceto para $X3*X4$ (% de formaldeído e paraformaldeído) e $X1*X3*X4$ (% taninos, formaldeído e paraformaldeído).

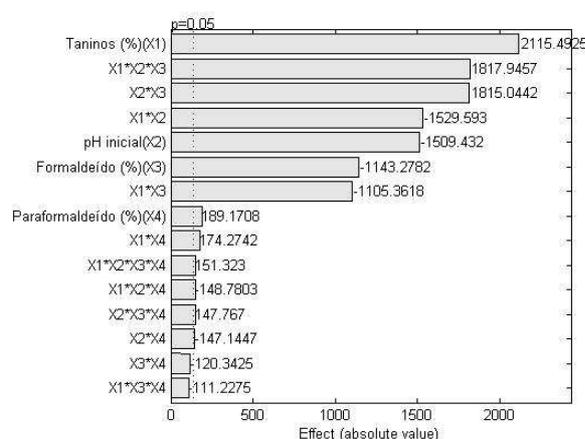


Figura 3 Diagrama de Pareto para viscosidade

O modelo mais ajustável foi o de interação, pelo fato de ele apresentar maior coeficiente de correlação e de correlação ajustado, também por levar em consideração a interação das variáveis envolvidas no processo. Na Tabela 5

expõem-se os coeficientes estatísticos e os testes de significância encontrados para este modelo.

Tabela 5 Coeficientes estatísticos e testes de significância das variáveis obtidas para viscosidade

Termos	Coeficiente	Erro	t	p
b0 (X=1)	-1,4511x10 ⁴	472,7240	-30,6968	0,0011
X1	527,5666	8,4466	62,4590	2,5624x10 ⁻⁴
X2	1,1696x10 ³	71,5577	16,3451	0,0037
X3	-478,7496	32,3292	-14,8086	0,0045
X4	26,6380	32,3292	0,8240	0,4966
X1*X2	-58,8305	1,2476	-47,1553	4,4941x10 ⁻⁴
X1*X3	-15,7909	0,4364	-34,0769	8,6004x10 ⁻⁴
X1*X4	2,4896	0,4364	5,3726	0,03229
X2*X3	199,4554	3,5645	55,9554	3,1923x10 ⁻⁴
X2*X4	-16,1698	3,5645	-4,5363	0,0453
X3*X4	-4,9119	1,3240	-3,7100	0,0656
Falta de ajuste				0,0024
R ²	0,8105			
R ² _{ajustado}	0,9999			

X1 (% de taninos); X2 (pH inicial); X3 (% formaldeído) e X4 (% de paraformaldeído)

Na Tabela 5 observa-se que, dos fatores individuais, a quantidade de taninos, pH inicial, formaldeído e, em menor grau, a quantidade de paraformadeído, nesta ordem, influenciam a resposta, corroborando o Diagrama de Pareto (Figura 3).

O adesivo 3 apresentou menor viscosidade 64,756 cP, devido à menor quantidade de taninos e em pH natural.

Não foi possível determinar a viscosidade dos adesivos 13 e 14, já que estes endureceram durante o processo de escoamento pelo copo Ford. Assim, consideraram-se como zero os valores das suas medidas. Segundo Fechtal &

Riedl, (1993), a elevada viscosidade dos adesivos tânicos é explicada pela reação entre os taninos com formaldeído que resultam em colas com características que não se adéquam às desejadas. As causas desses inconvenientes estão relacionadas, principalmente, à formação precoce de pontes metilênicas entre longos e rígidos polímeros de flavanoides que imobilizam a ligação do formaldeído com o tanino através de impedimentos estéricos. Em seguida, a reação torna-se ineficaz, já que as distâncias envolvidas na cadeia e a viscosidade impedem a formação de pontes metilênicas adicionais, causando poucas ligações cruzadas e, conseqüentemente, ligações fracas.

Os valores de viscosidade encontrados para o ponto central foram de 816,760; 698,600 e 711,260 cP, apresentando valor médio de 742,206, com teor de sólidos de, aproximadamente, 50% e utilizando 6,5% de formaldeído e 6,5% de paraformaldeído em um pH inicial de 5,7.

Almeida et al. (2010) encontraram valores de viscosidade de 673,3, 778,8 e 1.384,4 cP, quando as concentrações de paraformaldeído eram de 8%, 10% e 12%, respectivamente, concluindo que a viscosidade aumenta com o aumento da porcentagem de paraformaldeído.

A alta viscosidade apresentada pelos adesivos tânicos é devido, dentre outros fatores, ao maior teor de tanino em sua composição, o que foi observado nos experimentos e constatado por Carneiro et al. (2001). Estes autores verificaram que a utilização de tanino na produção de adesivos aumenta a viscosidade deles, observando valores elevados de viscosidade quando prepararam adesivos de tanino e formaldeído.

A literatura aponta que a viscosidade de uma solução de tanino depende do teor de sólidos. Assim, em um teor de sólidos de até 40%, o aumento da viscosidade é pequeno. No entanto, acima deste valor há um aumento significativo (Gonçalves & Lelis, 2009).

A pulverização da resina pode ser facilitada quando se têm viscosidades baixas; valores acima de 1.500 mPas (1.500 cP) dificultam a sua aplicabilidade durante a fabricação de chapas de aglomerado (Gonçalves & Lelis, 2009). Assim, a maioria os adesivos ficou dentro da faixa esperada, exceto o 9, o 10, o 13 e o 14.

Por meio da análise das superfícies de respostas para viscosidade (Figura 5 H-M) foi possível observar que a viscosidade aumenta em (H) com o maior teor de tanino e menores valores do pH inicial; em (I), com maior teor de tanino e menores quantidades de formaldeído; em (J), com maior teor de tanino e maior teor de paraformaldeído; em (K), com menor valor de pH e menor teor de formaldeído; em (L), com menor valor de pH e menor teor de paraformaldeído e em (M), com menor teor de formaldeído e maior teor de paraformaldeído.

3.1.4 Influência do pH

A influência do pH na solidificação da junta colada é muito significativa, já que valores elevados de álcalis ou ácidos diminuem a resistência da linha de cola em materiais celulósicos, como a madeira. No entanto, o pH do adesivo pode ser controlado (Kollmann, 1975).

É aconselhável o aumento do pH da solução tânica com uma solução de hidróxido de sódio (50%) na hora da utilização do adesivo, para se evitar o endurecimento descontrolado da resina. A vantagem está no fato de poder produzir adesivos em pH ácido ou neutro e, posteriormente, fazer o ajuste para pHs mais alcalinos, o que ocasionaria no aumento da sua vida de prateleira.

A análise do diagrama de Pareto (Figura 4), no teste conduzido com 95% de confiança, mostra que todas as variáveis e interações de segunda, terceira e quarta ordem foram significativas, sendo que, dentre os parâmetros individuais analisados, o pH inicial teve maior influência sobre a resposta.

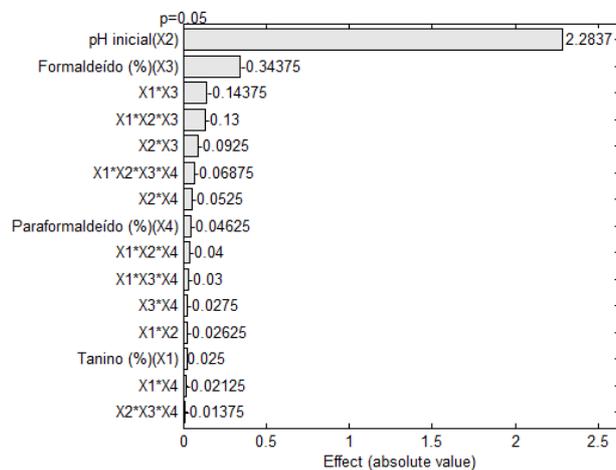


Figura 4 Diagrama de Pareto para influência do pH

O modelo de melhor ajuste foi o de interação, por levar em consideração a interação das variáveis envolvidas no processo. Na Tabela 6 mostram-se os coeficientes estatísticos, bem como os testes de significância para este modelo.

Tabela 6 Coeficientes estatísticos e testes de significância para as variáveis obtidas para a influência do pH

Termos	Coeficiente b	Erro	t	p
b0 (X=1)	-1,0642	0,0210	-50,5900	$3,9050 \times 10^{-4}$
X1	0,0223	$3,7585 \times 10^{-4}$	59,4017	$2,8328 \times 10^{-4}$
X2	1,0324	0,0032	324,2387	$9,5118 \times 10^{-6}$
X3	0,1188	0,0014	82,5872	$1,4658 \times 10^{-4}$
X4	0,0488	0,0014	33,8893	$8,6958 \times 10^{-4}$
X1*X2	-0,0010	$5,5514 \times 10^{-5}$	-18,1865	0,0030
X1*X3	-0,0021	$2,0620 \times 10^{-5}$	-99,5929	$1,0080 \times 10^{-4}$
X1*X4	$-3,0357 \times 10^{-4}$	$2,0620 \times 10^{-5}$	-14,7224	0,0046
X2*X3	-0,0102	$1,5861 \times 10^{-4}$	-64,0859	$2,4340 \times 10^{-4}$
X2*X4	-0,0058	$1,5861 \times 10^{-4}$	-36,3731	$7,5500 \times 10^{-4}$
X3*X4	-0,0011	$5,8913 \times 10^{-5}$	-19,0526	0,0027
Falta de ajuste				$1,4562 \times 10^{-4}$
R ²	0,9843			
R ² _{ajustado}	1,000			

X1 (% de taninos); X2 (pH inicial); X3 (% formaldeído) e X4 (% de paraformaldeído)

A partir dos resultados mostrados na Tabela 6 observa-se que todos os efeitos e as interações analisados foram significativos, pois os valores de p foram menores que 0,05.

