



TATTIANE GOMES COSTA

**CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS
SINTÉTICOS COM ADIÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA COMO CARGA
DE REFORÇO**

LAVRAS – MG

2016

TATTIANE GOMES COSTA

**CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS SINTÉTICOS COM ADIÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA COMO CARGA DE REFORÇO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Doutor.

Orientadora

Prof (a): Dra. Maria Lucia Bianchi

Coorientadores

Dr. Fábio Akira Mori

Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

LAVRAS - MG

2015

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

Costa, Tattiane Gomes.

Caracterização de adesivos sintéticos com adição de nanopartículas de sílica como carga de reforço / Tattiane Gomes

Costa. – Lavras : UFLA, 2016.

87 p. : il.

Tese(doutorado)–Universidade Federal de Lavras, 2015.

Orientadora: Maria Lucia Bianchi.

Bibliografia.

1. Ureia-formaldeído. 2. Fenol-formaldeído. 3. Nanotecnologia.
4. Sílica coloidal. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

TATTIANE GOMES COSTA

**CARACTERIZAÇÃO DE ADESIVOS SINTÉTICOS COM ADIÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA COMO CARGA DE REFORÇO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 10 de Julho de 2015.

Dr. Antonio José Faria Bombard UNIFEI

Dr. Fábio Akira Mori UFLA

Dr. Paulo Fernando Trugilho UFLA

Dr. Lourival Marin Mendes UFLA

Dra. Maria Lucia Bianchi
Orientadora

LAVRAS – MG

2015

*Ao meu pai S ezar,
A minha mãe Adeilde,
As minhas irmãs, Michelle e M rcia,
Ao meu noivo Robson,*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade abençoada da vida;

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade da realização deste trabalho;

À CAPES, pelo financiamento deste trabalho;

A minha família querida que amo tanto. Ao meu pai SÉZAR, que sempre foi pai e mãe, que sempre se desdobrou para cuidar da família, sempre esteve ao meu lado e ao lado das minhas irmãs e lutou junto com a gente em todas as batalhas da vida, a minha eterna gratidão, amor e admiração pelo exemplo de pai e de pessoa. A minha mãe Adeilde, pelo carinho, preocupação constante e amor. As minhas irmãs que são minhas eternas companheiras e amigas que amo tanto.

Ao Robson, meu amor, meu amigo e companheiro de todas as horas. Agradeço pela paciência, por acreditar em mim e por me apoiar em todos os momentos.

A D. Luzia, que é como minha segunda mãe. Agradeço pelo carinho imenso. Ao Sr. Antônio e Vinicius por me acolherem sempre com carinho.

A família GEP (grupo espírita da prece), em especial a todas as crianças, que, apesar de tão pequenas, ensinaram-me o verdadeiro valor da vida.

Ao Rogério Silva, por me mostrar uma nova visão da vida, agradeço pelas lições de humildade e caridade verdadeira.

À D. Conceição, minha querida segunda vizinha, muito obrigada pelo carinho, pelos abraços de conforto, por me ensinar muito mais do que Inglês, por me mostrar a beleza e arte de ensinar e me fez admirar, ainda mais, essa profissão maravilhosa de professor.

A minha orientadora querida Maria Lúcia Bianchi, minha gratidão e admiração pela humildade, humanidade, dedicação, atenção, agradeço pela

confiança e apoio e pelos ensinamentos nesses seis anos de caminhada na pós-graduação.

Aos coorientadores Fábio Akira, Gustavo Tonoli, pela confiança, pela dedicação, amizade e pelos ensinamentos que foram fundamentais para o meu crescimento profissional;

Ao Rafael Farinassi, que colaborou em todas as fases deste projeto. Muito obrigada pelo apoio, atenção e dedicação;

A Elisa, Aline e Silvino, pela ajuda nas análises microscópicas e pelas agradáveis conversas. Ao Matheus, por ajudar no desenvolvimento do projeto.

Aos queridos amigos e funcionários da Tecnologia da Madeira Claret, Cris e Wilson por toda ajuda, conversas e incentivos;

A toda equipe do Laboratório de Construções e Ambiente da Universidade de São Paulo, Campus Pirassununga que foram fundamentais para a execução desse projeto.

A todos os amigos que me acompanharam nesta caminhada Alessandra, Lina, Thiago, Isabel, Iara, Thiago Monteiro, Alessandra, Isabel, Carol, Ana, Luiz Otávio, Marcus, Lidy, Lisi, Pigozzo, Luiz Eduardo, Athila, Vlade, Matheus, Lucas, , Joabel, Rafael, Wilson, Mário. Muito obrigada, por alegrarem meus dias. Desculpem, se me esqueci de alguém.

Aos meus queridos amigos e amores da minha vida, companheiros de todas as horas: Deivid, Samoel e Keila

E, por fim, a todos os que participaram dessa etapa da minha vida.

Muito obrigada!

RESUMO

Neste trabalho, objetivou-se avaliar a qualidade da interface madeira-adesivo em juntas coladas de *Pinus spp* utilizando como adesivos a uréia-formaldeído e fenol-formaldeído com adição de nanocargas de nanopartículas de sílica. Foram utilizados dois tipos de nanoSiO₄, BINDIZIL 78/900 (S1) e BINDZIL 1440 (S3). A nanoSiO₄ S1 com 3 nm de diâmetro e 9% de teor de sólidos e a S3 com 11 nm de diâmetro e 41% de sólidos. As nanoSiO₄ foram adicionadas aos adesivos em diferentes concentrações 0, 1, 3, 5 e 10% em relação à massa seca de adesivo (m/m). Foram utilizados 250g dos adesivos uréia-formaldeído e fenol-formaldeído, aos quais foram acrescentados as nanoSiO₄ nas concentrações citadas acima. Os materiais foram misturados por 10 minutos, utilizando um agitador mecânico com velocidade de rotação de 1000 rpm. As juntas coladas foram produzidas seguindo a Norma D-2339-98 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM, 2000). Os adesivos e as nanopartículas foram caracterizados, utilizando análises de viscosidade, teor de sólidos, pH e gel time (apenas para os adesivos). A interface madeira-adesivo das juntas coladas foi analisada utilizando microscópio de luz. Já, a dispersão das nanopartículas de sílica foi estudada com microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada à microscopia de energia dispersiva de raio-x (EDS). Os adesivos com as nanocargas foram caracterizados quimicamente, utilizando análises térmicas (TG e DSC). Verificou-se que a adição de nanopartículas de sílica S3 em baixas concentrações aumentou a viscosidade do adesivo, diminuiu teor de sólidos e pH, e houve uma tendência de aumento no tempo de gel time. As reações de cura foram examinadas com TG e DSC e revelou que a temperatura de cura dos adesivos é pouco afetada pela adição de nanopartículas.

Palavras-chave: Ureia-formaldeído. Fenol-formaldeído. Nanotecnologia. Sílica coloidal.

ABSTRACT

The purpose of this study was to evaluate the quality of wood-adhesive interface in bonded joints of *Pinus* spp using urea-formaldehyde and phenol-formaldehyde as adhesives, with addition of nanofillers of silica nanoparticles. Two types of nanoSiO₄, BINDIZIL 78/900 (S1) and Bindzil 1440 (S3), were used. The S1 nanoSiO₄ was 3 nm diameter and consisted of 9% of solids. The S3 was 11 nm diameter and consisted of 41% of solids. Different concentrations of nanoSiO₄, ie. 0, 1, 3, 5 and 10% were added to adhesives as ratio of dried mass of the adhesive (w/w). The amount of 250 g of the adhesives urea-formaldehyde and phenol formaldehyde was used, on which concentrations of nanoSiO₄ were added. These materials were mixed for 10 minutes using mechanical stirring at 1000 rpm. The adhesive and nanoparticles were characterized by means of viscosity analyses, solid content, pH and gel time (only for adhesives). The wood-adhesive interface of bonded joints was analyzed using a light microscope. The silica nanoparticles dispersion was studied by scanning electron microscopy associated with energy dispersive x-ray microscopy. Adhesives containing nanofillers were chemically characterized by means of TG and DSC thermal analyses. Results show that the addition of low concentrations of S3 silica nanoparticles increases the adhesive viscosity, causes decrease of solids content and pH. Besides, there was an upward trend in the gel time period. The TG and DSC were used to investigate cure reactions, and it was found that the cure temperature of the adhesive is slightly affected by the nanoparticles addition.

Keywords: Urea-formaldehyde. Phenol-formaldehyde. Nanotechnology. Colloidal silica.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação da condensação do fenol-formaldeído	21
Figura 2	Representação da condensação da Ureia-formaldeído.....	23
Figura 3	a) Estrutura tetraédrica da sílica; b) Estrutura bidimensional do SiO ₄ amorfo; c) cristalino	25
Figura 4	Estrutura da partícula de sílica.....	26
Figura 5	Nanopartículas de sílica em solução coloidal. a) S1 (3 nm); b) S3 (11 nm)	31
Figura 6	Esquema de preparo das amostras para teste de resistência ao cisalhamento	36
Figura 7	a) Homogeneização da superfície das amostras utilizando micrótomo; b) Aquisição de imagens em microscópio estereoscópio.....	38
Figura 8	a e b) Processo de metalização em banho de ouro das amostras.....	40
Figura 9	Curva de potencial zeta	44
Figura 10	Fotomicrografia das linhas de cola: a) junta coladas com fenol-formaldeído, amostra FFS1_1 com aumento de 20x; b) junta coladas com ureia-formaldeído, amostra UFS1_10 com aumento de 20x; c) junta coladas com ureia-formaldeído, amostra UFS1_1 com aumento de 60x e d) junta coladas com ureia-formaldeído, amostra UFS1_1 com aumento de 20x	53
Figura 11	Fotomicrografia das linhas de cola com aumento de 4x: a) junta coladas com fenol-formaldeído, amostra FF0; b) junta coladas com fenol-formaldeído, amostra FFS1.1; c) e d) junta coladas com fenol-formaldeído em corte longitudinal, amostra FFS1.1 e FFS1.3; e) junta coladas com fenol-formaldeído em	

	<p> corte transversal, amostra FFS3.1 e FFS3.3; g) e h) junta coladas com fenol-formaldeído em corte longitudinal, amostra FFS3.10 e i) Penetração do adesivo nas células do raio, amostra FF3.10.....55 </p>
Figura 12	Elos madeira-adesivo57
Figura 13	<p> Fotomicrografias das juntas coladas com adesivo FF obtidas a partir MEV e EDS. a) FFS1.1; b) FFS1.3; c) FFS1.10 (...continua...).....61 </p>
Figura 14	<p> Fotomicrografias das juntas coladas com adesivo obtidas a partir MEV e EDS. a) amostra FFS3.3; b) FFS3.10; c) UFS1.1 (...continua...)63 </p>
Figura 15	<p> Fotomicrografias das amostras de juntas coladas com adesivo obtidas a partir MEV e EDS a) UFS1.3; b) UFS1.10; c) UFS3.5.....65 </p>
Figura 16	<p> Fotomicrografia com aumento de 1000x amostra FFS1.3 (a) e line scan destacando os aglomerados de nanopartículas de sílica amostra FFS3.10 (b)67 </p>
Figura 17	<p> Termogramas do adesivo fenol-formaldeído com adição de nanopartículas de sílica.....69 </p>
Figura 18	<p> Termogramas do adesivo ureia-formaldeído com adição de nanopartículas de sílica.....74 </p>
Figura 19	<p> A) Termograma do adesivo UF (ALMEIDA, 2009). B) Termograma do adesivo FF76 </p>
Figura 20	<p> Termograma dos adesivos sem adição de nanopartículas de sílica77 </p>
Figura 21	<p> Curvas calorimétricas do adesivo ureia-formaldeído (UF) com adição de nanopartículas de sílica78 </p>

Figura 22 Curvas calorimétricas do adesivo fenol-formaldeído (FF) com
adição de nanopartículas de sílica80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Descrição dos tratamentos.....	32
Tabela 2	Resultados da caracterização das soluções coloidais de sílica S1 (3nm) e sílica S3 (11)	42
Tabela 3	Resumo da análise de variância da interação dos fatores tamanho de sílica e concentrações de sílica, para as variáveis viscosidade, teor de sólidos, pH e gel time em adesivo fenol formaldeído (FF).....	46
Tabela 4	Valores médios dos parâmetros de caracterização do adesivo fenol formaldeído (FF) com carga de reforço de nanopartículas de sílica, seguidos do Teste de comparação de médias Scott-Knott.....	47
Tabela 5	Resumo da análise de variância da interação dos fatores tamanho de sílica e concentrações de sílica, para as variáveis viscosidade, teor de sólidos, pH e gel time em adesivo ureia-formaldeído (UF)	50
Tabela 6	Valores médios dos parâmetros de caracterização do adesivo ureia- formaldeído com carga de reforço de nanopartículas de sílica, seguidos do Teste de comparação de médias Scott-Knott.....	51
Tabela 7	Resultados de perda de massa e T onset em diferentes estágios de degradação.....	72
Tabela 8	Resultados de entalpia e temperatura de pico do adesivo UF com adição de nanopartículas de sílica.....	79

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVO	17
2.1	Objetivos Específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Adesivo e suas propriedades	18
3.2	Adesivos sintéticos	20
3.2.1	Resina Fenol-formaldeído	20
3.2.2	Ureia-formaldeído	22
3.3	Aditivos	24
3.4	Nanopartículas de sílica	25
3.5	Efeito da adição de nanopartículas de sílica em adesivo e compósitos e painéis	27
4	MATERIAL E MÉTODOS	30
4.1	Materiais	30
4.2	Métodos	31
4.3	Caracterização das nanopartículas de sílica	31
4.3.1	Potencial zeta	32
4.4	Preparação dos adesivos	32
4.5	Caracterização dos adesivos puros e adesivos com adição de nanopartículas de sílica como carga de reforço	33
4.5.1	Gel time	34
4.5.2	Viscosidade	34
4.5.3	Teor de sólidos	34
4.5.4	pH	35
4.5.5	Confecção das juntas coladas	35
4.6	Análise estatística	37
4.7	Análises Microscópicas da linha de cola	37
4.7.1	Microscópio estereoscópio	37
4.7.2	Microscopia de Luz	38
4.7.3	Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV	39
4.7.4	Microanálise de Raio X	40
4.8	Análise termogravimétrica	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	Caracterização das nanopartículas de sílica	42
5.2	Caracterização dos adesivos com adição de cargas de reforço	45
5.2.1	Caracterização do adesivo fenol formaldeído	45
5.2.2	Caracterização do adesivo ureia-formaldeído	49
5.3	Microscopia da linha de cola	52
5.3.1	Microscópio estereoscópio	52

5.3.2	Microscópio de luz da interface madeira-adesivo	54
5.3.3	Microscopia eletrônica de varredura e microscopia de raio-X	59
5.4	Análise térmica.....	67
5.4.1	Análise termogravimétrica (TG).....	68
5.4.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	75
6	CONCLUSÕES	81
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por painéis de madeira tem levando a maiores exigências quanto a sua qualidade e maiores preocupações com o meio ambiente, já que os adesivos utilizados na produção dos painéis são, na sua maioria, preparados a partir de derivados do petróleo. Isso leva a um aumento na necessidade de desenvolvimentos de pesquisas nessa área.