Dessa forma, a variável individual que mais contribuiu significativamente foi o pH inicial da solução (tanino+água, pH 4,4). Tal valor foi observado por Mori, et al. (1999) e por Fernandes et al. (2003), evidenciando o caráter ácido do tanino. Esta variável confere um efeito positivo sobre a resposta.

Em segundo lugar, encontra-se a variável quantidade de formaldeído. Observa-se que uma maior quantidade leva a uma diminuição do pH final do adesivo, o que pode ser explicado devido ao pH de 3,5 do formaldeído e comprovado também pelo seu efeito negativo sobre a resposta.

As superfícies de resposta são mostradas na Figura 5 N-S e observa-se que o pH aumenta: (N) com o maior valor do pH inicial e independe teor de

tanino; (O) com maior teor de tanino e menor teor de formaldeído; (P) com maior teor de tanino e menor teor de paraformaldeído; (Q) com menor teor de formaldeído e maior valor de pH inicial; (R) com menor teor de paraformaldeído e maior pH inicial e (S) com menor teor de paraformaldeído e menor teor de formaldeído.

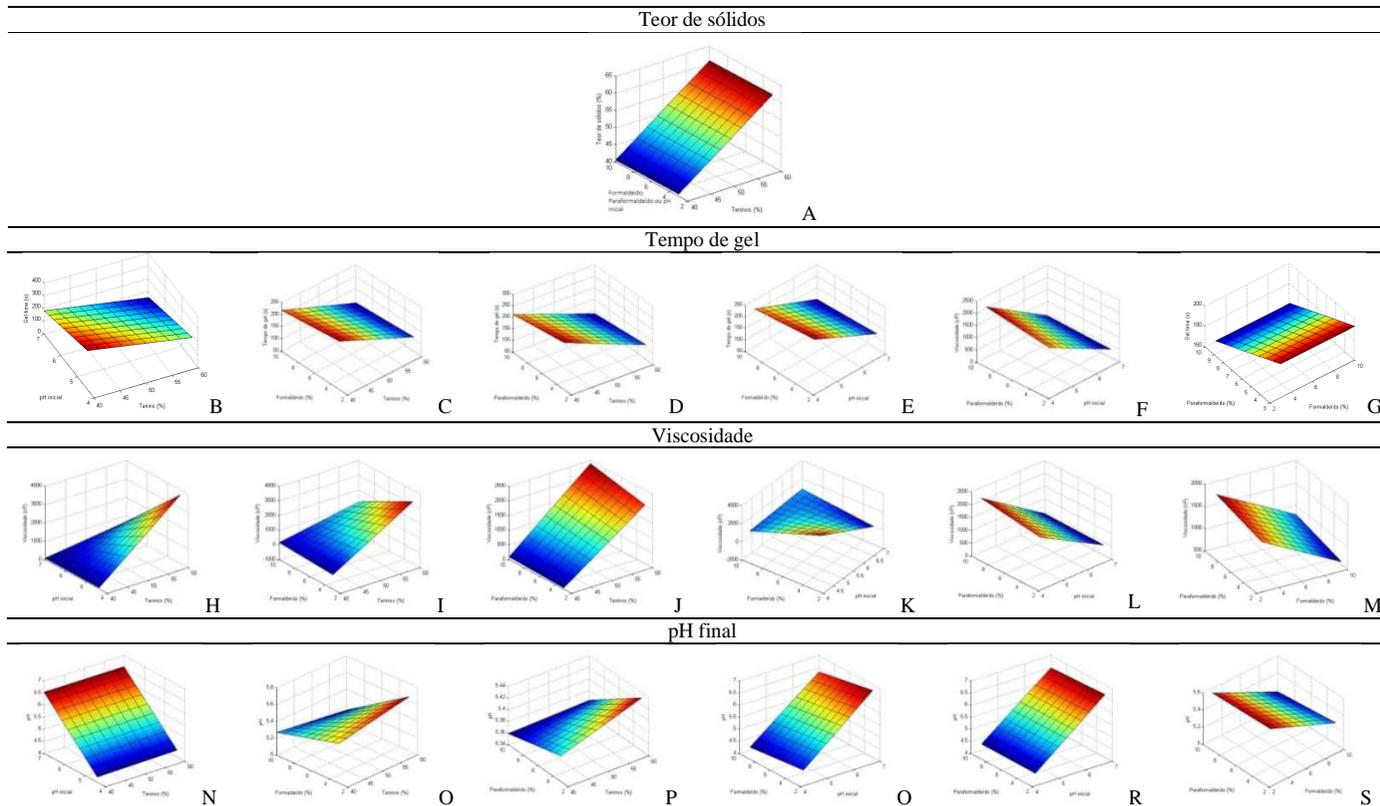


Figura 5 Superfícies de respostas para teor de sólido (A); tempo de gel (B-G), viscosidade (H-M) e pH final (N-S)

3.2 Caracterizações físico-químicas

3.2.1 Análise elementar

A comparação da análise elementar dos taninos (T) e dos adesivos com diferentes quantidades de paraformaldeído é mostrada na Tabela 7 e permite visualizar as alterações nas porcentagens de C, H, N, S e O nas amostras.

Tabela 7 Análise elementar para taninos (T) e adesivos (T-PF) com diferentes quantidades de paraformaldeído (P)

Amostra	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Tanino	0,88	49,22	4,85	0,036	45,01
T-PF com 3% de P	1,73	53,53	5,78	0,031	38,93
T-PF com 6,4% de P	1,73	56,39	5,46	0,039	36,38
T-PF com 10% de P	1,72	59,58	5,85	0,051	32,80

Na Tabela 7 observa-se que a quantidade de carbono aumenta com o aumento da quantidade de paraformaldeído. Isso ocorre também, de forma geral, com o hidrogênio e o contrário pode ser observado para as porcentagens de oxigênio, ou seja, há uma diminuição deste elemento à medida que é acrescentado paraformaldeído à composição adesívica,

Segundo Vieira et al. (2014), os extratos da acácia-negra são resorcinólicos (Figura 6), ou seja, têm apenas uma hidroxila ligada ao carbono 7 do anel A. Assim, as posições C6 e/ou C8 livres deste anel, nas unidades flavonoides, constituem os sítios reativos para com o formaldeído em função do seu forte caráter nucleofílico. O formaldeído pode reagir, então, com os átomos de carbono do anel A, formando grupos metilol que promovem a ligação entre as moléculas de taninos por meio da formação de grupos metilênicos, o que pode ter

contribuído para o aumento da quantidade de carbono e hidrogênio no material (Pizzi, 1994).

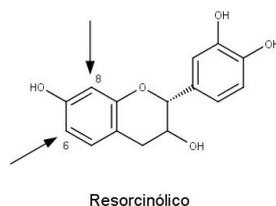


Figura 6 Unidade flavonoide de acácia-negra do tipo resorcinólico

3.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

O espectro de infravermelho dos taninos (T), do paraformaldeído (P) e do adesivo (T-FP) é mostrado na Figura 7.

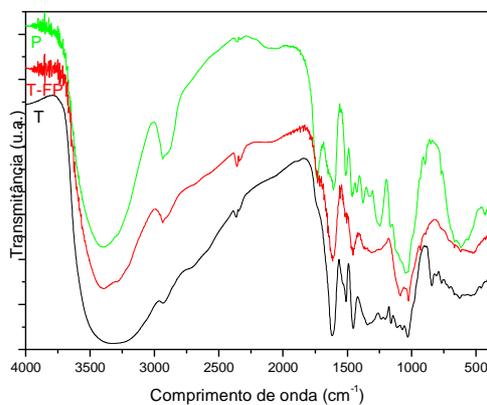


Figura 7 Espectro de FTIR para Taninos (T), paraformaldeído (P) e adesivo (T-FP)

As principais bandas presentes nos espectros estão relacionadas na Tabela 8.

Tabela 8 Principais bandas e atribuições às estruturas de T, P e T-FP

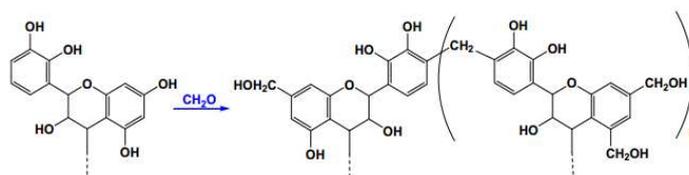
Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Indicação
3500-3000	Vibrações dos grupos OH
2900	Deformação axial da ligação C-H metilênica
1600-1585 e 1500-1400	Deformação axial da ligação C=C
1040	Estiramento da ligação -C-OH

De acordo com a Figura 7, todos os espectros (T, P e T-FP) apresentam uma banda na região compreendida entre 3.500 e 3.000, referente às vibrações do grupo OH. Essa banda é mais larga nos espectros do tanino, devido às estruturas mais ricas em hidroxilas presentes nos anéis aromáticos.

Outra banda que pode ser observada é em 2.900 cm⁻¹, referente à deformação axial da ligação C-H metilênica e indica que esta é a ligação predominante que une os anéis aromáticos dos taninos (Ping et al., 2012), podendo representar a formação da resina, conforme demonstrado na Figura 8.

As bandas localizadas em 1.610 cm⁻¹, nos espectros de T e T-FP, são correspondentes à deformação axial da ligação C=C do anel aromático e indicam elevado número de ligações interflavonoides (Kim & Kim, 2003)

Segundo Soto et al. (2005), a banda em 1.250 cm⁻¹ desaparece do espectro do paraformaldeído, conservando-se como um ombro em 1.280 cm⁻¹ no espectro do adesivo. Isso ocorre devido à reação das catequinas com o paraformaldeído.

**Figura 8** Reação dos taninos com formaldeído

3.2.2 Análise termogravimétrica

Na Figura 9 apresentam-se as curvas de TGA/DTA dos taninos, do paraformaldeído e do adesivo e são utilizadas como ferramenta para acompanhar as degradações térmicas do polímero sintetizado.

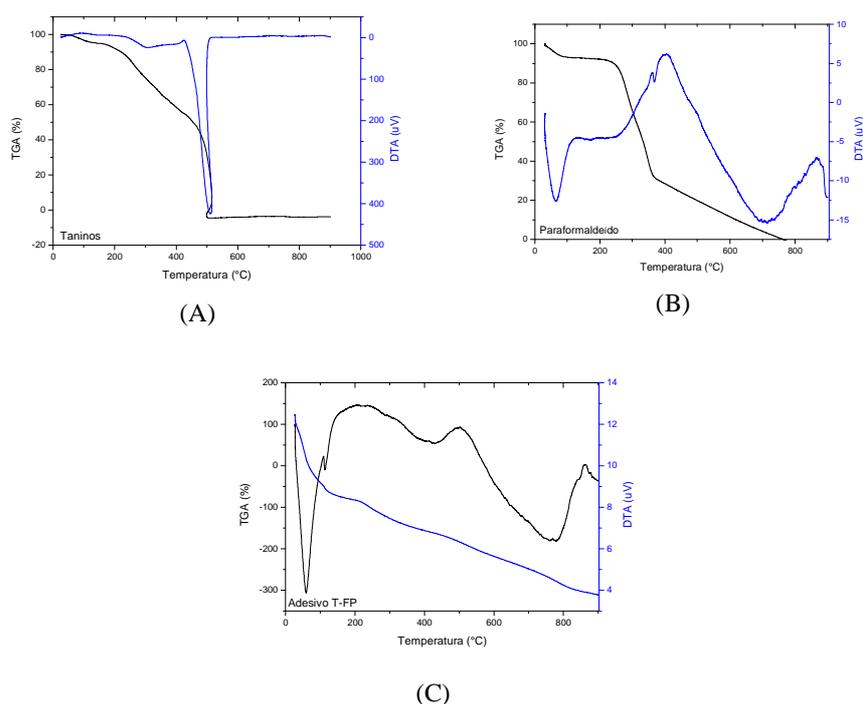


Figura 8 Curvas de TGA/DTA para (A) taninos; (B) paraformaldeído e (C) adesivo

Pode-se verificar, por meio da curva de TGA/DTA (C), que a polimerização dos taninos com o formaldeído e o paraformaldeído apresenta três perdas de massa, sendo a primeira numa faixa de temperatura compreendida entre de 25 °C a 100 °C, referente à perda de água; a segunda entre 200 °C a 450 °C, em que, de acordo com Ramires & Frollini (2012), há uma perda de massa dos taninos de acácia-negra e a terceira, próximo a 800 °C. As curvas mostram

diferentes eventos térmicos para os taninos (A), o paraformaldeído (B) e para o adesivo (C), o que sugere as diferentes naturezas dos materiais.

5 Conclusão

A quimiometria permitiu conhecer os fatores que influenciam as propriedades físico-químicas dos adesivos e testes conduzidos com 95% de confiança permitiram concluir que:

. o teor de sólidos segue o modelo linear e é influenciado somente pela quantidade de taninos; os adesivos com menores quantidades de taninos 1 a 8 (40%) e o ponto central (50%) constituem as melhores formulações adesivas;

. para o tempo de gel, o modelo de melhor ajuste foi o linear, sendo influenciado por todos os fatores individuais, com exceção do formaldeído e das interações entre os fatores.

A viscosidade também é influenciada por todos os fatores individuais e interações, exceto por $X_3 * X_4$ (% de formaldeído e paraformaldeído) e $X_1 * X_3 * X_4$ (% de taninos, formaldeído e paraformaldeído), sendo o modelo mais ajustável o de interação. Todos os adesivos ficaram dentro da faixa esperada para esta resposta, exceto alguns com maiores teores de taninos (ensaios 9, 10, 13 e 14).

Para o pH final, todas as variáveis e interações de segunda, terceira e quarta ordem foram significativas e, dentre os parâmetros individuais analisados, o pH inicial teve uma maior influencia. O modelo de melhor ajuste foi o de interação.

As caracterizações físico-químicas de análise elementar, infravermelho e análise termogravimétrica mostraram a diferença entre os materiais, sugerindo a formação do adesivo T-FP.

6 Referências Bibliográficas

Almeida NF, Mori FA, Goulart SL, Mendes LM. Estudo da reatividade de taninos de folhas e cascas de barbatimão *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville. *Scientia Forestalis* 2010, 38 (87): 401-408.

American Society for Testing and Materials – ASTM. D1200: Test method for Viscosity by Ford Viscosity - adhesives. Philadelphia: ASTM; 1994.

American Society for Testing and Materials – ASTM D 1582-60: Annual book of standards. Denver: ASTM 1994.

Cardona F, Ku H, Chouzenoux L. Effect of tannin on flexural properties of phenol formaldehyde glycerol reinforced composites: preliminary results. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2011, 29(24), 3543-3553.

Carneiro ACO, Vital BR, Pimenta AS, Mori FA. Reatividade dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos. *Cerne*, 2001, 7(1), 1-9.

Carneiro ACO, Vital BR, Frederico, PGU, dos Santos RC, de Sousa Júnior WP. Efeito da hidrólise ácida dos taninos de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden nas propriedades dos adesivos tânicos. *Revista Árvore* 2009, 33(4), 733-739.

Carvalho AG, Zanuncio AJV, Mendes RF, Mori FA, Silva MGD, Mendes LM. Tannin adhesives from *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville in the production of particleboard. *Revista Árvore* 2014, 38(1), 195-202.

Gonçalves FG, Lelis RCC. Propriedades de duas resinas sintéticas após adição de tanino modificado. *Floresta e Ambiente* 2009, 16(2): 1-7.

Fechtal M, Riedl B. Use of Eucalyptus and Acacia molissima bark extract - formaldehyde adhesives in particleboard manufacture. *Holzforschung* 1993, 47(4): 349-357.

Fernandes MM, Lelis RCC, Tostes A, Brito, EO, Lima AM. Avaliação da qualidade de chapas de partículas manufaturadas com resina tanino-formaldeído. *Revista Floresta e Ambiente* 2003,10 (2):100-104.

Goulart SL, Mori FA, Ribeiro AO, Couto AM, Arantes MDC, Mendes LM. Análises químicas e densidade básica da madeira de raiz, fuste e galho de barbatimão [(*Stryphnodendron adstringens*) Coville] de bioma cerrado. *Cerne* 2012, 18(1): 59-66.

Kim S, Kim HJ. Curing behavior and viscoelastic properties of pine and wattle tannin-based adhesives studied by dynamic mechanical thermal analysis and FT-IR-ATR spectroscopy. *Journal Adhesion Science and Technology* 2003, 17: 1369–1383.

Kollmann FFP, Kuenzi EW, Stamm, AJ. *Principles of woodscience and technology*. v.2. Berlin: Spring-Verlag, 1975.

Mori FA, Vital BR, Lucia RM, Valente OF, Pimenta AS. Utilização de resinas à base de taninos da cascas de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden na produção de painéis compensados. *Revista Árvore* 1999, 23 (4): 455-461.

Özbay G, Ayırmis N. Bonding performance of wood bonded with adhesive mixtures composed of phenol-formaldehyde and bio-oil. *Industrial Crops and Products*, 2015, 66: 68-72.

Ping L, Pizzi A, Guo ZD, Brosse N. Condensed tannins from grape pomace: characterization by FTIR and MALDI TOF and production of environment friendly wood adhesive. *Industrial Crops and Products* 2012, 40: 13-20.

Pizzi A. *Advanced wood adhesives technology*. New York: Marcel Dekker, 1994.

Pizzi A. Natural phenolic adhesive I: tannin. In: Pizzi A, Mittal KL. (Org.). *Handbook of adhesive technology*. 2nd ed. New York: M. Dekker, 2003.

Ramires EC, Frollini E. Tannin–phenolic resins: Synthesis, characterization, and application as matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers. *Composites: Part B*. 2012, 43: 2851–2860.

Shibata M, Teramoto N, Takada Y, Yoshihara S. Preparation and Properties of Biocomposites Composed of Glycerol-Based Epoxy Resins, Tannic Acid, and Wood Flour. *Journal of Applied Polymer Science* 2010, 118: 2998–3004.