Os adesivos empregados na fabricação de produtos de madeira colada devem gerar propriedades de resistência ideais para as diversas aplicações possíveis, sendo que a resistência promovida pela qualidade da colagem depende, principalmente, da compatibilidade do adesivo com o aderente.

O adesivo ureia-formaldeído (UF) tem sido amplamente utilizado pela indústria de painéis à base de madeira, desde a década de 30, em decorrência do seu bom desempenho na produção de painéis, a sua alta reatividade e baixo custo. Porém, esse adesivo possui desvantagens, como baixa resistência a água; baixa estabilidade da ligação adesiva e alta emissão de formaldeído.

Diversas pesquisas estão sendo desenvolvidas, visando a melhorar a qualidade dos painéis à base de ureia-formaldeído (UF) e fenol-formaldeído (FF). Os estudos têm focado, principalmente, na modificação dos métodos de síntese do adesivo e aplicação de aditivos para melhorar a resistência e diminuir a emissão de formaldeído dos reconstituídos de madeira (DUNKY, 1998; FURUNO et al., 2007).

Recentemente, a tecnologia oferece a possibilidade de uso de aditivos com dimensões na escala nano. Esses materiais parecem promissores, porque as nanopartículas têm grande área superficial e podem incluir novas propriedades ou mesmo modificar importantes propriedades dos adesivos, como, por exemplo, a reatividade. Pesquisas têm mostrado que a adição de

nanopartículas de sílica em adesivos UF tem melhorado as propriedades mecânicas da resina (ARAFA et al., 2004; SHI et al., 2007).

A nanotecnologia representa uma grande oportunidade para a indústria de produtos florestais no que diz respeito ao desenvolvimento de novos compósitos que utilizam, em sua constituição, algum material em escala nano. O desenvolvimento desses materiais pode possibilitar a melhoria das qualidades dos compósitos e a diminuição de problemas ambientais decorrentes de sua produção e uso.

As pesquisas têm focado a utilização de nanopartículas em painéis OSB (*Oriented Strand Board*). Pouco se sabe sobre o efeito da inclusão de nanopartículas de sílica na adesão da interface madeira-adesivo. A utilização de nanopartículas de sílica em painéis pode contribuir para melhorar a qualidade do painel, além de diminuir ou bloquear a emissão de formaldeído.

Sendo assim, o estudo e desenvolvimento de novos materiais e novas tecnologias que envolvam a utilização de nanopartículas de sílica na preparação de painéis de madeira são de grande interesse, tanto para as indústrias que produzem esse tipo de material como para os consumidores.

2 OBJETIVO

Conduziu-se este projeto, com o objetivo de caracterizar os adesivos ureia-formaldeído e fenol-formaldeído com adição de diferentes quantidades de nanopartículas de sílica e avaliar a qualidade da interface madeira-adesivo em juntas coladas de *Pinus spp.*

2.1 Objetivos Específicos

- a) Caracterizar os adesivos quanto às propriedades físico-químicas;
- b) Avaliar a interface madeira-adesivo, utilizando técnicas de microscopia;
- c) Avaliar a interação e dispersão das nanopartículas de sílica nos adesivos ureia-formaldeído e fenol-formaldeído utilizando análises microscópicas;
- d) Avaliar o comportamento térmico dos adesivos com adição de nanopartículas de sílica, utilizando técnicas de análises térmicas (TG e DSC).

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Adesivo e suas propriedades

Os adesivos são substâncias capazes de promover a adesão entre duas superfícies pela ação de forças atrativas intermoleculares primárias ou secundárias, podendo promover uma resistência que pode superar as forças coesivas dos próprios substratos (PIZZI; MITTAL, 1994).

Um das principais características da madeira sólida são a heterogeneidade e sua natureza anisotrópica, o que acarreta em inúmeras limitações de uso. Essas limitações podem ser superadas com a utilização dos adesivos, aumentando, assim, o emprego da madeira. Dessa forma, surge a importância dos adesivos, que são responsáveis pelas ligações artificiais em produtos reconstituídos de madeira, cujas propriedades são diferentes do produto original (IWAKIRI, 2005).

Os adesivos utilizados em produtos reconstituídos de madeira têm apresentado um papel importante no desenvolvimento e no crescimento das indústrias de produtos florestais e têm sido o fator chave na utilização eficiente dos recursos madeireiros (FOREST PRODUCTS SOCIETY, 1999).

Por ser o componente de maior custo na produção de painéis, a utilização do adesivo deve ser otimizada em função da finalidade do produto. Segundo Mendes et al. (2010), o tipo e o teor do adesivo empregado na produção de painéis de madeira estão relacionados às suas condições de uso e custos, para adesivos de custo elevado é importante o controle da quantidade utilizada.

A quantidade de adesivo utilizado num painel é determinada, de acordo com o conteúdo de sólido resinoso e com base na massa das partículas de madeira, podendo variar de 5% a 10% (IWAKIRI et al., 2005).

Os adesivos sintéticos ou naturais possuem algumas características físico-químicas que interferem diretamente no processo de preparação no tempo de cura e na qualidade final do produto colado, entre os quais se pode citar a viscosidade, o pH, o teor de sólidos e o tempo de gelatinização - *gel time*.

A viscosidade de um líquido pode ser definida como a resistência ao fluxo livre entre camadas de uma matéria. A viscosidade dos adesivos influi, diretamente, no espalhamento, penetração, umectação deste na madeira. Quanto maior a viscosidade do adesivo maior dificuldade de espalhamento, desfavorece as propriedades de umectação; menor penetração do adesivo na estrutura da madeira, com a formação da linha de cola mais espessa, afetando a qualidade da colagem (PETRIE, 2000).

O pH de uma solução aquosa é definido como a concentração de íons dissociados de H^+ , e a sua determinação é feita pela leitura direta em aparelhos denominados de pHmetros. Em se tratando de colagem de madeiras, é importante considerar a influência do pH tanto da madeira (3 a 6) como da resina. Adesivos com pH ultrapassando a faixa de 2,5 a 11 podem degradar as fibras da madeira (MARRA, 1992).

O teor de sólidos corresponde à quantidade de sólidos contidos no adesivo, que é composta por componentes sólidos e líquidos voláteis. Quando o painel é submetido à prensagem a quente, ocorre a evaporação dos componentes líquidos, que é chamada de “cura”, ou seja, solidificação do adesivo, formando a linha de cola que é responsável pela ligação entre os substratos (IWAKIRI et al., 2005).

O tempo de gelatinização (*gel time*) é medido em segundos, minutos ou horas, e corresponde ao período desde a preparação do adesivo para a aplicação até o “ponto” de endurecimento, ou fase de gel, quando atinge a máxima elasticidade. A importância do *gel-time* está relacionada à vida útil do

adesivo, à reatividade do adesivo, que, por sua vez, influenciará no tempo de prensagem (IWAKIRI et al., 2005; MARRA, 1992).

3.2 Adesivos sintéticos

Os adesivos sintéticos são classificados em termoplásticos e termofixos. Os termoplásticos são polímeros de cadeia longa que amolecem no aquecimento e, em seguida, endurecem novamente após o resfriamento. Os principais são: polietileno, poliestireno, borracha sintética. Já, os adesivos termofixos são aqueles que sofrem alterações químicas irreversíveis que os tornam altamente resistentes e suficientemente rígidos para suportar altas cargas estáticas de longo prazo, sem deformação. Dentre os adesivos termofixos estão: a melamina-formaldeído, fenol-formaldeído, resorcina-formaldeído, tanino-formaldeído e ureia-formaldeído (FOREST PRODUCTS SOCIETY, 1999; IWAKIRI et al., 2005).

3.2.1 Resina Fenol-formaldeído

As resinas fenol-formaldeído (FF) apresentam como característica principal alta resistência à umidade. São os produtos da condensação do fenol com formaldeído e são, essencialmente, utilizadas como adesivos para a colagem de madeira. Em razão da sua boa resistência ao calor e estabilidade dimensional, têm sido utilizadas também em calços, rodas abrasivas, lixas e moldes de fundição.

Esse tipo de adesivo é muito utilizado na fabricação de painéis reconstituídos para uso exterior, pois produz compensados à prova de água, também conhecidos como compensados navais, painéis de fibras (duras),

painéis aglomerados estruturais “waferboard” e OSB (Oriented Strand Board – Painel de Tiras Orientadas).

Adesivos fenólicos para madeira são essencialmente soluções de baixo peso molecular, produzidos a partir da condensação do fenol e formaldeído (em diferentes proporções) em solução aquosa de hidróxido de sódio (Figura 1). Segundo Iwakiri (2005), as resinas fenólicas são obtidas por meio de reações químicas de diversos fenóis com o formaldeído, por meio de dois métodos. O primeiro método envolve a reação de fenol com excesso de formaldeído na presença de um catalisador básico resina referida como Resol. Já, o segundo método utiliza a reação do fenol em excesso com formaldeído, na presença de um catalisador ácido, resina referida como Novolac.

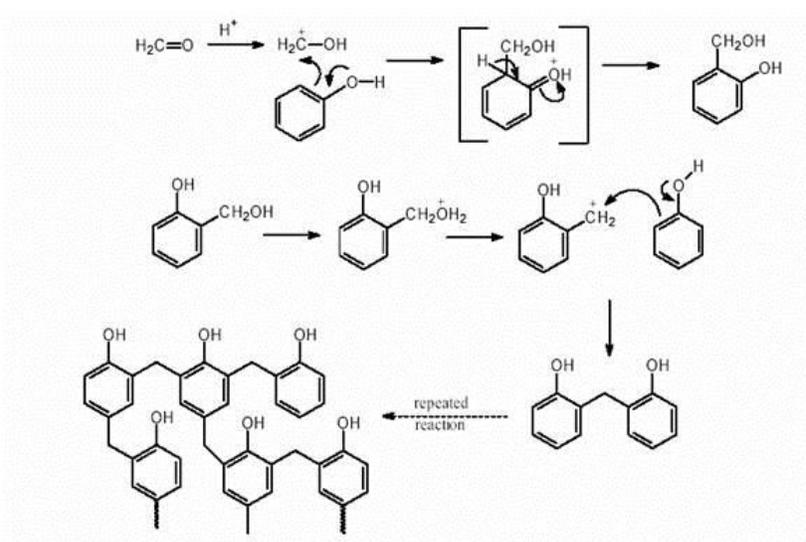


Figura 1 Representação da condensação do fenol-formaldeído
Fonte: (CARDONA; KU; CHOUZENOUX, 2010; HE; ZANG; WEI, 2012).

O adesivo fenol-formaldeído é encontrado na forma de pó ou líquida. Quando líquida, tem coloração marrom avermelhada, teor de sólidos variando

entre 47%, pH entre 11 e 13, viscosidade entre 300 e 600 cP, temperatura de cura entre 130 e 150°C, e vida útil em armazenamento de 4 a 5 meses à 20°C (IWAKIRI, 2005).

Uma desvantagem do adesivo fenol-formaldeído é o custo, o FF chega a custar 2,5 mais que o adesivo uréia-formaldeído. Atualmente já existem no mercado adesivos alternativos como fenol-melanina-ureia-formaldeído que possui preço relativamente mais baixo.

Diversos estudos envolvendo a resina fenol-formaldeído vêm sendo desenvolvidos para o aprimoramento dos painéis reconstituídos. Iwakiri et al. (2011), estudando painéis compensados de paricá colados com resina fenol-formaldeído e uréia-formaldeído, observaram que o aumento da gramatura da fenol-formaldeído de 280g/m² para 320 g/m² resultou em melhores valores de MOE e MOR, enquanto para a uréia-formaldeído foi observado o resultado contrário.

Mendes et al. (2012), estudaram a influência da inclusão laminar e do tipo de adesivo sobre as propriedades físicas e mecânicas de painéis OSB produzidos com a madeira de *Pinus oocarpa*. Observaram que os painéis OSB produzidos com os adesivos ureia-formaldeído no miolo e fenol-formaldeído nas faces se mostraram iguais, estatisticamente, aos painéis produzidos apenas com o adesivo fenol-formaldeído. Os painéis produzidos apenas com a resina fenol-formaldeído apresentaram melhores resultados das propriedades da ligação interna.

3.2.2 Ureia-formaldeído

O adesivo uréia-formaldeído apresenta ampla aplicação na indústria madeireira em todo o mundo, principalmente na colagem de madeira e particulados. Mais de 90% dos painéis de madeira utilizam esse adesivo, em

decorrência de seu baixo custo, comparado com os demais, além de possuir outras vantagens, tais como rápida polimerização a quente, facilidade de utilização, disponibilidade e resistência (FOREST PRODUCTS SOCIETY, 1999 e IWAKIRI et al., 2005).

As principais desvantagens da resina ureia-formaldeído consistem na baixa resistência à água e a alta emissão de formaldeído (PARK et al., 2011).

A composição dessa resina é baseada na polimerização da uréia e formaldeído (Figura 2). A uréia é produzida comercialmente pela reação do dióxido de carbono e amônia, numa faixa de temperatura entre 135 e 200°C e pressão entre 70 e 130 atm. O formaldeído é obtido pela oxidação do metanol, preparado comercialmente a partir do monóxido de carbono e hidrogênio, ou do petróleo (IWAKIRI, 2005).

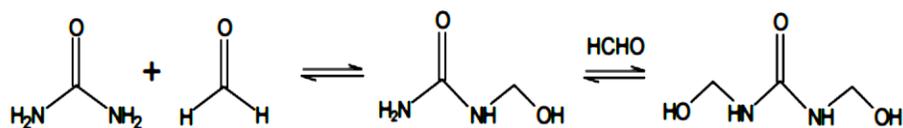


Figura 2 Representação da condensação da Ureia-formaldeído

Fonte: (HE; ZANG; WEI, 2012).

A resina ureia-formaldeído se polimeriza em meio ácido e sob altas temperaturas, exigindo temperaturas mínimas de 100°C. No entanto, algumas formulações permitem a cura à temperatura ambiente.

A razão molar entre o formaldeído e a uréia – F/U, situa-se entre 1,2:1 a 2,0:1. Resinas com baixa razão molar, entre 1,2:1 a 1,6:1, se caracterizam por um maior tempo de gelatinização (vida útil), menor conteúdo de formaldeído livre, mas com viscosidade mais elevada, menor resistência a água (durabilidade), menor resistência mecânica, rigidez e um ritmo de cura mais lento do que as resinas de alta razão molar (1,8:1 a 2,0:1). Todavia, a razão

molar mais empregada situa-se em torno de 1,4:1 a 1,6:1 (IWAKIRI et al., 2005).

Alguns estudos indicam que para diminuir a emissão de formaldeído do adesivo uréia-formaldeído deve-se diminuir a razão molar F/U, porém a diminuição da razão molar pode levar à diminuição da resistência à água (MYERS, 1981; PARK et al., 2011). Segundo Pizzi e Mittal (1994), outra possibilidade é o uso de aditivos. Aditivos, em geral, têm efeitos modificadores sobre as propriedades das resinas de UF.

3.3 Aditivos

Segundo Forest Products Society (1999), a formulação do adesivo consiste na mistura de vários aditivos químicos e materiais inertes que variam em proporção, de acordo com o polímero adesivo básico, o que aumenta o desempenho, as propriedades de resistência, o tempo de armazenamento, e a durabilidade. Os aditivos são produtos químicos incorporados nas partículas de madeira durante o processo de aplicação do adesivo. Dentre os aditivos estão os catalisadores ou endurecedores, os materiais de enchimento, os extensores, emulsão parafina, retardantes de fogo e produtos preservantes contra fungos e insetos (FOREST PRODUCTS SOCIETY, 1999; IWAKIRI, 2005).

Hoje, já existem estudos que possibilitam a utilização de aditivos com dimensões na escala nano. As nanopartículas têm grande área superficial e podem melhorar as propriedades do painel, além de ter a capacidade de modificar importantes propriedades dos adesivos (ARAFÁ, 2004).

3.4 Nanopartículas de sílica

A definição mais usada atualmente estipula que uma partícula é nano se uma das dimensões estiver entre 1 e 100 nanômetros – 1 nanômetro equivale (1nm) a 1 bilionésimo de metro (10^{-9} m).

As nanopartículas de sílica são obtidas a partir do dióxido de silício (SiO_2)_n, que é o principal componente da crosta terrestre (BERGNA; ROBERTS, 2006).

A sílica tem conotação muito ampla que inclui o dióxido de silício cristalino e amorfo, formas sólúveis ou quimicamente combinadas em que o átomo de silício encontra-se rodeado por quatro a seis átomos de oxigênio (BERGNA; ROBERTS, 2006). Sua estrutura é tetraédrica, com quatro átomos de oxigênio nas extremidades do tetraedro e um silício no centro (Figura 3). Essas ligações são fortes e estáveis, em razão da curta distância entre o oxigênio e o silício (Figura 4).

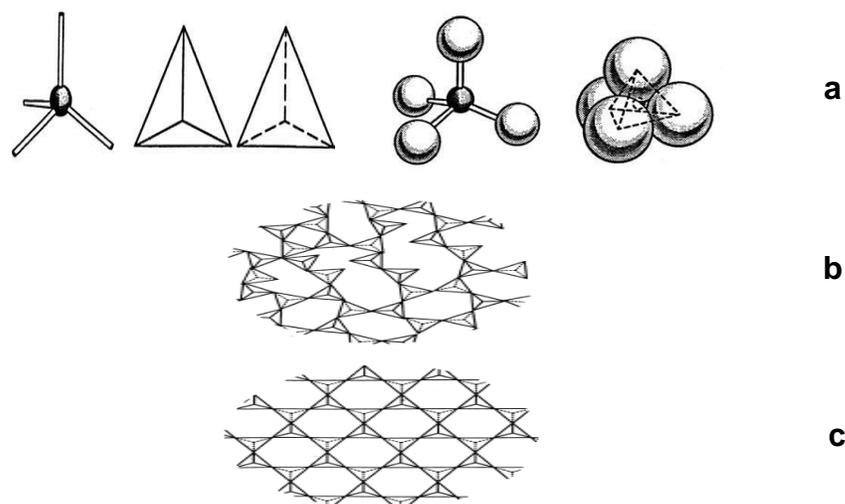


Figura 3 a) Estrutura tetraédrica da sílica; b) Estrutura bidimensional do SiO_2 amorfo; c) cristalino

As nanopartículas de sílica ou sílica coloidal são suspensões de aglomerados amorfos de dióxido de silício. São obtidos por hidrólise, possuem diâmetro de 1 a 100 nm, podem ser monodisperso ou polidisperso. Essa suspensão apresenta concentração de sólidos de 5% a 40%, pH 7 a 10,5; densidade 1,3 a 2,3 g cm⁻³ e cor branco a transparente (BERGNA; ROBERTS, 2006).

As propriedades especiais das nanopartículas derivam da elevada proporção entre área superficial e seu volume. Elas também têm uma porcentagem consideravelmente mais alta de átomos em sua superfície quando comparadas com partículas maiores, o que pode torná-la mais reativas (ROUMELI et al., 2012).

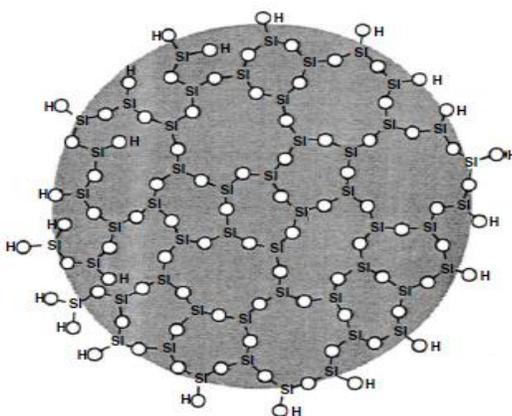


Figura 4 Estrutura da partícula de sílica

Fonte: (BERNAN; ROBERTS, 2006).

As nanopartículas são produzidas pelo homem e têm sido empregadas em um grande número de produtos de consumo, como tintas, filtro solares, medicamentos e materiais esportivos e, até mesmo, como aditivos em adesivos (BERGNA; ROBERTS, 2006).

As nanopartículas de sílica possuem bom desempenho e podem ser úteis potencializadores para materiais poliméricos, em razão do seu pequeno tamanho, da elevada energia superficial (WANG et al., 2005; YANG et al., 2006; ZHANG et al., 2012). Além disso, alguns estudos demonstram que as nanopartículas de sílica não só apresentam alta estabilidade térmica e química quando associadas a materiais inorgânicos, mas também mostraram flexibilidade com materiais orgânicos (CHRONAKIS, 2005).

3.5 Efeito da adição de nanopartículas de sílica em adesivo e compósitos e painéis

Já existem estudos envolvendo a utilização de nanopartículas de alumínio e sílica como aditivo em adesivos, melhorando as propriedades de resistência dos painéis (WANG et al., 2005).

A adição de cargas nanoparticuladas em resinas sintéticas e naturais para melhorar a adesão entre componentes lignocelulósicos é uma técnica que vem sendo pesquisada para melhorar o desempenho e reduzir os custos do produto colado. Os efeitos de nanopartículas de sílica sobre a estrutura e as propriedades do adesivo indicam que estas podem ser usadas para preparar adesivos de madeira, produzindo materiais com alto desempenho (LIN; YANG; LIU, 2005; WANG et al., 2011).

Segundo Lin et al. (2006), as nanopartículas de sílica misturadas ao adesivo ureia-formaldeído, melhoram a resistência da ligação do adesivo UF e diminuem a emissão de formaldeído. Roumeli et al. (2012), utilizando ureia-formaldeído com adição de sílica fumada hidrofílica, afirmaram que as juntas coladas com UF/SiO₂ melhoram as propriedades mecânicas e diminuem a emissão de formaldeído, além de ter efeito de desaceleração da cura da resina UF.

Wang et al. (2011), estudaram a resistência da ligação e a resistência à água do adesivo à base de amido em painéis de madeira, utilizando nanopartículas de sílica para melhorar a adesão. Comparando os painéis produzidos sem a inclusão de nanopartículas de sílica no adesivo e com as nanopartículas, houve aumento na força de ligação de 50% em estado seco e 84% no estado úmido, enquanto a resistência à água aumentou em 20,2%. Segundo os autores, o melhor desempenho deste material deve-se a reforçada estrutura molecular, maior estabilidade térmica e as alterações benéficas nas propriedades reológicas proporcionadas pelas nanopartículas. Os autores afirmam que o efeito das nanopartículas de sílica sobre a estrutura e as propriedades do adesivo indica que as nanopartículas de sílica podem ser utilizadas na preparação de adesivo de madeira.

Zhang et al. (2012), estudaram o efeito de sílica precipitada e do polifosfato de amônio sobre as propriedades mecânicas, a degradação térmica e de retardamento do fogo em compósito a base de fibra de madeira e polietileno. Segundo esses autores, a sílica é normalmente utilizada como agente de enchimento em polímeros termoplásticos para melhorar as propriedades mecânicas, tais como resistência à tração. Também tem sido reconhecido o seu efeito retardador de chama. Os resultados deste estudo mostraram que as propriedades mecânicas dos compósitos foram reduzidas com a adição de retardadores de chama, com exceção para o compósito misturado a uma pequena quantidade de nanopartículas de sílica. O polifosfato de amônio e a sílica foram retardantes de chama eficazes, além de melhorarem a resistência à tração, em compósitos de fibra de madeira com polietileno. Esses aditivos diminuíram a temperatura inicial de degradação térmica do compósito.

A sílica é normalmente usada como um agente de reforço em polímeros termoplásticos para melhorar as propriedades mecânicas, tais como

a tração e tenacidade. Porém, um maior carregamento de cargas inorgânicas ou retardadores de chama conduziria a precoce quebra dos compósitos. Assim, a resistência à tração dos compósitos aumenta com a adição de sílica fumada, no entanto, pode ser observada a diminuição da resistência quando são acrescentadas partículas de sílica com tamanhos maiores. Isso ocorre, em decorrência do processo de aglomeração da sílica. Esses aglomerados podem atuar como concentradores de tensão e pontos de falhas mecânicas, que pode iniciar a fratura do material (PAVLIDOU et al., 2005).

Salari et al. (2013), estudaram o efeito de diferentes concentrações de nanopartículas de sílica em painéis OSB produzidos a partir da madeira de baixa densidade *Paulownia* e a ureia-formaldeído como adesivo. Os autores observaram que a inclusão de nanopartículas de sílica aumentou a resistência mecânica e a resistência à adsorção de água e reduziu a emissão de formaldeído. Porém, os autores verificaram que isso só ocorre com acréscimo de até 3% de nanopartículas, concentrações acima desse valor acarretaram perda de qualidade do material.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para o desenvolvimento do trabalho, foram utilizadas madeiras de *Pinus* spp. procedentes de um plantio experimental com 28 anos de idade, localizado no Campus da Universidade Federal de Lavras- UFLA. As toras foram conduzidas para a Unidade Experimental de Painéis de Madeira da UFLA, onde foram desdobradas e passadas por desengrosso, para posterior confecção dos sarrafos utilizados na produção das juntas coladas, conforme a Norma D2339-98 (ASTM, 2000).

As juntas coladas foram confeccionadas, utilizando os adesivos comerciais termofixos: ureia-formaldeído e a fenol-formaldeído, aos quais foram adicionados diferentes concentrações de nanopartículas de sílica.

Dois tipos de nanopartículas de sílica coloidal (nanoSiO_4) comerciais foram utilizadas na preparação das juntas coladas: BINDIZIL 78/900 (S1) e BINDZIL 1440 (S3). A nanoSiO_4 S1 com 3 nm de diâmetro e 9% de teor de sólidos e a S3 com 11 nm de diâmetro e 41% de sólidos (Figura 5). As nanopartículas foram fornecidas pela empresa Eka Chemicals.



Figura 5 Nanopartículas de sílica em solução coloidal. **a)** S1 (3 nm); **b)** S3 (11 nm)

4.2 Métodos

Para averiguações das interações da interface madeira-adesivo foram realizadas a caracterização das nanopartículas de sílica, avaliações das propriedades dos adesivos (UF e FF) e das misturas dos adesivos com as nanopartículas de sílica e análises microscópicas na região da linha de cola.

4.3 Caracterização das nanopartículas de sílica

As soluções coloidais de nanopartículas de sílica foram avaliadas quanto à dispersão em solução utilizando o método potencial Zeta.

Foram avaliadas também a viscosidade, o pH e o teor de sólidos das soluções coloidais, utilizando os métodos descritos nos item 4.5.2, 4.5.3 e 4.5.4 respectivamente. Todos os testes foram realizados em triplicata.

4.3.1 Potencial zeta

O potencial zeta, ou seja, a dispersão das partículas na solução foi determinada, utilizando-se um equipamento Malvern 3000 Zetasizer NanoZS, (MALVERNE INSTRUMENTS, 2007). Uma alíquota das soluções coloidais de nanopartículas de sílica foi inserida em uma célula capilar e as leituras do potencial zeta foram realizados em triplicata.

4.4 Preparação dos adesivos

As nanopartículas de sílica foram adicionadas aos adesivos em diferentes concentrações 0, 1, 3, 5 e 10% (m/m), em relação à massa seca de adesivo (Tabela 1). Para isso, primeiramente, foi necessário determinar a quantidade de sólidos (item 4.5.3) dos adesivos e das soluções de nanopartículas de sílica.

Tabela 1 Descrição dos tratamentos

Tratamentos	Adesivos	nanoSiO₄ (nm)	Concentrações de nanoSiO₄ (%)
<i>U0</i>	Ureia-formaldeído	-	0
<i>UFS1.1</i>	Ureia-formaldeído	3	1
<i>UFS1.3</i>	Ureia-formaldeído	3	3
<i>UFS1.5</i>	Ureia-formaldeído	3	5
<i>UFS1.10</i>	Ureia-formaldeído	3	10
<i>UFS3.1</i>	Ureia-formaldeído	11	1
<i>UFS3.3</i>	Ureia-formaldeído	11	3
<i>UFS3.5</i>	Ureia-formaldeído	11	5
<i>UFS3.10</i>	Ureia-formaldeído	11	10

“Tabela 1, conclusão”

Tratamentos	Adesivos	nanoSiO₄ (nm)	Concentrações de nanoSiO₄ (%)
<i>FF0</i>	Fenol formaldeído	-	0
<i>FFS1.1</i>	Fenol formaldeído	3	1
<i>FFS1.3</i>	Fenol formaldeído	3	3
<i>FFS1.5</i>	Fenol formaldeído	3	5
<i>FFS1.10</i>	Fenol formaldeído	3	10
<i>FFS3.1</i>	Fenol formaldeído	11	1
<i>FFS3.3</i>	Fenol formaldeído	11	3
<i>FFS3.5</i>	Fenol formaldeído	11	5
<i>FFS3.10</i>	Fenol formaldeído	11	10

No preparo das misturas, foram utilizados 250 g dos adesivos ureia-formaldeído ou fenol-formaldeído, aos quais foram acrescentadas as nanopartículas de sílica em diferentes concentrações. Os materiais foram misturados por 10 minutos, utilizando-se um agitador mecânico com velocidade de rotação de 1000 rpm.