Soto R, Freer J, Baeza J. Evidence of chemical reactions between di- and polyglycidyl ether resins and tannins isolated from *Pinus radiata* D. Don bark. *Bioresource technology* 2005 96(1): 95-101.

Teodoro AS, Lelis RCC. Colagem de madeira sólida com adesivo natural à base de tanino. *Revista Universidade Rural Série Ciências da Vida* 2005; 25(1): 55-59.

Vieira MC, Lelis, RCC, Rodrigues ND. Propriedades químicas de extratos tânicos da casca de pinus oocarpa e avaliação de seu emprego como adesivo. *Cerne* 2014, 20(1), 47-54.

ARTIGO 3**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS NATURAIS DE
TANINOS E HEXAMETILENOTETRAMINA UTILIZANDO COMO
FERRAMENTA A QUIMIOMETRIA**

Mohana Zorkot Carvalho^{a*}, Karina A. dos Santos Cruz^a, Maria Lucia Bianchi^a, Fabio Akira Mori^b, Rafael Farinassi Mendes^c

^a Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brazil.

^b Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brazil.

^c Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, 37200-000, Lavras, MG, Brazil.

Corresponding author. Tel: +55 35 3829 1888, fax: +55 35 3829 1812

E-mail addresses: mohanazorkot@yahoo.com.br (M.Z. Carvalho); karina2539@hotmail.com (K.A. dos S. Cruz); bianchi@dqi.ufla.br (M.L.Bianchi); mori@dcf.ufla.br (F.A. Mori); rafael.mendes@deg.ufla.br (R.F. Mendes).

Artigo a ser submetido em Wood Science and Technology

Resumo

Estudos de adesivos “ecológicos” para colagem de produtos reconstituídos de madeira têm sido amplamente realizados, com o propósito principal de resolver a questão do fenol-formaldeído, uma resina muito utilizada atualmente, mas que é tóxica e derivada do petróleo, o que não favorece a preservação do meio ambiente. Assim, formulações de adesivos utilizando taninos (em substituição ao fenol) e hexametilenotetramina ou hexamina (como substituto do formaldeído) foram preparadas utilizando-se um planejamento fatorial completo. Os fatores individuais percentagens de taninos, percentagem de hexamina e pH inicial e suas interações foram analisadas por meio de seus efeitos nas propriedades físico-químicas de teor de sólidos, viscosidade, tempo de gel e pH final. A avaliação foi realizada por meio de diagramas de Pareto e superfícies de resposta; caracterizações físico-químicas e ensaios de resistência ao cisalhamento da linha de cola a seco e falha na madeira foram realizados. Os testes comprovaram a formação e a funcionalidade do adesivo e permitiram observar sistematicamente a função de cada variável na resposta de interesse.

Palavras-chave: resina, hexamina, estudo multivariado, madeira.

1 Introdução

Os adesivos são essenciais para a produção de particulados de madeira, tais como compensados, painéis, MDF, aglomerados e sistemas estruturais, já que permitem melhorar a eficiência da madeira por meio do ajuste das propriedades físico-mecânicas e, sobretudo, pela utilização de resíduos agroflorestais, contribuindo para a preservação das matas nativas e do meio ambiente.

Hoje em dia, a produção de resinas para a colagem de madeiras reconstituídas utiliza, preferencialmente, produtos derivados de petroquímicos, como o fenol-formaldeído, a ureia-formaldeído, o resorcinol-formaldeído e a melamina-formaldeído, que têm como base o formaldeído que, além de ser considerado tóxico, é classificado como cancerígeno pelo Instituto Nacional do Câncer (INCA) e ainda trata-se de um recurso não renovável, esgotável e agressivo ao meio ambiente (Cui et al., 2015; Norström et al., 2015).

Estima-se que o consumo mundial de adesivos de ureia-formaldeído seja da ordem de 11 milhões de toneladas por ano, o que é possível, mas inviável a longo prazo (Pizzi, 2015).

Dessa forma, torna-se essencial o desenvolvimento de novas tecnologias que visem diminuir ou eliminar aldeídos tóxicos das resinas, por materiais menos agressivos ao meio ambiente e de preferência que sejam renováveis. A hexametilenotetramina (ou hexamina) tem se mostrado uma alternativa promissora, já que, durante a sua decomposição, não há a formação direta de formaldeído (Moubarik et al., 2010).

Os taninos são polifênois e exemplos de materiais ecoamigáveis, já que são extraídos das próprias árvores. Sua utilização data desde a década de 1970, quando a crise energética impulsionou a pesquisa destas substâncias como uma fonte fenólica alternativa nas formulações de adesivos, já que o fenol utilizado

nessas formulações é um derivado petroquímico (Valenzuela et al 2012; Zanetti et al., 2014).

Neste estudo, buscou-se sintetizar e caracterizar adesivos de taninos-hexamina (TH), utilizando planejamento fatorial completo para demonstrar a influência de fatores (e suas interações) como quantidade de taninos, quantidade de hexamina e pH inicial nas respostas, previstas pelas propriedades físico-químicas teor de sólidos, viscosidade, tempo de gel e pH final, que são responsáveis pela qualidade da colagem.

2 Material e métodos

2.1 Síntese dos adesivos taninos-hexamina

Os adesivos foram produzidos utilizando-se taninos da TANAC e hexametilenotetramina da Synth.

A síntese foi conduzida à temperatura ambiente. Diferentes quantidades de taninos foram hidratadas por 12 horas “overnight”; estas soluções tânicas foram ajustadas a diferentes valores de pH com uma solução de hidróxido de sódio 50% (m/v). Posteriormente, adicionaram-se lentamente diferentes porcentagens (em relação ao peso dos taninos em pó) de uma solução 35% (m/v) de hexamina, agitando-se com o auxílio de um bastão de vidro até a completa homogeneização. Posteriormente, foram realizadas as análises dos parâmetros físico-químicos.

2.2 Planejamento fatorial completo 2³

O software Chemoface versão 1.6 foi utilizado para o delineamento do planejamento experimental e a estimativa estatística dos parâmetros.

Para determinar os efeitos principais e as interações dos fatores quantidades de taninos (%), quantidades de hexamina (%) e pH inicial nas

respostas teor de sólidos, tempo de gel, viscosidade e pH final, que estão relacionados às propriedades físico-químicas dos adesivos, aplicou-se um planejamento fatorial completo com ponto central 2^3 , constituído de 11 ensaios.

Os níveis de mínimo (-1) e máximo (+1) das variáveis utilizadas para a construção do planejamento experimental são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 Planejamento fatorial completo 2^3

Símbolo	Variáveis independentes	Mínimo (-1)	Máximo (+1)
X1	Taninos (%)	40	60
X2	Hexamina (%)	3	20
X3	pH inicial	4,4	10

3.3 Propriedades físico-químicas

3.3.1 Teor de sólido

O teor de sólidos (TS) foi determinado de acordo com a norma ASTM-D 1582 60 (ASTM, 1994), utilizando-se 1 g de adesivo. O material foi seco em estufa, à temperatura de 103 ± 3 °C, por 3 horas, resfriado em dessecador e pesado. O percentual do teor de sólidos foi calculado de acordo com a Equação 1.

$$TS (\%) = (massa\ inicial / massa\ final) \times 100 \quad (1)$$

3.3.2 Tempo de gel

O tempo de gel, ou tempo de cura ou de polimerização, foi obtido em triplicata. Foram utilizados 5 g de adesivo, pesados em tubos de ensaio de 15 x 2 cm e colocados em banho de glicerina a 130 °C.

Utilizou-se um bastão de vidro, agitou-se manualmente o adesivo com movimentos verticais, até o aumento da resistência do adesivo ao atingir a “fase de gel”. O tempo de gel para cada formulação foi iniciado a partir da imersão do tubo no banho de glicerina e finalizado com o endurecimento do adesivo, que impede o movimento do bastão.

3.3.3 Viscosidade

A viscosidade foi determinada utilizando-se o método do copo graduado Cup-Method ou Ford (Universal), seguindo as normas da American Society for Testing and Materials ASTM D-1200 (ASTM, 1994). As análises foram realizadas em triplicata.

Para cálculo da viscosidade em Centi Poise (cP) foi utilizada a Equação 2, em que o tempo (s) se refere ao tempo de escoamento do adesivo, dado em segundos.

$$\text{Viscosidade (cP)} = -18,80 + 6,33 \times \text{tempo (s)} \quad (2)$$

3.4 Desempenho da colagem

3.4.1 Cisalhamento da linha de cola

As juntas coladas foram produzidas em duplicata, utilizando-se dois sarrafos sobrepostos de *Pinus* spp. que permaneceram em sala climatizada, a 20 °C e 65±5% de umidade. Os testes mecânicos foram conduzidos de acordo com a norma ASTM D-2339 98 (ASTM, 2000) para juntas coladas.

Os adesivos com gramatura de 250 g m^{-2} foram aplicados com o auxílio de uma espátula sobre as juntas coladas, as quais foram sobrepostas e novamente climatizadas. Posteriormente, foram retirados, de cada uma, quatro corpos de prova.

A prensa hidráulica foi utilizada com pressão de 10 kgf cm^{-2} e temperatura $130 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 8 minutos.

A tensão de ruptura de resistência ao cisalhamento seco foi obtida dividindo-se a força máxima de ruptura (MPa) pela área solicitada (cm^2).