4.5 Caracterização dos adesivos puros e adesivos com adição de nanopartículas de sílica como carga de reforço

O material foi caracterizado utilizando análises de *gel time*, viscosidade (cP), pH e teor de sólidos dos adesivos puros, dos adesivos com adição de nanopartículas de sílica (nanoSiO₄) e das nanoSiO₄ puras, com exceção do *gel time* que só é realizado em adesivos. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.5.1 Gel time

O tempo de gelatinização foi determinado, utilizando-se 5 g de cada adesivo em tubo de ensaio. O material foi imerso em glicerina à temperatura de 130°C, ficando sob constante agitação com o auxílio de uma haste de vidro até a observação do aumento na resistência do adesivo, caracterizando a “fase de gel” do adesivo. O tempo decorrido foi cronometrado e anotado, sendo correspondente à cura ou *gel time* dos adesivos.

4.5.2 Viscosidade

Para a determinação da viscosidade dos adesivos puros, adesivos com a adição de nanoSiO₄ e das soluções coloidais de nanoSiO₄, foi utilizado o método de copo graduado *cup-method* ou *ford*, para medição do tempo de passagem do líquido pelo orifício do copo, conforme a Norma D 1037 (ASTM, 1999).

4.5.3 Teor de sólidos

A quantificação do teor de sólidos foi realizada utilizando 1 g dos adesivos e das soluções coloidais de nanopartículas de sílica. As amostras foram secas em estufa à temperatura de 103±3°C, por 3 horas. Após esfriar em dessecador, os materiais foram pesados. O teor de sólidos percentual foi calculado pela razão entre a massa final e inicial.

4.5.4 pH

O pH dos adesivos e das soluções coloidais de nanopartículas de sílica foram determinados, utilizando-se a leitura direta em aparelho denominado pHmetro - pHmetro Tecnal tec-3mp.

4.5.5 Confeção das juntas coladas

A confeção das juntas coladas para as análises da interface madeira-adesivo seguiram a Norma D-2339-98 (ASTM, 2000). Primeiramente, as madeiras de *Pinus spp.* passaram pelo processo de desdobro das toras para a obtenção das tábuas que foram encaminhadas para o desengrosso para a obtenção de tábuas de mesma espessura (0,5 cm). Posteriormente, as tábuas foram cortadas em serra circular para a confeção dos sarrafos de dimensões de 30,5 cm x 10,2 cm x 0,5 cm (comprimento, largura e espessura).

Os sarrafos produzidos foram acomodados em sala de climatização, em temperatura de $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ e $65\pm 3\%$ de umidade relativa, para a estabilização da umidade em 12%.

Para a colagem dos sarrafos para confeção das juntas coladas, foram utilizados os adesivos com gramatura de 250g m^{-2} . O adesivo foi aplicado nos dois sarrafos com ajuda de uma espátula para melhor uniformização. Posteriormente, os sarrafos foram sobrepostos e levados para a assemblagem por dois minutos, para melhorar o contato e penetração do adesivo.

As juntas coladas foram encaminhadas para prensagem para a polimerização do adesivo. No processo de prensagem, foi utilizada uma prensa hidráulica com pressão de 10 kgf cm^{-2} , temperatura de 160°C por 10 minutos. A prensagem das juntas coladas foi realizada no Laboratório de Construções e Ambiente da Universidade de São Paulo, Campus Pirassununga.

Após a prensagem, as juntas coladas foram mantidas em temperatura ambiente e, posteriormente, acomodadas em sala de climatização à temperatura de $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade de $65\pm 3\%$, até atingirem massa constante. Em seguida, as juntas foram cortadas utilizando a serra de fita, para a confecção dos corpos de prova.

Foram produzidos 25 corpos de prova com dimensões 8,26 cm x 2,54 cm, com dois sulcos de 0,32 cm, um de cada lado do corpo de prova, conforme a Norma D-2339-98 (ASTM, 2000), Figura 6. Após a confecção, os corpos de prova foram encaminhados para a sala de climatização onde ficaram acomodados por 30 dias para a estabilização da umidade.

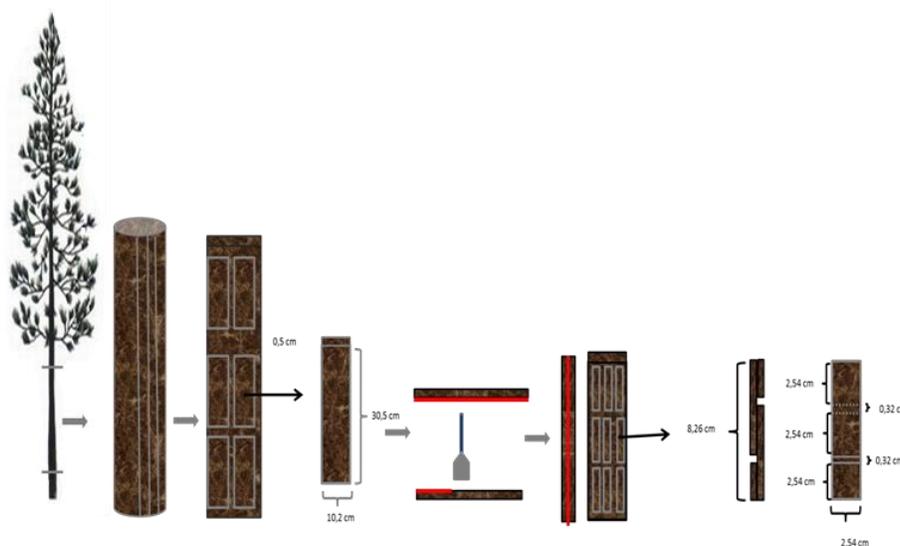


Figura 6 Esquema de preparo das amostras para teste de resistência ao cisalhamento

4.6 Análise estatística

Os resultados foram analisados, utilizando delineamento inteiramente casualizado (DIC), disposto em esquema fatorial 2x5, sendo dois tipos de nanopartículas de sílica e cinco concentrações de nanopartículas de sílica, com 10 repetições.

Para a comparação múltipla, foi utilizado o teste Scott-Knott a 1% e 5% de probabilidade. As análises estatísticas foram processadas no software estatístico Assistat, versão 7.7 beta (SILVA; AZEVEDO, 2009).

4.7 Análises Microscópicas da linha de cola

Foram realizadas análise da linha de cola das juntas coladas, utilizando microscópio estereoscópico, microscopia de luz, microscopia eletrônica de varredura, microanálise de raio-x e microscopia de fluorescência. Essas análises foram realizadas com o intuito de observar a penetração dos adesivos na madeira, avaliar a dispersão das nanopartículas de sílica nos adesivos e a sua influência na penetração do adesivo.

4.7.1 Microscópio estereoscópio

Foi realizada análise microscópica da superfície dos corpos de prova das juntas coladas. Primeiramente, as amostras foram aplainadas para homogeneizar a superfície utilizando micrótomo de deslize (Figura 7a). O preparo das amostras foi realizado no Laboratório de Anatomia da Madeira da Universidade Federal de Lavras. Posteriormente, as amostras foram analisadas utilizando microscópio estereoscópio Nikon SMZ 1500 com auxílio do software NIS elements (Figura 7b). Foram obtidas imagens das amostras da

linha de cola com aumentos de 10x, 60x e 100x. A microscopia foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras.

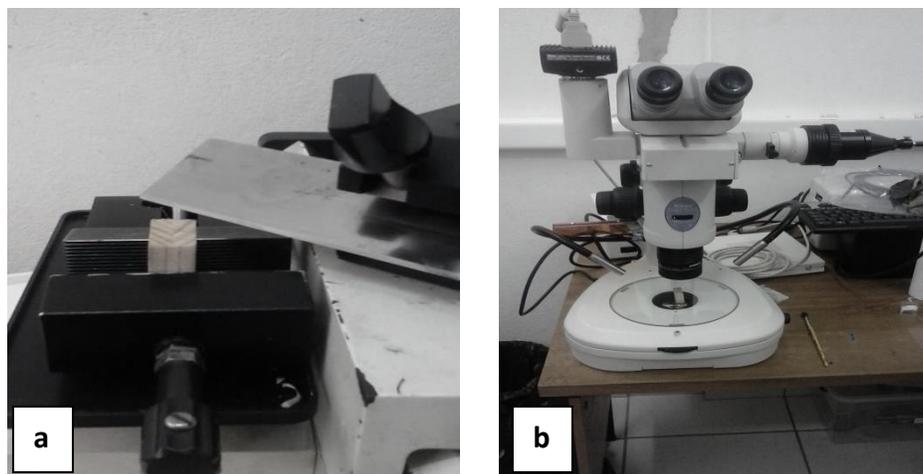


Figura 7 a) Homogeneização da superfície das amostras utilizando micrótomo; b) Aquisição de imagens em microscópio estereoscópio

4.7.2 Microscopia de Luz

Para a avaliação da linha de cola, utilizando a técnica de microscopia de luz, as amostras de juntas coladas foram saturadas em água por 24 horas. Após saturação, foram retirados cortes histológicos com, aproximadamente, 20 μm de espessura no plano transversal e longitudinal das amostras de juntas coladas.

Posteriormente, os cortes histológicos passaram por uma sequência de desidratação, no qual foram utilizados: etanol 20, 50, 70 e 90%; etanol-acetato de butila 3:1 v/v, etanol-acetato de butila 1:1 v/v, etanol-acetato de butila 1:3v/v e, por fim, acetato de butila 100%. Os cortes permaneceram por 5 minutos em cada uma das soluções.

Os cortes desidratados foram utilizados para montagem de lâminas fixas, para isso foram colocados entre lâmina e lamínula e colados com resina Entellan. Foram montadas cinco lâminas permanentes por tratamento.

Os materiais foram observados em microscópio Olympus BX41 e as imagens obtidas utilizando o software Dina Capture 2.0. A microscopia de luz foi realizada no Laboratório de Biomateriais da Universidade Federal de Lavras.

4.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada para avaliar a interação, penetração do adesivo na madeira. Para isso, foram utilizadas amostras da linha de cola com dimensões de 1 cm³, que foram secas por 24 horas em estufa de circulação de ar com temperatura de 105°C.

As amostras foram fixadas em porta espécime (*stubs*) e conduzidas para o processo de metalização em banho de ouro, para melhorar a condutividade das amostras. Para o banho de ouro, foi realizado em evaporador de ouro SCD 050 (Figura 8 a e b).

As amostras foram novamente secas em estufa de circulação de ar por 24 horas, posteriormente, foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura Leo Evo 40. As imagens foram obtidas utilizando o programa *Zeiss*. O preparo e análise das amostras foram realizados no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras.

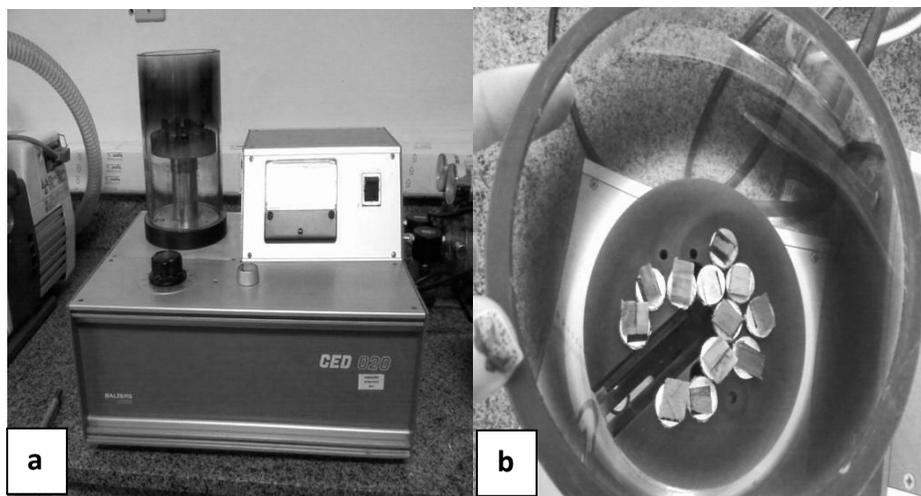


Figura 8 a e b) Processo de metalização em banho de ouro das amostras

4.7.4 Microanálise de Raio X

A microscopia de raio-x permite obter informações qualitativas e quantitativas da composição dos elementos de amostras em escala microscópica. Portanto, foi utilizada na avaliação da dispersão e quantificação das nanopartículas de sílica na interface madeira-adesivo das amostras.

Na microanálise de raio-x, foram utilizadas as mesmas amostras do MEV e as análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura Leo Evo 40, com sistema de detecção de raio-x EDX- Energia Dispersiva de Raio-X. As imagens e análises foram obtidas utilizando o programa *Espirit* de controle do microscópio.

4.8 Análise termogravimétrica

Os adesivos modificados com as nanopartículas foram analisados quanto à resistência à degradação térmica utilizando técnicas de análise

termogravimétrica (TG e DTG) em um aparelho Shimadzu-DTG 60AH. Foram utilizados 2 mg de cada amostra, que foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 25 °C min⁻¹, a uma temperatura inicial de 30 °C até a temperatura final de 800 °C, sob o fluxo de 50mL/min de nitrogênio

A T_{onset} foi determinada pela intersecção da linha de extrapolação da região constante da curva (sem perda de massa) com a tangente à curva do primeiro estágio de degradação térmica. A quantidade de resíduos minerais foi determinada a temperaturas constantes após estabilização das curvas. Para a obtenção desses parâmetros, foi utilizado o *Software Origin Pro8*.

As análises de DSC foram realizadas em um aparelho Shimadzu DSC 60A. No DSC, foi utilizada a mesma massa, taxa de aquecimento e fluxo de nitrogênio do TG, porém a temperatura final foi de 350 °C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das nanopartículas de sílica

As nanopartículas de sílica em soluções coloidais foram avaliadas quanto à dispersão (zeta), dispersividade (PDI), viscosidade (visc.), pH e teor de sólidos (TS). Na Tabela 2, estão apresentados os valores médios e os desvios padrão das análises realizadas. Os dados de tamanho (size) das soluções coloidais foram fornecidos pela empresa.

Tabela 2 Resultados da caracterização das soluções coloidais de sílica S1 (3nm) e sílica S3 (11nm)

S1						
	Visc. (cP)	TS (%)	pH	Zeta (mV)	PDI	Size* (nm)
<i>Média</i>	25,4	8,00	10,4	-9,32	-0,60	3
<i>DP</i>	0,211	0,039	0,0044	2,384	0,1491	
S3						
	Visc. (cP)	TS (%)	pH	Zeta (mV)	PDI	Size (nm)
<i>Média</i>	30,9	40	10,5	-39,5	-3,04	11
<i>DP</i>	0,83345	0,259	0,0088	0,92	0,0308	

*Dados contidos na ficha técnica do material.

A solução coloidal de nanopartículas de sílica S1 apresentou menor viscosidade que a solução S3; 25,4889 cP e 30,9116 cP, respectivamente (Tabela 2). Essa diferença nos valores de viscosidade das soluções está relacionada com o tamanho e concentração de partículas. As nanopartículas de sílica S1 possuem menor diâmetro (3 nm) e concentração (9%) que a sílica S3 (11 nm de diâmetro e 41% concentração), conseqüentemente a S3 possui maior

viscosidade. De acordo com Pandolfelli et al. (2000), quando partículas são introduzidas em uma suspensão, estas atuam como barreira para o escoamento do líquido ao seu redor, oferecendo, assim, maior resistência ao fluxo e, com isso, aumentando a viscosidade da suspensão. Portanto, a viscosidade é afetada por fatores como: concentrações de sólidos; características do meio líquido; granulometria, formato e área superficial das partículas.