3.4.2 Falha na madeira

Após os ensaios de cisalhamento da linha de cola a seco, testes de falha na madeira dos corpos de prova foram obtidos de acordo com as orientações da ASTM D3110 (ASTM, 1994), atribuindo valores de 0 a 100 à porcentagem de falhas na madeira. A média dos valores foi considerada como ponto representativo.

3.5 Caracterizações dos adesivos

Para as análises foi utilizada uma formulação do adesivo, contendo 50% de uma solução de taninos, 11,5% de hexamina e pH final 10.

3.5.1 Análise elementar (CHNS-O)

Para a determinação dos teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras, utilizou-se um equipamento Flash EA série 1112. O teor de oxigênio foi obtido por diferença. Para esta análise, foi utilizado o método de combustão para converter os elementos da amostra em gases simples, como CO_2 , H_2O e N_2 , sendo a amostra oxidada em atmosfera de oxigênio puro.

As amostras dos taninos e dos adesivos contendo 3%, 11,5% e 20% de hexamina, 50% de taninos e pH 10 foram preparadas utilizando-se, aproximadamente, 3 mg de cada.

3.5.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Foram analisadas amostras de taninos, hexamina e a formulação do adesivo já citada, por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As amostras foram analisadas a partir de pastilhas de KBr em equipamento IR-Affinity, Shimadzu, utilizando-se faixa espectral entre 4.000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , 16 scans e resolução de 4 cm^{-1} .

3.5.3 Análise termogravimétrica

A estabilidade térmica dos taninos, hexamina e do adesivo não curado foi monitorada por meio da variação da perda de massa em função da temperatura em um analisador termomecânico Shimadzu-DTG-60AH. Os experimentos foram realizados com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} e na faixa de temperatura compreendida entre 25 °C e 900 °C , sob atmosfera de nitrogênio e fluxo de 50 mL min^{-1} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Planejamento fatorial e médias das respostas das propriedades físico-químicas

De acordo com o planejamento fatorial proposto, 11 experimentos foram realizados, gerando os resultados experimentais relativos às propriedades físico-químicas e os testes mecânicos. Estes valores são apresentados como médias e descritos na Tabela 2.

Tabela 2 Planejamento fatorial completo 2³ e respostas (médias)

Adesivos	Taninos (%) X1	Hexamina (%) X2	pH inicial X3	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (cP)	Tempo de gel (s)	pH final	Resistência ao cisalhamento (Mpa)	Falha na madeira (%)
1	40	3	4,4	41,01	91,97	489	5,14	0,2054	90
2	40	3	10	39,97	82,48	390	9,87	0,2811	85
3	40	20	4,4	40,59	117,29	217,5	5,80	0,2941	96
4	40	20	10	40,33	69,82	328	9,06	0,3215	95
5	60	3	4,4	60,87	2525,86	287	4,89	0,2141	97
6	60	3	10	61,06	ND*	311,5	9,39	0,3441	96
7	60	20	4,4	60,79	3500,68	184,5	5,32	0,4237	94
8	60	20	10	60,56	ND*	241,5	9,63	0,4671	99
9	50	11,5	7,2	49,85	2753,74	307	7,17	0,3853	97
10	50	11,5	7,2	50,49	2861,35	285,5	7,06	0,3920	96
11	50	11,5	7,2	50,14	2861,35	303,5	7,19	0,3899	96

* ND- não foi possível determinar

As sínteses foram conduzidas de modo aleatório, para evitar erros sistemáticos. Teste *t*-Student foi empregado para verificar a significância estatística do coeficiente de regressão à probabilidade ($p < 0,05$). A adequação aos modelos linear ou de interação foi determinada pela avaliação da falta de ajuste, do coeficiente de correlação (R^2) e do coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{ajustado}$). Superfícies de resposta e diagramas de Pareto foram utilizados para visualizar os efeitos principais e as interações das variáveis nas respostas. Os coeficientes *b* foram considerados significativos.

3.2 Propriedades físico-químicas

3.2.1 Teor de sólidos

O método baseia-se na evaporação da água e de voláteis à temperatura de 103 ± 3 °C, por meio do qual se determina o resíduo sólido resultante.

Na Figura 1 e na Tabela 3 mostram-se o diagrama de Pareto e os coeficientes estatísticos, respectivamente, obtidos para a resposta teor de sólidos.

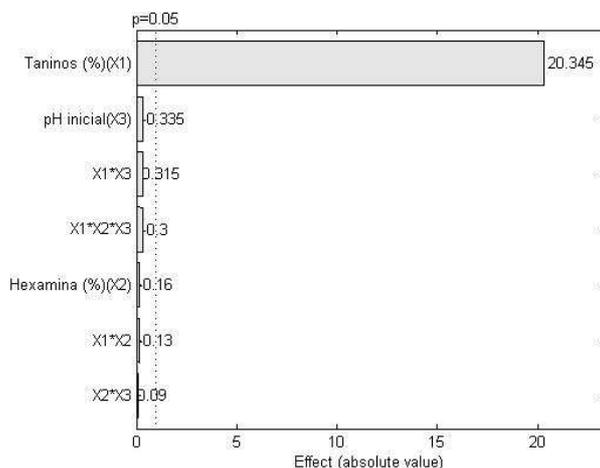


Figura 1 Diagrama de Pareto para teor de sólidos

Tabela 3 Coeficientes estatísticos e testes de significância para teor de sólidos

Termos	Coeficiente b	Erro	t	p
b0 (X=1)	0,1910	0,6623	0,2884	0,8002
X1	1,0173	0,0113	89,7816	1,24x10 ⁻⁴
X2	-0,0095	0,0133	-0,7061	0,5533
X3	-0,0598	0,0405	-1,4783	0,2774
Falta de ajuste				0,3878
R ²	0,9986			
R ² _{ajustado}	0,9998			

X1 (% de taninos); X2 (% hexamina) e X3 (pH inicial)

O diagrama de Pareto (Figura 1) mostra que a única variável que influencia o teor de sólidos é a quantidade de taninos, e que tem efeito positivo sobre esta resposta, corroborando os resultados da Tabela 3, já que p foi menor que 0,05 apenas para os taninos.

De acordo com a média dos valores apresentados na Tabela 2 para o teor de sólidos, observa-se claramente que, ao aumentar a quantidade de taninos de 40% para 60%, a tendência da resposta é acompanhá-la. Isso pode também ser comprovado pelas superfícies de resposta, que seguem o modelo linear e são apresentadas na Figura 7A. Percebe-se que, ao alterar a quantidade de hexamina ou o pH inicial, o teor de sólidos não se altera; no entanto, ele aumenta quando é aumentada a quantidade de taninos.

Assim, quando o adesivo é curado, os líquidos voláteis evaporam e a linha de cola se forma somente com os componentes sólidos. Pode-se concluir que, para aumentar o teor de sólidos de adesivos TH, basta aumentar a quantidade de taninos presentes na formulação.

3.2.2 Tempo de gel

O tempo de gel é definido como o tempo necessário para que o polímero formado apresente certa resistência à penetração do bastão de vidro.

Os efeitos das variáveis individuais e suas interações e os coeficientes estatísticos e testes de significância para a resposta em análise, que é mais bem descrita pelo modelo de interação, podem ser observados no diagrama de Pareto (Figura 2) e na Tabela 4.

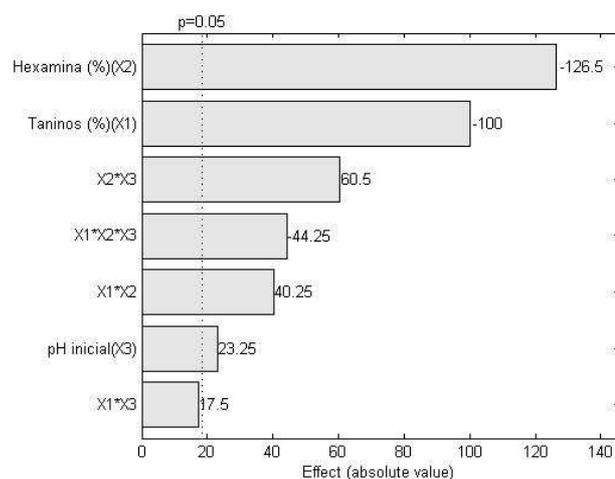


Figura 2 Diagrama de Pareto para tempo de gel

Tabela 4 Coeficientes estatísticos e testes de significância para tempo de gel

Termos	Coefficiente b	Erro	t	p
b0 (X=1)	965,6849	64,2953	15,0195	$3,8148 \times 10^{-7}$
X1	-9,9728	1,2310	-8,1017	$3,9870 \times 10^{-5}$
X2	-28,4307	2,6913	-10,5638	$5,6279 \times 10^{-6}$
X3	-26,0898	7,5474	-3,4568	0,0066
X1*X2	0,2368	0,0471	5,0239	0,0010
X1*X3	0,3125	0,1431	2,1843	0,0605
X2*X3	1,2710	0,1683	7,5514	$6,5992 \times 10^{-5}$
Falta de ajuste				$5,5830 \times 10^{-4}$
R^2	0,9286			
$R^2_{ajustado}$	0,9852			

X1 (% de taninos); X2 (% hexamina) e X3 (pH inicial)

De acordo com o diagrama de Pareto (Figura 2), todos os fatores e suas interações são significativos, com exceção de $X1*X3$ (% taninos e pH inicial), sendo os fatores individuais que mais interferem na resposta à quantidade de hexamina ($X2$) e de taninos ($X1$), nesta ordem e que têm efeito negativo sobre a resposta.