A baixa viscosidade das soluções coloidais utilizadas como carga em reforço em adesivo pode ocasionar a diminuição da viscosidade dos adesivos, aumentando a fluidez do adesivo na madeira, o que pode afetar a qualidade da junta colada.

A viscosidade em sistemas coloidais está relacionada com a resistência interna de um líquido ao fluxo. Quanto maior a viscosidade, maior é a resistência ao movimento e menor sua capacidade de escoar ou fluir. Ou seja, a viscosidade de um fluido é a propriedade que determina o valor de sua resistência ao cisalhamento (WORRAL; BALDO, 1986).

As duas soluções coloidais de nanopartículas de sílica (S1 e S3) apresentaram pH alcalino; 10,4 e 10,5, respectivamente. Portanto, não houve variação significativa nos valores de pH.

A avaliação do potencial zeta mostrou valor médio de $-9,32 \pm 2,38$ mV para a solução de nanopartículas de sílica S1, indicando a instabilidade dessas nanopartículas em solução, isso pode ser decorrente do tempo de armazenamento do material. Já, as nanopartículas de sílica S3 apresentaram potencial zeta de $-39,50 \pm 0,92$ mV, podendo, portanto, ser considerada uma solução estável. Segundo a literatura, o potencial zeta das nanopartículas que encontram-se na faixa de + 30 a - 30 mV, são consideradas instáveis (Figura 9). Como esse valor, em módulo, é acima de 25 mV, pode-se considerar que essa suspensão seja estável, porque a repulsão entre as partículas previne a agregação (MIRHOSSEINI et al., 2008).

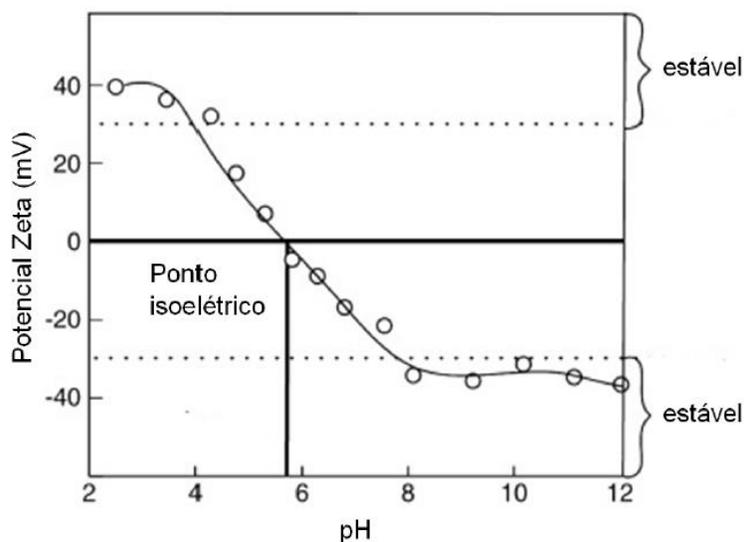


Figura 9 Curva de potencial zeta

Fonte: (MALVERN INSTRUMENTS, 2007).

O potencial zeta é afetado pelo pH. Se for adicionada uma base em uma solução de nanopartículas que possui potencial zeta negativo, essa vai adquirir mais cargas negativas. Se for adicionado um ácido, a carga negativa será neutralizada. Dessa forma, o potencial zeta será positivo em pH baixo e negativo em pH altos (GUINGAB et al., 2007).

Os índices de polidispersão (PDI) das nanopartículas de sílica das soluções foram de 0,6088 para a S1 e de 3,0436 para a S3. O índice de polidispersão fornece informações sobre a homogeneidade da distribuição dos tamanhos das partículas. Valores altos de índice de polidispersão indicam heterogeneidade dos tamanhos das partículas.

5.2 Caracterização dos adesivos com adição de cargas de reforço

A caracterização dos adesivos sintéticos com e sem adição de nanopartículas de sílica foi realizada para averiguar a influência das nanopartículas nas propriedades que afetam a adesão. Nos itens abaixo estão apresentados os resultados da caracterização dos adesivos fenol-formaldeído e ureia-formaldeído.

5.2.1 Caracterização do adesivo fenol formaldeído

Na Tabela 3, encontra-se o resumo do quadro de análise de variância dos testes realizados para caracterizar o adesivo fenol-formaldeído com adição de nanopartículas de sílica como carga de reforço.

A análise de variância (Tabela 3) mostra que tanto o efeito tamanho da sílica, quanto o efeito concentrações de sílica foram significativos a 1% de probabilidade para as propriedades: viscosidade, teor de sólidos e pH. Porém, não houve efeito significativo do fator concentrações de sílica na propriedade *gel time*. Pode-se observar que a interação entre os fatores de variação: tamanho de sílica e concentração de sílica foi significativa a 5% de probabilidade.

Tabela 3 Resumo da análise de variância da interação dos fatores tamanho de sílica e concentrações de sílica, para as variáveis viscosidade, teor de sólidos, pH e gel time em adesivo fenol formaldeído (FF)

QUADRO DE ANÁLISE DE VARIANCIA (FF)					
		Viscosidade (cP)	Teor de sólidos (%)	pH	Gel time (segundos)
<i>Fonte de Variação</i>	GL	QM	QM	QM	QM
<i>Tamanho de sílica</i>	1	6105700,3677**	266,4240 **	0,0640 **	73167,2745 **
<i>Concentrações de sílica</i>	3	282408,4860**	44,8896 **	0,0016 **	4498,1159 ns
<i>Tamanho X concentração</i>	3	114206,4560**	30,3192 **	0,01677 **	35903,6221 **
<i>Fatores x Testemunha</i>	1	696077,7375**	70,9665 **	0,0012 **	19249,2963 *

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Na Tabela 4, encontram-se os valores médios de viscosidade, teor de sólidos, pH e *gel time* do adesivo fenol-formaldeído, bem como o teste de comparação múltipla realizado.

Foram comparados os valores dos parâmetros viscosidade, teor de sólidos, pH e *gel time* do adesivo fenol-formaldeído com adição de dois tipos de nanopartículas de sílica com tamanhos de partículas diferentes (S1- 3 nm e S3- 11 nm) e em quatro diferentes concentrações de nanopartículas de sílica (1%, 3%, 5% e 10%). Os resultados das médias dos parâmetros seguidos de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de média de Scott-Knott, a 1 % de significância. Foram feitas as médias por fator.

Tabela 4 Valores médios dos parâmetros de caracterização do adesivo fenol formaldeído (FF) com carga de reforço de nanopartículas de sílica, seguidos do Teste de comparação de médias Scott-Knott

Teste de média FF				
Tamanho de sílica	Viscosidade (cP)	Teor de sólidos (%)	pH	Gel time (seg)
<i>FFS1</i>	293,49 b	42,52 b	11,39 b	710,37 a
<i>FFS3</i>	1302,26 a	50,68 a	11,50 a	575,12 b
Concentrações de sílica				
<i>FFS_1</i>	1023,12 a	50,12 a	11,46 a	611,17 a
<i>FFS_3</i>	856,32 b	48,01 b	11,45 a	666,14 a
<i>FFS_5</i>	809,02 b	46,04 c	11,43 b	616,87 a
<i>FFS_10</i>	503,04 c	42,25 d	11,43 b	676,80 a

Valores médios seguidos de mesma letra não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de 1% de probabilidade.

O adesivo fenol-formaldeído apresentou viscosidade de 1308,79 cP, pH 11,47, teor sólidos de 52,92% e *gel time* de 538,69 s. De acordo com a literatura, esse adesivo apresenta as seguintes características: viscosidade entre 300 e 600 cP; pH na faixa de 11 a 13 e teor de sólidos entre 48 e 51% (MARRA, 1992). Portanto, os resultados de viscosidade e teor de sólidos ficaram acima dos valores relatados na literatura. Esses resultados podem ser atribuídos ao tempo de armazenamento e também a não diluição do adesivo durante o preparo das análises.

Na Tabela 4, é possível notar que houve diferença significativa entre os tratamentos da variável tamanho de sílica para todas as propriedades analisadas no adesivo.

O tratamento FFS3 apresentou resultados superiores de viscosidade, teor de sólidos e pH e menor de *gel time* que o tratamento FFS1. Pode-se inferir que o tamanho das nanopartículas de sílica influencia diretamente nas

propriedades dos adesivos. Viscosidade mais alta sugere interação mais forte entre os componentes do adesivo (WANG et al., 2011).

O tamanho da partícula em suspensão afeta a viscosidade do líquido. Quanto maior a partícula, maior a viscosidade. Segundo Ortega, Pileggi e Pandolfelli (1999), considerando a concentração de sólidos e a distribuição granulométrica, a viscosidade de suspensões tem sido relacionada à distância de separação entre as partículas que as constituem. Assim, admite-se que uma parcela da água presente na suspensão seja utilizada para recobrir a superfície das partículas e ocupar os interstícios entre elas. Assim, para uma suspensão com um dado teor de sólidos, a porosidade residual e a área superficial determinam a espessura da camada de água entre as partículas. Quanto mais distantes estiverem as partículas umas das outras, mais fácil será o movimento relativo entre elas, resultando, portanto, em uma viscosidade menor. Dessa forma, as partículas em suspensão atuam como barreira para escoamento do líquido ao seu redor, oferecendo maior resistência ao fluxo e, assim, aumentando a viscosidade.

Portanto, a viscosidade relativa de uma suspensão está relacionada à proporcionalidade existente entre o tamanho das partículas e a distância que as separa, a qual pode ser expressa pela razão entre o diâmetro das partículas e a distância entre elas.

O maior teor de sólidos do FFS3 pode ser explicado pelo fato de S3 possuir partículas maiores, portanto podendo apresentar maior volume de partículas na suspensão.

Nota-se que os valores de *gel time* do FFS3 foi inferior ao FFS1, o que indica um menor tempo de polimerização do adesivo com S3. A diminuição do tempo de gel está associada ao aumento da reticulação do adesivo com adição de nanopartículas de sílica. As nanopartículas de sílica diminuem as reações de reticulação do adesivo, pois interage com a cadeia polimérica do adesivo, em

razão da presença do grupo silanol nas superfícies das nanopartículas, que são altamente reativas e podem formar ligações de hidrogênio com a cadeia polimérica, assim, a cadeia polimérica necessita de maior energia para que ocorra a reticulação (ROUMELI et al., 2012). Portanto, como as nanopartículas tem efeito de desaceleração da cura do adesivo e o tempo de cura, é necessário maior tempo e temperatura de prensagem. Isso foi confirmado com testes de DSC, para a averiguação do melhor tempo e temperatura de prensagem do material, para que ocorresse a cura total do adesivo. Os resultados de DSC serão apresentados mais adiante.

Em relação à variável concentração de sílica, é possível notar que o aumento das concentrações de nanopartículas de sílica no adesivo ocasiona a diminuição da viscosidade, do teor de sólidos e do pH, havendo uma tendência de aumento no tempo de *gel time*. Esse fato pode ser elucidado pelo acréscimo de maiores volumes de solução coloidal com nanopartículas de sílica, para atingir a concentração desejada de nanopartículas no adesivo. Como as partículas encontram-se suspensas em água, um maior volume de água foi, conseqüentemente, adicionado ao adesivo.

5.2.2 Caracterização do adesivo ureia-formaldeído

Na Tabela 5, encontra-se o resumo do quadro de análise de variância dos testes realizados para caracterizar o adesivo ureia-formaldeído com adição de nanopartículas de sílica como carga de reforço.

A análise de variância (Tabela 5) mostra que, tanto o efeito tamanho da sílica quanto o efeito concentrações de sílica foram significativos a 1% de probabilidade para as propriedades: viscosidade, teor de sólidos e pH. Porém, não houve efeito significativo do fator concentrações de sílica na propriedade *gel time*. Pode-se observar que a interação entre os fatores de variação tamanho

de sílica e concentrações de sílica foi significativa a 1% de probabilidade para viscosidade, teor de sólidos e pH.

Tabela 5 Resumo da análise de variância da interação dos fatores tamanho de sílica e concentrações de sílica, para as variáveis viscosidade, teor de sólidos, pH e gel time em adesivo ureia-formaldeído (UF)

QUADRO DE ANÁLISE DE VARIANÇA UF					
		Viscosidade (cP)	Teor de sólidos (%)	pH	Gel time (seg)
<i>Fonte de Variação</i>	GL	QM	QM	QM	QM
<i>Tamanho de sílica</i>	1	1998454,1046**	591,82361 **	0,28167**	46889,57160 **
<i>Concentrações de sílica</i>	3	397045,32573**	105,11755 **	4,38345 **	3382,36757 ns
<i>Tamanho X concentração</i>	3	25712,49050**	44,74595 **	0,02521**	14498,16765 *
<i>Fat x Testemunha</i>	1	1480334,53112**	95,26752 **	9,58449 **	182834,41840 **

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < .01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 = p < .05$)

ns não significativo ($p \geq .05$)

Na Tabela 6, encontram-se os valores médios de viscosidade, teor de sólidos, pH e gel time do adesivo ureia-formaldeído, bem como o teste de comparação múltipla realizado.

Foram comparados os valores dos parâmetros viscosidade, teor de sólidos, pH e *gel time* do adesivo ureia-formaldeído com adição de dois tipos de nanopartículas de sílica com tamanhos de partículas diferentes (S1- 3 nm e S3- 11 nm) e em quatro diferentes concentrações de nanopartículas de sílica (1%, 3%, 5% e 10%). Os resultados das médias dos parâmetros seguidos de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de média de Scott-Knott, a 1 % de significância.

Tabela 6 Valores médios dos parâmetros de caracterização do adesivo ureia-formaldeído com carga de reforço de nanopartículas de sílica, seguidos do Teste de comparação de médias Scott-Knott

Teste de média UF				
Tamanho de sílica	Viscosidade (cP)	Teor de sólidos (%)	pH	Gel time (seg)
<i>UFS1</i>	251,16b	51,59 b	9,25 a	1032,13 a
<i>UFS3</i>	828,29a	63,76 a	9,03 b	923,86 b
Concentrações de sílica				
<i>UFS_1</i>	883,56 a	63,44 a	7,98 d	978,69 a
<i>UFS_3</i>	565,96 b	59,43 b	9,08 c	950,89 a
<i>UFS_5</i>	429,34 c	56,59 c	9,55 b	964,25 a
<i>UFS_10</i>	280,06 d	51,25 d	9,96 a	1018,16 a

O adesivo ureia-formaldeído apresentou viscosidade de 1284,80 cP, pH 7,25, teores sólidos de 65% e *gel time* de 657,22 s. De acordo com Iwakiri (2005), a ureia-formaldeído é produzida em solução aquosa de 400 a 1.000 cP; pH 7,4 a 7,8; teor de sólidos de 60% a 70%. Portanto, com exceção da viscosidade, as demais propriedades estão de acordo com a literatura. A alteração no valor de viscosidade da ureia-formaldeído, assim como no fenol-formaldeído, pode ser atribuída ao tempo de armazenamento e também a não diluição do adesivo durante o preparo das análises.