As superfícies de resposta (Figura 7B-D) mostram que o tempo de gel aumenta com: (B) a diminuição da quantidade de taninos e de hexamina (efeito negativo sobre a resposta); (C) a diminuição da porcentagem de taninos e com o incremento do pH inicial (efeito positivo) e (D) menores quantidades de hexamina e maiores pHs iniciais.

A porcentagem de hexamina influencia negativamente a resposta. Visto que o tempo de gel mostra a reatividade do adesivo, o que influencia o tempo de prensagem, pode-se dizer que, ao aumentar a quantidade de hexamina, o tempo de gel diminuirá, o que pode representar economia de energia para indústria.

Outra análise que se pode fazer é que o tempo de gel aumenta à medida que o pH inicial é aumentado de 4,4 para 10. Este fato foi constatado por Pizzi et al. (2009) que observaram que, em pH 10, a reação é mais lenta, no entanto, valores de pH mais baixos aceleram a polimerização, acarretando em uma diminuição no tempo de gel de adesivos de taninos com hexamina.

3.2.3 Viscosidade

A viscosidade é responsável pelas diferentes interações do adesivo com a madeira, podendo gerar dificuldades de espalhamento e umectação ineficaz, além de diminuir o tempo de vida do adesivo.

Pela análise do diagrama de Pareto (Figura 3) é possível observar que todos os fatores e suas interações de primeira, segunda e terceira ordem têm efeito sobre a resposta, sendo o pH inicial o parâmetro individual de maior influência.

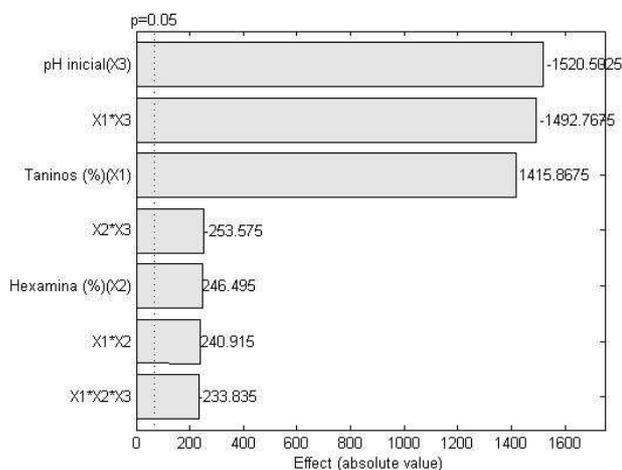


Figura 3 Diagrama de Pareto para viscosidade

Na Tabela 5 mostram-se os coeficientes estatísticos e os testes de significância para o modelo testado.

Tabela 5 Coeficientes estatísticos e testes de significância para a viscosidade

Termos	Coeficiente b	Erro	t	p
b0 (X=1)	$-9,6217 \times 10^3$	352,3719	-27,3055	0,0013
X1	246,4198	6,7499	36,5074	$7,4946 \times 10^{-4}$
X2	-17,9261	14,7577	-1,2147	0,3484
X3	$1,1226 \times 10^3$	41,3856	27,1129	0,0014
X1*X2	1,4149	0,2584	5,4753	0,0318
X1*X3	-26,6499	0,7845	-33,9709	$8,6541 \times 10^{-4}$
X2*X3	-5,3193	0,9229	-5,7635	0,0288
Falta de ajuste				0,0013
R^2	0,5968			
$R^2_{ajustado}$	0,9997			

X1 (% de taninos); X2 (% hexamina) e X3 (pH inicial)

Assim, as superfícies de resposta (Figura 7E-G), por meio da análise da falta de ajuste de R^2 e R^2_{ajustado} apresentada na Tabela 5, são descritas pelo modelo de interação, estando em concordância com os dados da Tabela 2, que mostra que a viscosidade aumenta (E) com o aumento da quantidade de taninos e de hexamina, (F) com o aumento de taninos e com o decréscimo do pH inicial e (G) com o aumento da quantidade de hexamina e com a diminuição do pH inicial.

Pode-se observar, na Tabela 2, elevada viscosidade para os adesivos 6 e 8, não sendo possível realizar a medida. Pichelin et al. (1999), trabalhando com adesivos de taninos e hexamina, observaram que, quando uma solução de taninos em pH natural e uma solução de hexamina são misturados à temperatura ambiente, há uma ‘geleificação’ instantânea, formando uma cola rígida com viscosidade muito elevada.

3.2.4 pH final

O pH de adesivos tânicos é um parâmetro fundamental, já que pHs alcalinos podem evitar o endurecimento acelerado e promover o aumento da vida útil das resinas.

O diagrama de Pareto obtido para esta propriedade é mostrado na Figura 4.

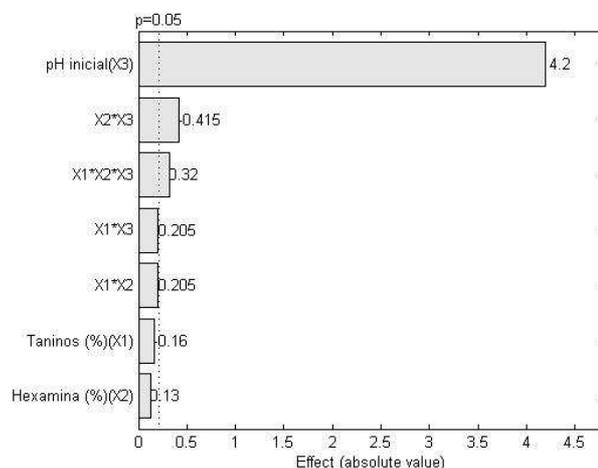


Figura 4 Diagrama de Pareto para pH final

De acordo com o diagrama de Pareto (Figura 4), a única variável individual que influencia a resposta é o pH inicial. No entanto, as interações entre X2*X3 (% hexamina e pH inicial) e X1*X2*X3 (% de taninos, hexamina e pH inicial) também são significativas.

Os coeficientes estatísticos e a significância dos fatores envolvidos no processo são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 Coeficientes estatísticos e testes de significância para o pH final

Termos	Coefficiente b	Erro	t	p
b0 (X=1)	3,5214	0,3970	8,8697	0,0125
X1	-0,0482	0,0076	-6,3412	0,0240
X2	0,0101	0,0166	0,6090	0,6045
X3	0,6672	0,0466	14,3093	0,0048
X1*X2	0,0012	$2,9116 \times 10^{-4}$	4,1416	0,0537
X1*X3	0,0037	$8,8388 \times 10^{-4}$	4,1416	0,0537
X2*X3	-0,0087	0,0010	-8,3843	0,0139
Falta de ajuste				0,0272
R^2	0,9754			
$R^2_{ajustado}$	0,9997			

X1 (% de taninos); X2 (% hexamina) e X3 (pH inicial)

As superfícies de resposta (Figura 7H-J) avaliadas por meio da falta de ajuste e dos coeficientes de correlação apresentados na Tabela 6 seguem o modelo de interação e é possível observar que em (H) o pH aumenta à medida que a quantidade de taninos e de hexamina diminui. Já em (I), as superfícies mostram que o pH final aumenta quando diminui a quantidade de taninos e aumenta o pH inicial e em (J), o pH final se modifica apenas com o incremento do pH inicial e a redução de hexamina na formulação adesiva.

Segundo Pichelin et al. (2006), em pH 10 a resina apresenta polimerização mais lenta. No entanto, em pH mais baixos, a reação ocorre com maior rapidez, o que pode ser confirmado pelo tempo de gel (Tabela 2). Isso ocorre porque, em pH igual ou superior a 10, a reação, embora mais lenta, não traz apenas uma reticulação através do anel A das unidades de flavonoides (Figura 5), mas também é o único intervalo de pH em que ocorre a reticulação adicional através dos anéis B, resultando em uma maior resistência da rede endurecida.

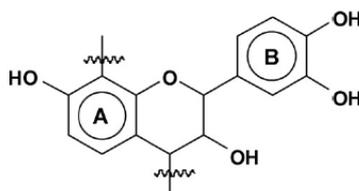


Figura 5 Poliflavonode de taninos indicando os anéis A e B

3.3 Desempenho da colagem

3.3.1 Cisalhamento da linha de cola

O diagrama de Pareto (Figura 6) mostra os efeitos sobre a resposta resistência ao cisalhamento da linha de cola obtida para os adesivos.

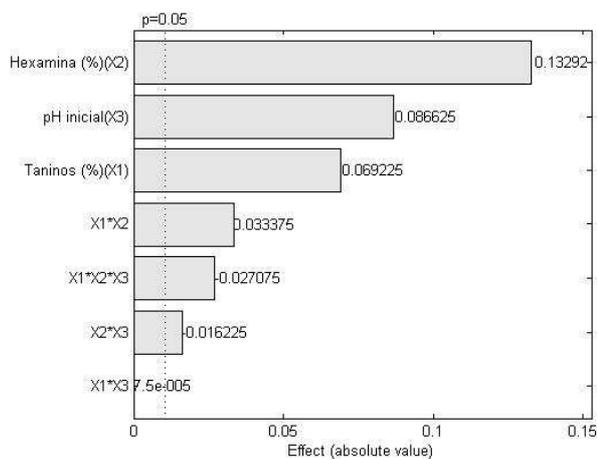


Figura 6 Diagrama de Pareto para resistência ao cisalhamento a seco

É possível observar, na Figura 6, que todos os fatores individuais e também a interação de segunda ordem, com exceção de X1*X3 (% de taninos e pH inicial), influenciam a resposta.

Os coeficientes estatísticos e os testes de significância para o modelo são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 Coeficientes estatísticos e testes de significância para a resistência ao cisalhamento

Termos	Coefficiente b	Erro	t	p
b0 (X=1)	-0,0457	0,0071	-6,4586	0,0231
X1	0,0043	$1,2116 \times 10^{-4}$	35,7902	$7,7977 \times 10^{-4}$
X2	-0,0068	$1,4254 \times 10^{-4}$	47,6342	$4,4043 \times 10^{-4}$
X3	0,0123	$4,3271 \times 10^{-4}$	28,5269	0,0012
Falta de ajuste				0,0031
R ²	0,7293			
R ² _{ajustado}	0,9997			

X1 (% de taninos); X2 (% hexamina) e X3 (pH inicial)

Por meio da análise dos dados da Tabela 7 foi possível prever que o modelo de melhor ajuste é o linear, sendo as superfícies de respostas mostradas na Figura (7K-M) e sugerem que a resistência ao cisalhamento aumenta com (K) a quantidade de taninos e de hexamina, (L) o aumento da quantidade de taninos e do pH inicial e (M) o aumento da quantidade de hexamina e do pH inicial.

Pichelin et al. (2006), trabalhando com adesivos à base de taninos de mimosa (solução 45%) e 5% de hexamina (solução de 40%) em relação ao peso seco de taninos, observaram que a força de ligação interna IB aumenta à medida que o pH é ajustado para valores mais altos, o que foi também observado no trabalho.

Maiores quantidades de hexamina, taninos e pH mais alcalinos aumentaram a resistência ao cisalhamento, sendo as melhores condições mostradas pelos ensaios 7 e 8.

3.3.2 Falha na madeira

A norma europeia EN 314-2 (CEN, 1993) expõe os requisitos para qualidade da colagem. Assim, para uma resistência da linha de cola entre $0,20 \leq f_v < 0,42$ (Mpa), a falha na madeira aceitável é $\geq 80\%$ e, entre $0,42 \leq f_c < 0,62$ (Mpa), a porcentagem de falha na madeira deve ser superior a 60%. Dessa forma, de acordo com os dados expostos na Tabela 2, todos os adesivos atenderam às exigências mínimas desta norma.

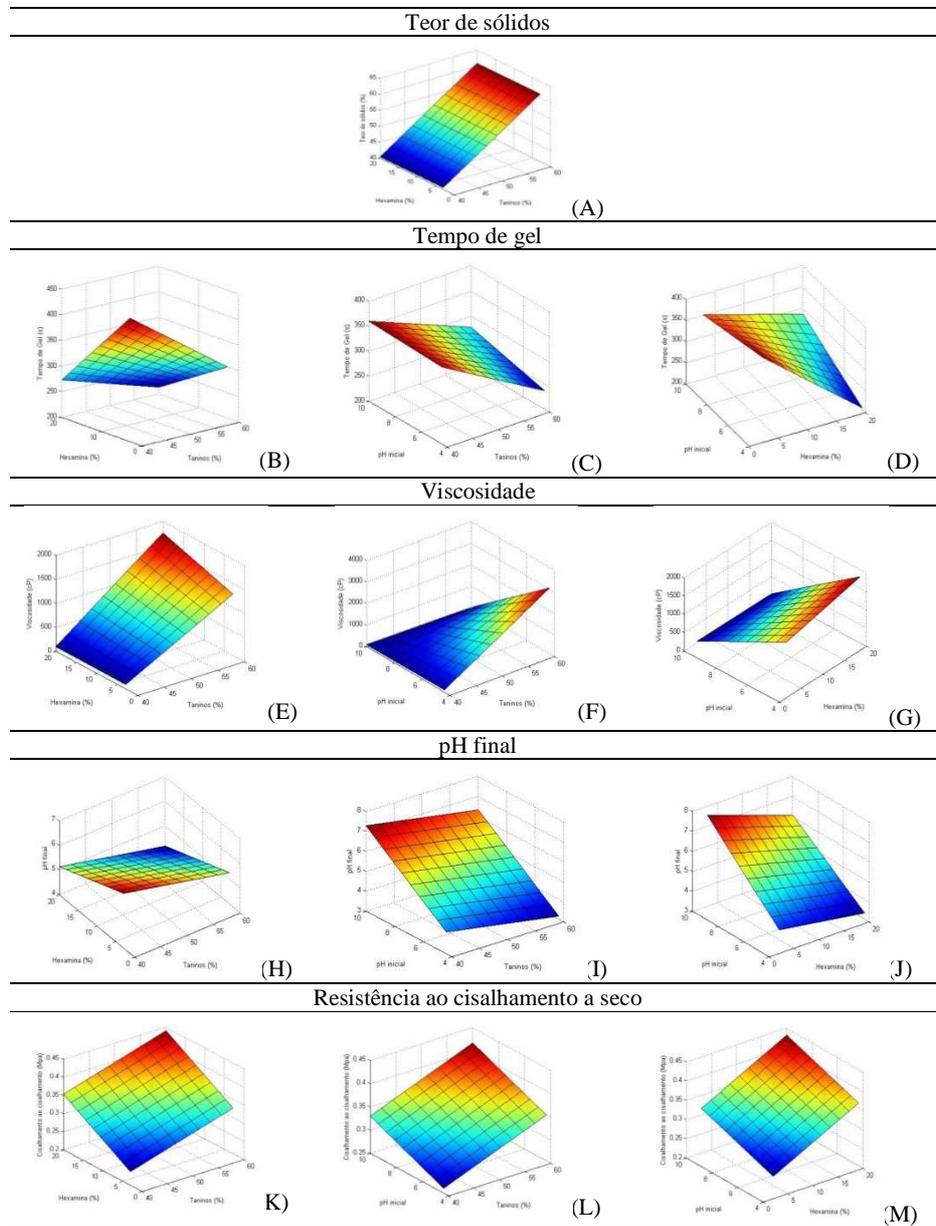


Figura 7 Superfícies de resposta para teor de sólidos, tempo de gel, viscosidade, pH final e resistência ao cisalhamento, sendo (A, B, E, H, K) taninos x hexamina; (C,F,I,L) taninos x pH inicial e (D,G,J,M) pH inicial x hexamina

3.4 Caracterizações físico-químicas

3.4.1 Análise elementar

A análise elementar dos taninos (T) e dos adesivos (TH) com diferentes quantidades de hexamina é apresentada na Tabela 8 e mostra as mudanças nas proporções de C, H, N, S e O, que pode ter ocorrido durante a polimerização.

Tabela 8 Análise elementar dos taninos (T) e adesivos (TH) com diferentes teores de hexamina (H)

Amostra	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Taninos	1,76	59,73	5,88	0,051	32,57
TH com 3% de H	2,39	55,42	5,57	0,036	36,58
TH com 11,5% de H	2,92	53,34	5,56	0,032	38,15
TH com 20% de H	3,52	57,76	5,81	0,036	32,87

De acordo com os dados da Tabela 8 é notável que, ao aumentar a quantidade de hexamina nos adesivos, aumenta-se também a quantidade de nitrogênio. Isso ocorre também em relação aos taninos.

Estas alterações podem indicar um aumento dos substituintes dos anéis dos taninos por grupos aminas $-C-N-$ e azometina $-C=N-$, como mostrado nos espectros de infravermelho (Peña et al., 2009).

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

O espectro de infravermelho dos taninos (T), hexamina (H) e do adesivo (TH) é mostrado na Figura 8.

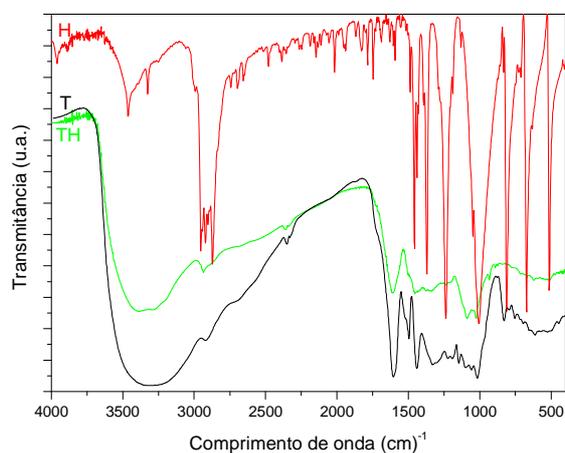


Figura 8 Espectro de Infravermelho com transformada de Fourier para taninos (T), hexamina (H) e adesivo (TH)

A partir da análise da Figura 8 é possível observar, no espectro do adesivo, a presença de uma banda em, aproximadamente, 1.640 cm^{-1} , que pode ser devido à formação de grupos amida ou relacionada à formação de grupos azometino $-\text{CH}=\text{N}-$ (Silverstein et al., 1991). Tal fato sugere que há várias possibilidades de ligação entre o tanino e o endurecedor hexamina.