Bem como no fenol-formaldeído, o tratamento da ureia-formaldeído com adição de S3 apresentaram resultados superiores de viscosidade e teor de sólidos quando comparados com o tratamento com a adição de S1. O que confirma que o tamanho das nanopartículas de sílica influi diretamente nas propriedades dos adesivos.

O maior teor de sólidos do UFS3 pode ser explicado pelo fato da S3 possuir maiores partículas, portanto podendo apresentar maior volume de partículas na suspensão.

O resultado de *gel time* do UFS3 foi inferior ao UFS1, em razão do maior teor de sólida e maior viscosidade, diminuindo assim o tempo de reação do adesivo.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6, o aumento da concentração de nanopartículas de sílica provoca a diminuição da viscosidade, do teor de sólidos e pH, e houve uma tendência de aumento no tempo de *gel time*. Portanto, a ureia-formaldeído apresentou comportamento semelhante ao do adesivo fenol-formaldeído quando adicionado à carga de nanopartícula de sílica.

5.3 Microscopia da linha de cola

A microscopia da linha de cola foi realizada para analisar a interação e dispersão das nanopartículas de sílica na interface madeira-adesivo. Foram realizadas análise da linha de cola das juntas coladas, utilizando microscópio estereoscópico, microscopia de luz, microscopia eletrônica de varredura, microanálise de raio-x e microscopia de fluorescência.

5.3.1 Microscópio estereoscópio

As análises microscópicas estereoscópicas foram realizadas para avaliar a superfície dos corpos de prova das juntas coladas. As imagens microscópicas dos planos transversal da interface adesivo-madeira nos diferentes tratamentos permitiram observar a uniformidade e espessura da linha de cola.

É possível observar, a partir das imagens estereoscópicas que as linhas de cola não apresentaram espessura uniforme (Figura 10), apesar disso, não houve alargamento dos filmes na linha de cola. Na Figura 10, nota-se a

penetração dos adesivos nos canais resiníferos, traqueídeos e nas células dos raios da madeira.

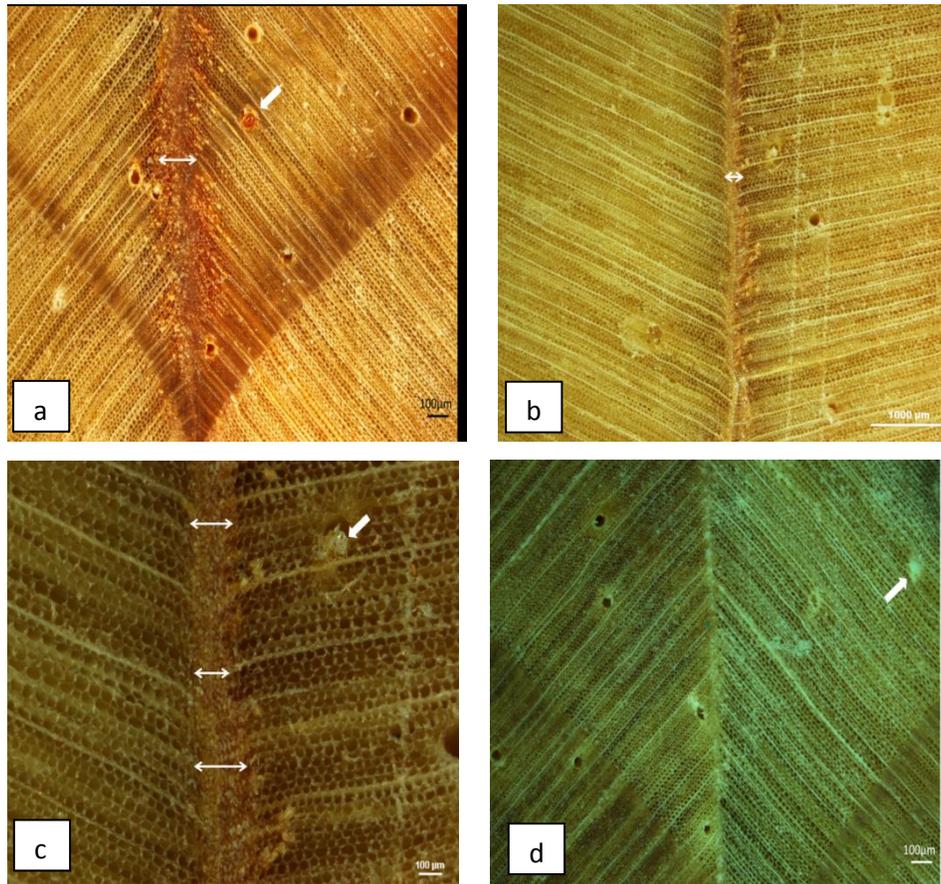


Figura 10 Fotomicrografia das linhas de cola: a) junta coladas com fenol-formaldeído, amostra FFS1_1 com aumento de 20x; b) junta coladas com ureia-formaldeído, amostra UFS1_10 com aumento de 20x; c) junta coladas com ureia-formaldeído, amostra UFS1_1 com aumento de 60x e d) junta coladas com ureia-formaldeído, amostra UFS1_1 com aumento de 20x

5.3.2 Microscópio de luz da interface madeira-adesivo

A partir da microscopia de luz, foi possível avaliar a penetração do adesivo na madeira e o grau de adesão do adesivo fenol-formaldeído. Como o adesivo ureia-formaldeído torna-se incolor após a cura, não foi possível obter imagens das juntas coladas com esse adesivo, pela difícil distinção do adesivo na estrutura da madeira.

Nas Figuras 11 “a” a “i” mostra-se a interface madeira - adesivo nas faces longitudinais e transversais das juntas coladas com fenol-formaldeído da madeira de *Pinus sp.* Nas Figuras, confirma-se que a penetração do adesivo nas interfaces de madeira não foi homogênea.

É possível notar a penetrabilidade do adesivo na estrutura da madeira e também a distinção dos elos: adesivo; interface adesivo-madeira; interface madeira. A qualidade da ligação adesivo-madeira, as propriedades e o desempenho dos painéis à base madeira são determinados por esses três parâmetros segundo Shi et al. (2007). Isso que indica que a quantidade de adesivo utilizada e o grau de adesão foi satisfatório. Segundo Chandler, Brandon e Frihart (2005), a penetração do adesivo na estrutura da madeira só é possível quando há boas condições de molhabilidade e que a criação de um vínculo entre o adesivo e a madeira requer uma quantidade de adesivo suficiente para penetrar na estrutura da madeira e estabelecer a ligação entre esses dois componentes. Segundo Chandler, Brandon e Frihart (2005), a resistência da união e a durabilidade dependem do desenvolvimento da melhor interação madeira-adesivo e a boa dissipação de forças internas e externas em condições de uso final. A interação adesivo-madeira é caracterizada por nove elos. De acordo com Iwakiri (2005), o grau de adesão depende da intensidade adesiva em cada elo, ou seja, dos aderentes, dos adesivos e das interfaces.

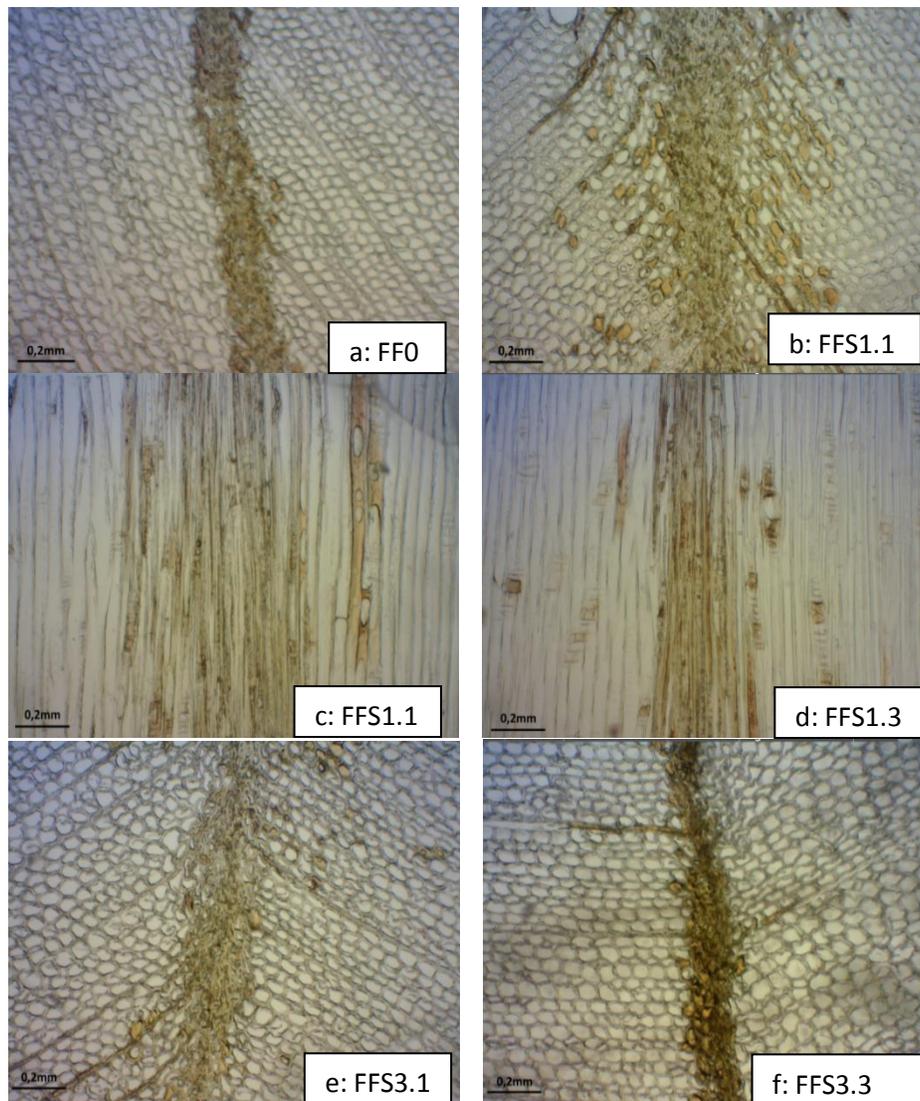
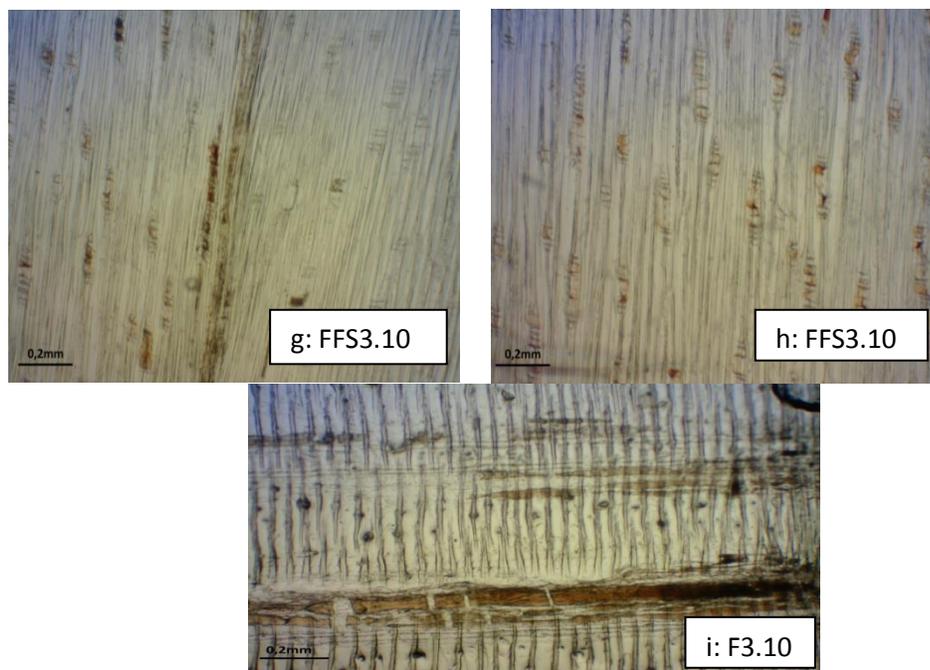


Figura 11 Fotomicrografia das linhas de cola com aumento de 4x: a) junta coladas com fenol-formaldeído, amostra FF0; b) junta coladas com fenol-formaldeído, amostra FFS1.1; c) e d) junta coladas com fenol-formaldeído em corte longitudinal, amostra FFS1.1 e FFS1.3; e) junta coladas com fenol-formaldeído em corte transversal, amostra FFS3.1 e FFS3.3; g) e h) junta coladas com fenol-formaldeído em corte longitudinal, amostra FFS3.10 e i) Penetração do adesivo nas células do raio, amostra FF3.10

(...continua...)

“Figura 11, conclusão”



Na fotomicrografia do tratamento FF0 (Figura 11 a), ou seja, sem adição de carga de nanopartículas de sílica, nota-se menor penetrabilidade do adesivo na madeira. Houve apenas penetração do adesivo no lume dos traqueídes próximos à linha de cola. Esse fato pode ser decorrente da alta viscosidade do adesivo. Quanto maior a viscosidade do adesivo, maior a dificuldade de espalhamento, umectação e menor a penetração do adesivo na estrutura capilar da madeira, o que pode ocasionar a formação inadequada de ligação no sistema madeira-adesivo, formando linha de cola mais espessa o que afeta a qualidade das juntas coladas.

De acordo com Shi et al. (2007), adesivo com peso molecular baixo facilmente penetra na parede celular das células da madeira, porém adesivos com alto peso molecular tendem a atingir apenas o lume celular, ao invés das paredes celulares.

No tratamento FFS1.1 (Figura 11 b e c) observa-se que o adesivo, além de penetrar no lume das células próximas à linha de cola, também penetrou no lume das células adjacentes a esta. Nota-se também a penetração do adesivo nas células dos raios. Portanto, houve melhor ancoramento do adesivo na madeira, melhorando a adesão. Sendo possível notar os nove elos descritos por Marra (1992), elo 1- adesivo; elos 2 e 3- interface adesivo; elos 4 e 5- interface adesivo madeira; elos 6 e 7- interface madeira e elos 8 e 9- madeira (Figura 12). Como discutido anteriormente, a adição de nanopartícula de sílica pode ter ocasionado a diminuição da viscosidade do adesivo, em razão do menor tamanho de suas partículas e por essas nanopartículas estarem em solução coloidal. A diminuição da viscosidade pode ter facilitado a penetração e fluidez do adesivo, por meio das pontuações dos traqueídes e das células dos raios. Apesar de ter ocorrido maior penetração do adesivo na estrutura da madeira, não houve formação de linha de cola faminta.

Na fotomicrografia em corte longitudinal da amostra FFS1.3 (Figura 11 d), é possível observar que o adesivo impregnou o lume dos traqueídes, o canal resinífero e também as células dos raios. Porém, nota-se que a penetração nas células adjacentes foi menor que no tratamento FFS1.1.

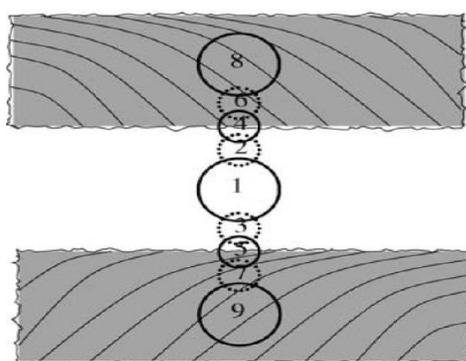


Figura 12 Elos madeira-adesivo

Fonte: Frihart (2006)

Na fotomicrografia da amostra FFS3.1 (Figura 11 e) nota-se que houve formação de linha de cola faminta, o que se deduz que ocorreu distribuição desuniforme do adesivo nas faces das juntas coladas, o adesivo penetrou nas células dos raios e lume dos traqueídes, porém, em alguns pontos da linha de cola, o adesivo praticamente desapareceu, podendo acarretar na diminuição da resistência mecânica das juntas coladas. Pizzi e Mitall (2003) afirmam que se a viscosidade ou grau de condensação do adesivo for demasiadamente baixo, uma grande porção do adesivo pode penetrar na madeira, levando a formação de linha de cola faminta. Assim, a penetração da cola pode ocorrer em termos de preenchimento das cavidades celulares, enquanto as paredes celulares não recebem quantidades de adesivo considerável (GINDL; SCHÖBERL; JERONIMIDIS, 2004). Dessa forma, a linha de cola fica inexpressiva, portanto, a força de ligação praticamente é inexistente.

Na amostra FFS3.3 (Figura 11 f), é possível constatar que o aumento da concentração de nanopartículas de sílica S3 (11 nm) acarretou em um aumento significativo na viscosidade do adesivo fenol-formaldeído, comportamento inverso ao ocorrido com o adesivo ureia-formaldeído com adição dessa mesma concentração de nanopartículas de sílica S3. Nota-se, que o adesivo fenol-formaldeído com adição de nanorátículas de sílica S1 (3 nm) penetrou mais na estrutura da madeira que o adesivo com adição de S3, o que pode-se inferir que o tamanho da sílica afeta, diretamente, a penetrabilidade do adesivo na madeira. Segundo Ndazi et al. (2006), a penetração do adesivo está relacionada à viscosidade do adesivo e com a compatibilidade química do adesivo com a superfície. No tratamento FFS3.3, o adesivo penetrou na estrutura da madeira, mas em razão da alta viscosidade, este impregnou basicamente as células próximas à linha de cola. No entanto, deve-se ressaltar que com o aumento até 5% de nanopartículas de sílica S3 houve aumento da viscosidade, porém, a adição de 10% dessa nanocarga ocasionou na

diminuição brusca da viscosidade do adesivo, que cai de 1433 cP (FFS3.3) para 939 cP (FFS3.10). Provavelmente, em razão do acréscimo de grande volume da solução coloidal de nanopartículas de sílica para atingir a concentração desejada. Nesse tratamento, o adesivo apresentou elevada fluidez, conduzindo a uma penetração excessiva do adesivo. Este penetrou a partir das células dos raios, atingindo regiões de células próximas às extremidades das juntas coladas, formando uma linha de cola ínfima.

5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura e microscopia de raio-X

A morfologia da superfície das juntas coladas com adesivo fenol-formaldeído (FF) e ureia-formaldeído (UF) com adição de cargas de nanopartículas de sílica foram estudadas com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de raio-X (EDS). Todas as imagens foram obtidas com o aumento de 200x.

Nas Figuras 13 a 15 estão apresentadas as fotomicrografias das amostras de juntas coladas com adesivos FF e UF com adição de 1%, 3% e 10% de nanopartículas de sílica S1 e S3. As imagens mostram que quanto menor a concentração nanopartículas de sílica nos adesivos, maior a dispersão destas, as nanopartículas foram indicadas pelas áreas em vermelho nas amostras. A análise de EDS revelou que os pontos em vermelho são as nanopartículas, com o aumento das concentrações de nanopartículas as áreas em vermelho tornam-se maiores e mais aparentes, indicando, então, que houve aglomeração das nanopartículas. Nessas imagens, pode-se observar nitidamente a formação de aglomerados de nanopartículas de sílica, em razão da retirada do solvente de estabilização da suspensão. Essas nanopartículas possuem área superficial muito grande e energia superficial elevada, tendendo,

então, a aglomeração. O tamanho dos agregados depende da concentração das nanopartículas de sílica.

A partir das imagens (Figuras 13 a; 14“a” e “b”), nota-se que o tamanho das partículas também influencia diretamente na formação de agregados. Quanto maior a nanopartícula, menor a dispersão destas.

Para avaliar a dispersão das nanopartículas de sílica na superfície da linha de cola foi utilizado o método de *line scan* do EDS. Nesse método, a amostra é escaneada utilizando feixes de elétrons ao longo de uma linha que estende-se horizontalmente, cruzando toda a amostra. As radiações no comprimento de onda dos raios-x gerados pela interação dos elétrons disparados com a amostra fornecem informações relativas à composição elementar versus a posição ao longo da linha (KOPP, 2013). Com o *line scan*, é possível observar a presença e distribuição das nanopartículas de sílica na amostra. Os picos de maiores intensidades indicam maior concentração das nanopartículas, podendo indicar também as regiões de formação de aglomerados das nanopartículas.

A partir das fotomicrografias do mapeamento realizado na superfície da amostra (Figura 13 b1, por exemplo), nota-se que as regiões vermelhas de maiores tamanhos e intensidades coincidem com os picos mais intensos no *line scan*, confirmando, portanto, a formação de agregados e que estas aglomerações correspondem às nanopartículas de sílica. Quando o gráfico de *line scan* apresenta picos com intensidades semelhantes, indicam uma melhor dispersão e menor formação de agregados de nanopartículas (Figura 13 a2, por exemplo).

A formação de agregados pode dificultar a interação madeira-adesivo, afetando a qualidade da adesão e diminuir a resistência mecânica das juntas coladas.

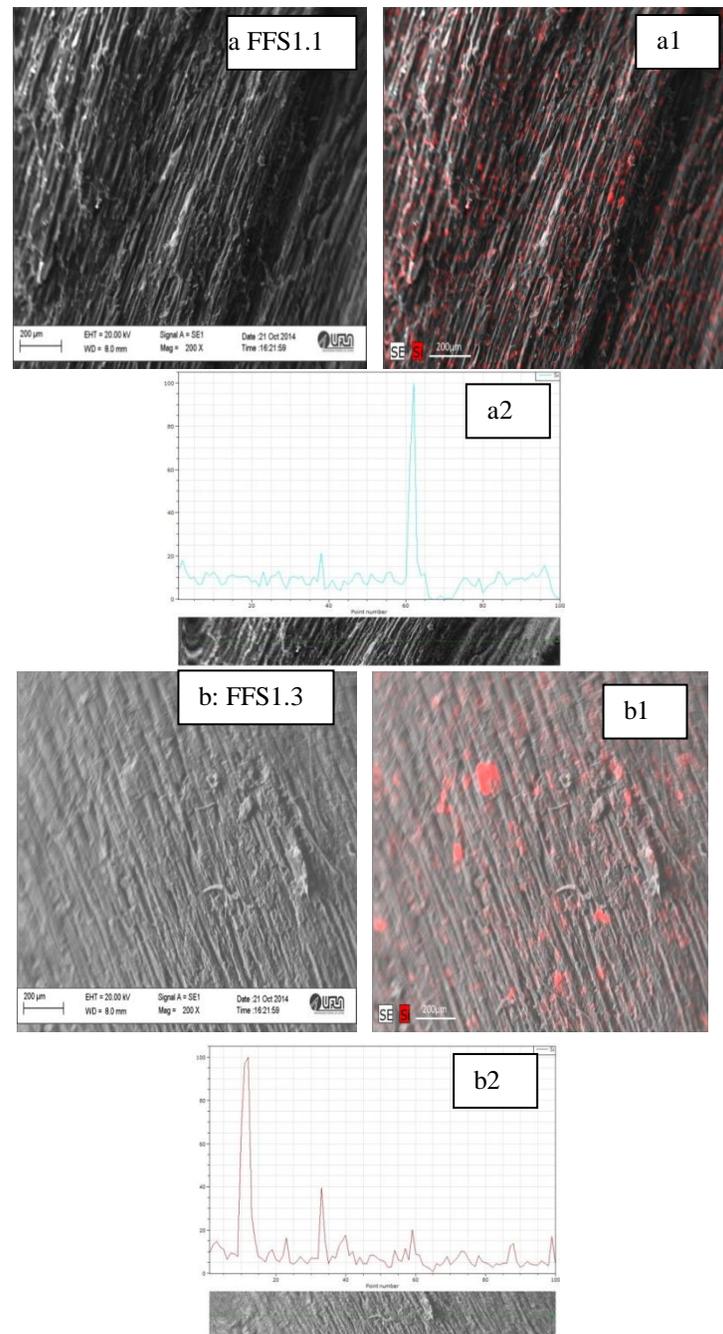
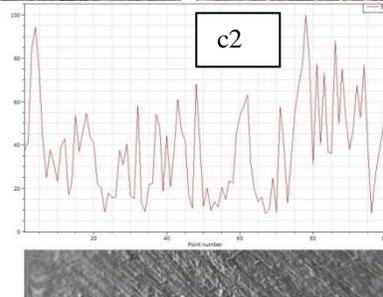
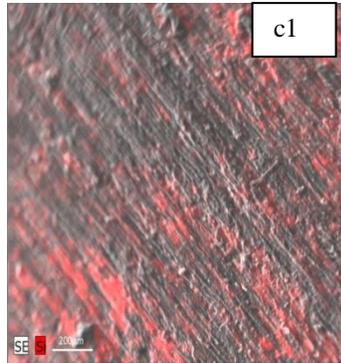
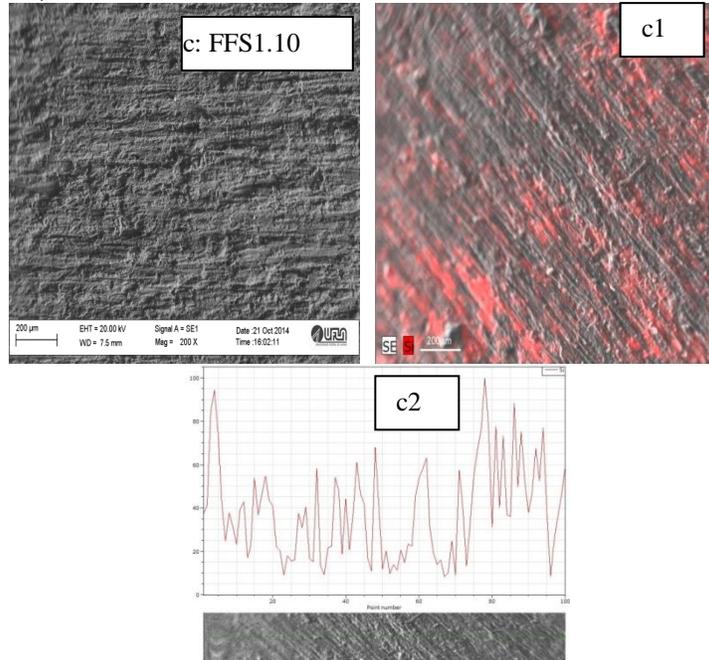


Figura 13 Fotomicrografias das juntas coladas com adesivo FF obtidas a partir MEV e EDS. a) FFS1.1; b) FFS1.3; c) FFS1.10 (...continua...)

“Figura 13, conclusão”



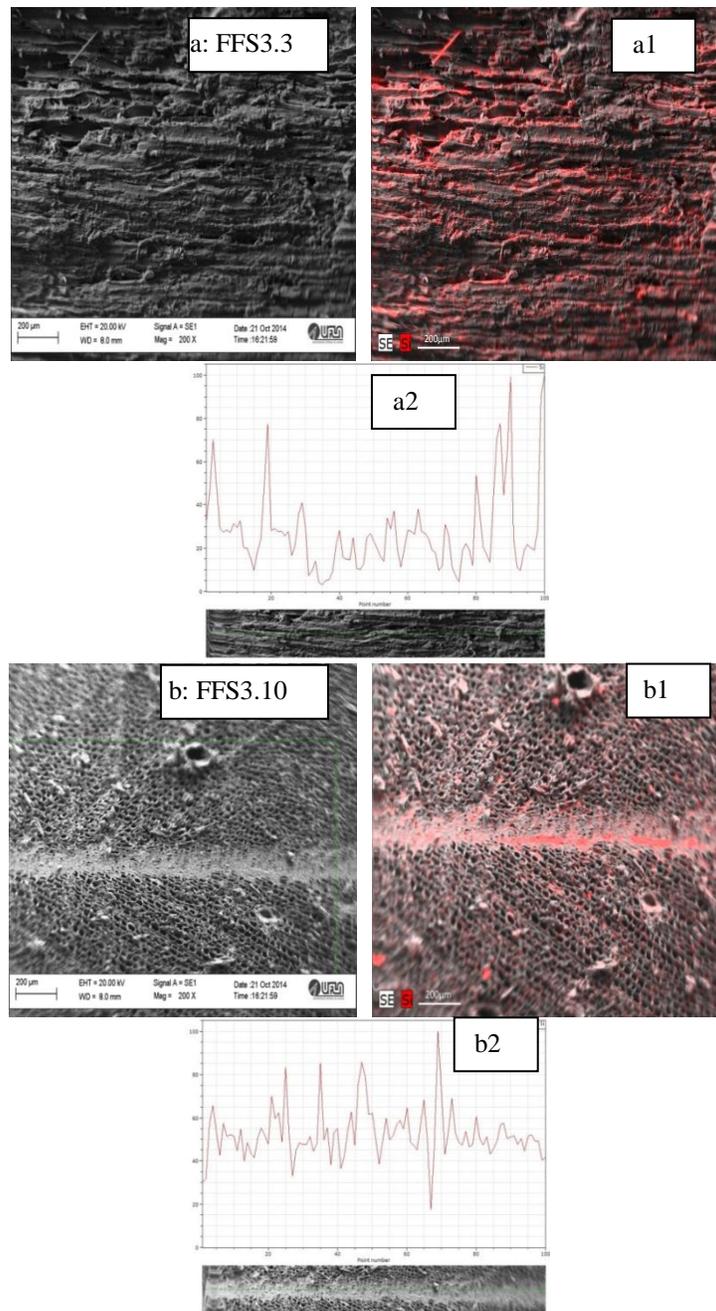
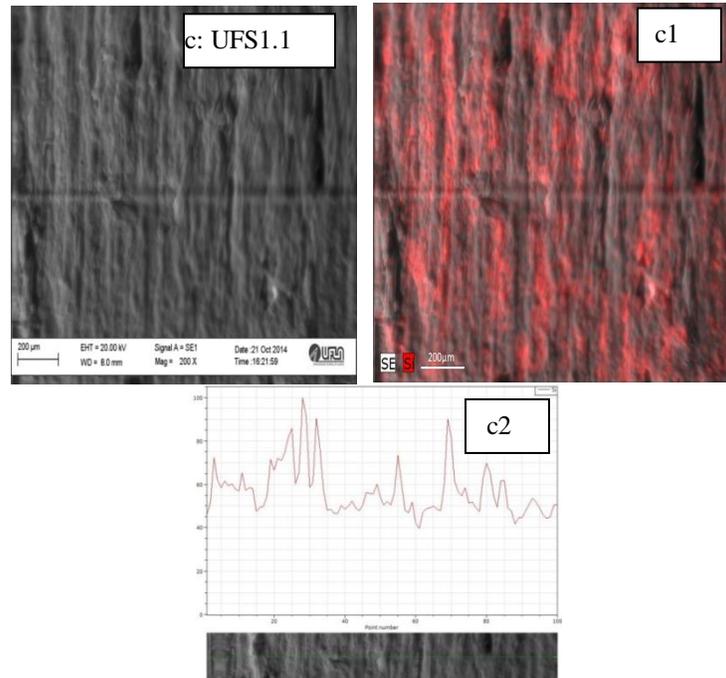


Figura 14 Fotomicrografias das juntas coladas com adesivo obtidas a partir MEV e EDS. a) amostra FFS3.3; b) FFS3.10; c) UFS1.1 (...continua...)