Bandas de $\text{C}=\text{C}$ em, aproximadamente, 1.450 cm^{-1} desaparecem no espectro do adesivo. Segundo Aranguren et al. (1982), o aumento dos anéis substituintes causa uma redução dessas bandas, o que sugere o acontecimento de reações de ligação cruzada entre os componentes. A banda em 1.150 cm^{-1} também desaparece, devido à ligação da hexamina aos grupos $\text{C}-\text{O}$ e $\text{O}-\text{H}$ da molécula de tanino.

Em 1.100 e 1.009 cm^{-1} , as bandas podem ser atribuídas à presença de grupos $\text{N}-\text{C}$, conforme mostrado na Figura 9. Este resultado pode indicar a formação do adesivo (Peña et al., 2009).

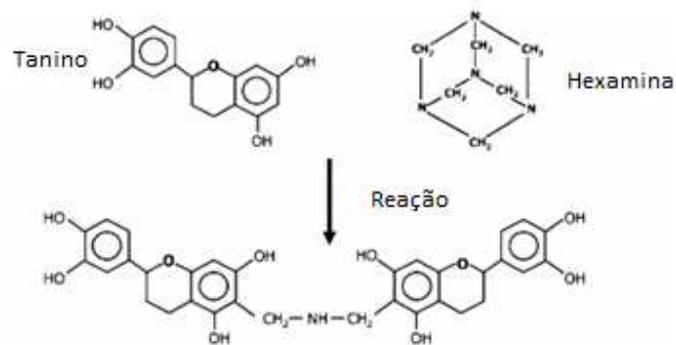


Figura 9 Reação entre taninos e hexamina

3.3.5 Análise termogravimétrica

As análises de TGA e DTA foram realizadas a fim de verificar as reações de degradação e estabilidade térmica dos taninos (T), da hexamina (H) e do adesivo formado (TH). As curvas termogravimétricas são mostradas na Figura 10.

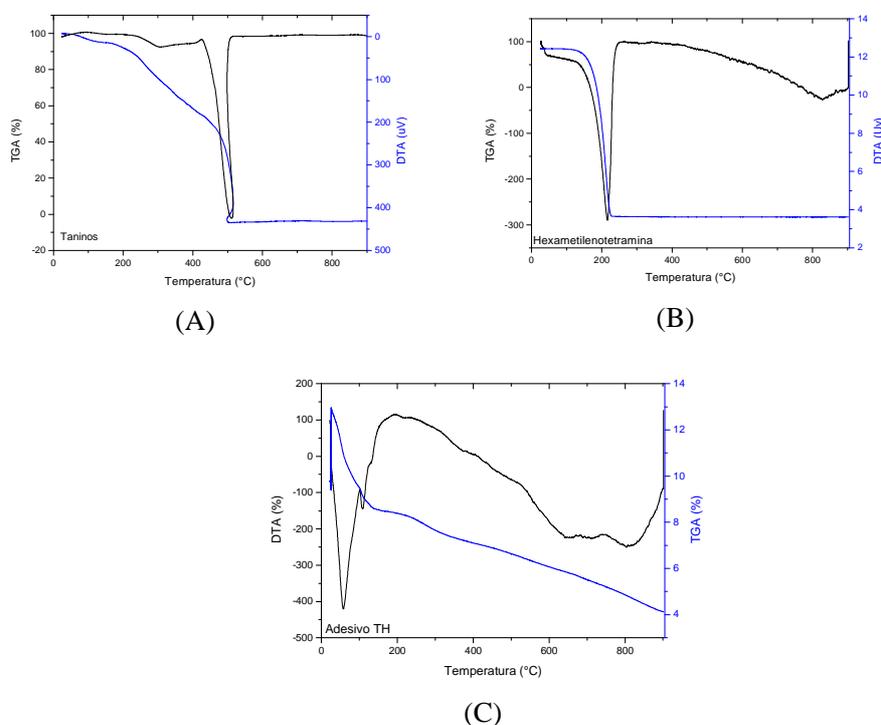


Figura 10 Curvas TGA e DTA para taninos (A); hexamina (B) e adesivo TH (C)

A curva TGA/DTA do adesivo (Figura 10C) mostra três intervalos de perda de massa, sendo o primeiro bem acentuado entre 25 °C e 140 °C, que pode ser devido à liberação e à evaporação da água durante a condensação do pré-polímero, um segundo de 200 a 270 °C e um terceiro a partir de 300 °C.

Segundo Ramires e Frollini (2012), a degradação dos taninos começa por volta de 230 °C e a decomposição dos anéis aromáticos próximo a 485 °C, o que pode ser comprovado pela curva do tanino (10A). A curva da hexamina (10B) mostra uma perda de massa entre 130 e 230 °C, sem massa residual.

A comparação das curvas TGA/DTA evidencia a diferente natureza dos materiais.

4 Conclusão

Com os resultados obtidos pela análise quimiométrica, foi possível prever quais fatores individuais e interações têm efeito nas propriedades físico-químicas. O teor de sólidos é influenciado apenas pela quantidade de taninos e segue o modelo linear; as demais propriedades seguem o modelo de interação, sendo o tempo de gel influenciado por todos os fatores e interações, com exceção de $X1*X3$ (% de taninos e pH inicial). A viscosidade também é influenciada por todos os fatores individuais e suas interações, e, por fim, o pH final é influenciado pelo pH inicial e pelas interações de segunda e terceira ordem $X2*X3$ (% de hexamina e pH inicial) e $X1*X2*X3$ (% de taninos, hexamina e pH inicial).

As caracterizações físico-químicas comprovam a formação do adesivo TH e os testes de cisalhamento da linha de cola e falha na madeira mostram que todos os adesivos cumprem as exigências mínimas propostas, tendo os melhores resultados sido obtidos pelos ensaios 7 e 8 (60% de taninos, 20% de hexamina para ambos e pH inicial de 4,4 e 10, respectivamente).

Assim os adesivos preparados com taninos e hexamina mostram-se bastante promissores, podendo ser uma alternativa viável na substituição dos adesivos produzidos a partir de petroquímicos, além resolver a questão de toxicidade relacionada à liberação do formaldeído.

Referências Bibliográficas

American Society For Testing And Materials. Annual book of ASTM standards: adhesives: **D3110**, Philadelphia, 1994. 600p.

American Society For Testing And Materials. Annual book of standards: **ASTM D1582-60**. Denver, 1994.

American Society For Testing And Materials. **ASTM D 1200**: Test method for Viscosity by Ford Viscosity. Philadelphia: 1994.

American Society For Testing And Materials. **ASTM D 2339-98**: Standard test method for strength properties of adhesives in two-ply wood construction in shear by tension loading. Philadelphia: 2000.

Aranguren MI, Borrajo, J, Williams RJJ (1982). Some aspects of curing novolac with hexamethylenetetramine. J Polym Sci Pol Chem 20(2): 311-318.

Cui J, Lu X, Zhou X, Chrusciel L, Deng Y, Zhou H et al (2015) Enhancement of mechanical strength of particleboard using environmentally friendly pine (*Pinus pinaster* L.) tannin adhesives with cellulose nanofibers. Annals of Forest Science 72(1), 27-32

European Committee for Standardization – CEN. EN 314-2: plywood - bonding quality - part 2 - requirements. Geneva: CEN; 1993.

Moubarik A, Charrier B, Allal A, Charrier F, Pizzi A (2010). Development and optimization of a new formaldehyde-free cornstarch and tannin wood adhesive. *Eur. J. Wood Prod* 68(2): 167-177.

Norström E, Fogelström L, Nordqvist P, Khabbaz F, Malmström E (2015). Xylan–A green binder for wood adhesives. *Eur Polym J* 67: 483-493.

Peña C, De la Caba K, Retegi A, Ocando C, Labidi J, Echeverria JM, Mondragon I (2009). Mimosa and chestnut tannin extracts reacted with hexamine in solution. *J Therm Anal Calorim* 96(2): 515-521.

Pichelin F, Kamoun C, Pizzi A (1999). Hexamine hardener behaviour: effects on wood glueing, tannin and other wood adhesives. *Holz Roh Werkst* 57(5): 305-317.

Pichelin F, Nakatani M, Pizzi A, Wieland S (2006). Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives. *Forest Prod J* 56(5): 31.

Pizzi A, Kueny R, Lecoanet F, Massetau B, Carpentier D, Krebs A et al (2009). High resin content natural matrix–natural fibre biocomposites. *Ind Crop Prod* 30(2): 235-240.

Pizzi, A. Wood products and green chemistry (2015) *Ann For Sci*, . 1-19.

Ramires EC, Frollini E (2012). Tannin–phenolic resins: Synthesis, characterization, and application as matrix in biobased composites reinforced with sisal fibers. *Composites: Part B* 43: 2851–2860.

Silverstein RM, Bassler GC, Morrill TC Spectrometric identification of organic compounds. Wiley, Chichester, 1991.

Valenzuela J, Von Leyser E, Pizzi A, Westermeyer C, Gorrini B (2012) Industrial production of pine tannin-bonded particleboard and MDF. *Eur J Wood Wood Prod* 70:735–740.

Zanetti M, Causin V, Saini R, Cardin A, Cavalli R (2014). Effect of tannin on increasing UF adhesive performance at high temperature investigated by TMA and TGA analysis. *Eur J Wood Wood Prod* 72(3): 385-392.