“Figura 14, conclusão”



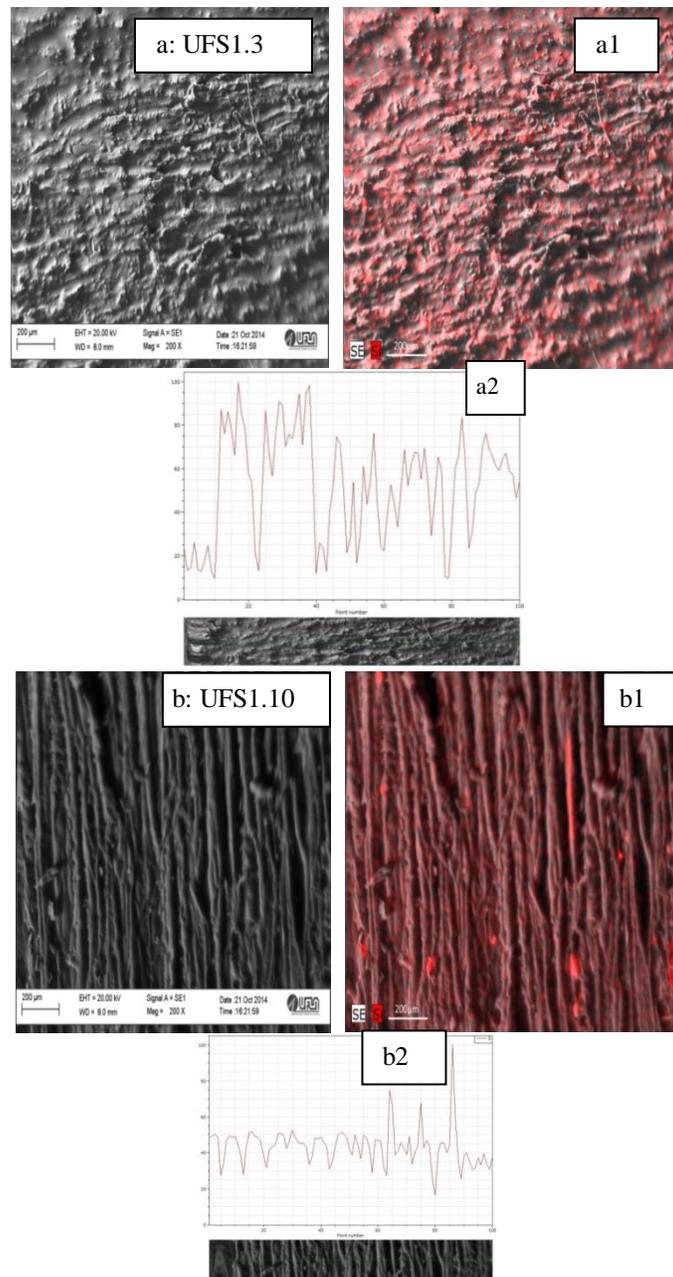
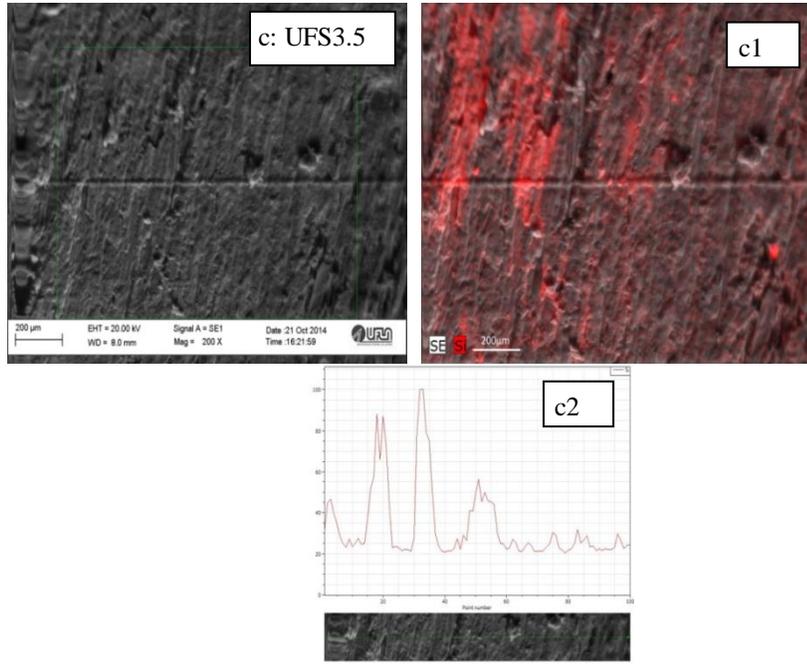


Figura 15 Fotomicrografias das amostras de juntas coladas com adesivo obtidas a partir MEV e EDS a) UFS1.3; b) UFS1.10; c) UFS3.5

(...continua...)

“Figura 15, conclusão”



Na Figura 16 a, mostra-se a fotomicrografia da amostra FFS1.3 com o aumento de 1000X obtida a partir de MEV. Nessa imagem, nota-se a presença das nanopartículas na superfície e impregnados no adesivo e na madeira. Na Figura 16b, observa-se a partir do gráfico de *line scan* um pico intenso coincidindo, exatamente, com o ponto de aglomeração das nanopartículas.

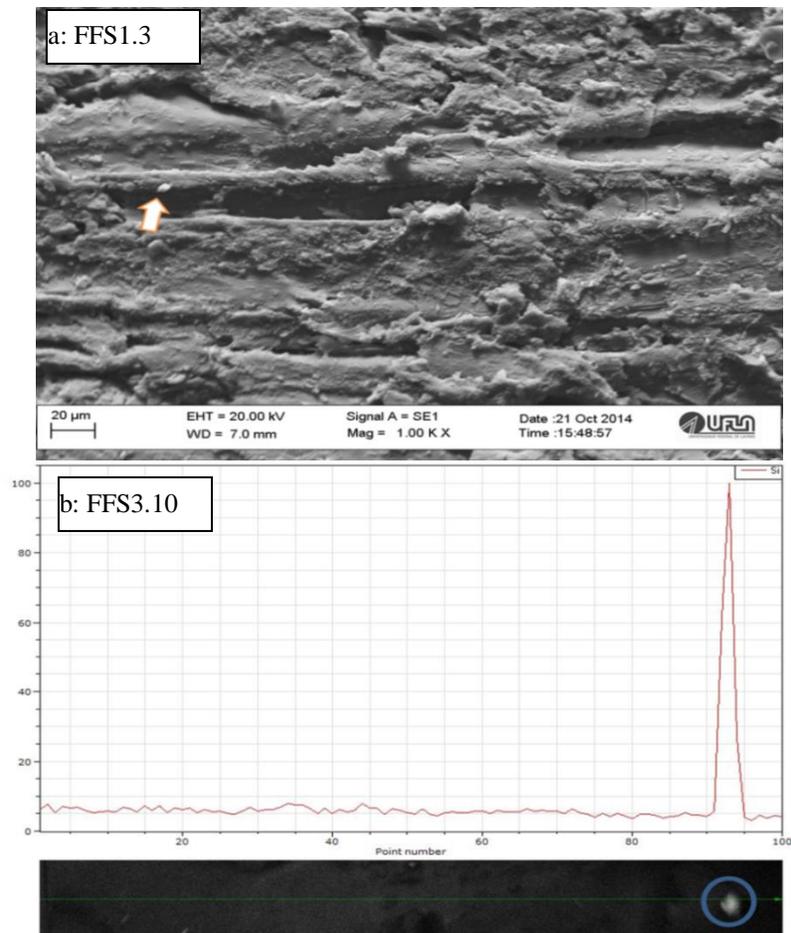


Figura 16 Fotomicrografia com aumento de 1000x amostra FFS1.3 (a) e line scan destacando os aglomerados de nanopartículas de sílica amostra FFS3.10 (b)

5.4 Análise térmica

Nos itens abaixo estão apresentados os resultados de análises térmicas dos adesivos UF e FF com adição de nanopartículas de sílica.

5.4.1 Análise termogravimétrica (TG)

A adição de nanocargas em adesivos pode aumentar a estabilidade térmica desses polímeros (CHRISAFIS et al., 2008). Para avaliar o comportamento térmico dos adesivos com adição de nanocargas de nanopartículas de sílica, foram realizadas análises termogravimétricas (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Para interpretação dos dados obtidos por TG, os termogramas foram separados em três estágios de degradação (Figura 17 e 18). Na Tabela 9, estão apresentados os resultados de perda de massa e T_{onset} dos tratamentos nas três faixas de degradação. A T_{onset} foi determinada pela intersecção da linha de extrapolação da região constante da curva com a tangente á curva do primeiro, segundo e terceiro estágio de degradação térmica dos adesivos. O T_{onset} indica a máxima temperatura de reação em cada estágio de degradação.

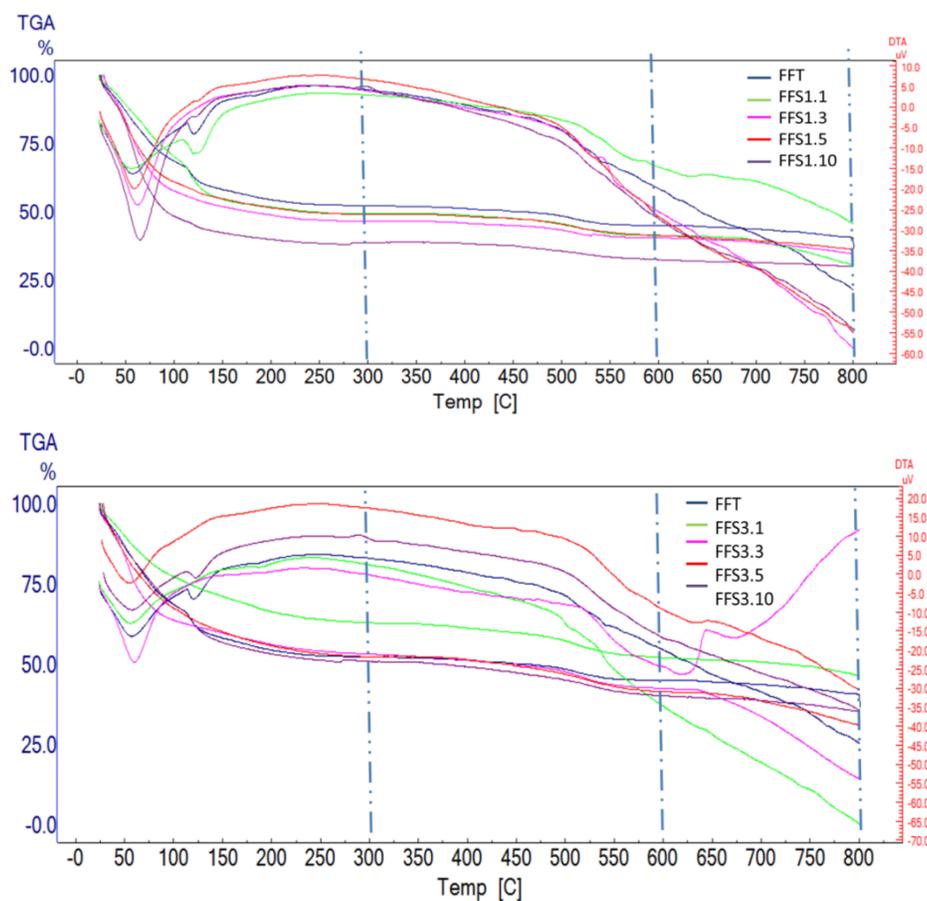


Figura 17 Termogramas do adesivo fenol-formaldeído com adição de nanopartículas de sílica

Os adesivos fenólicos possuem alta resistência à temperatura quando comparados com outros polímeros. Esses adesivos fenólicos do tipo resol podem ser convertidos em produtos altamente reticulados sem a adição de um agente de cura. Isso ocorre, em decorrência da presença de grupos hidroximetilados ligados ao anel. O aumento de temperatura pode dar início às reações de cura, a temperatura ideal para que ocorra a cura do adesivo fenólico

é de 130-200°C. Porém, essa temperatura pode variar de acordo com os tipos de reagentes envolvidos durante a síntese (BORGES, 2004).

Colin et al. (1983), em investigação da degradação térmica na cura do adesivo fenol-formaldeído, afirmaram que o processo de degradação desse adesivo é oxidativo e ocorre em três estágios distintos.

No primeiro estágio (até 300°C), ocorre grande liberação de componentes gasosos são liberados, principalmente decorrentes da perda de água das reações de condensação e dos monômeros (fenol e formaldeído) que não reagiram. No segundo estágio (até 600°C), ocorrem cisões aleatórias no retículo polimérico, assim a velocidade de reação atinge seu máximo nessa faixa. Além disso, há grande liberação de componentes gasosos como monóxido de carbono, gás carbônico, metanol, fenol, cresóis e xilenóis. No último estágio, acima de 600°C, são liberados dióxido de carbono, metanol, água, tolueno, benzeno, cresóis e xilenóis (COLIN et al., 1983; KNOP; SCHEIB, 1979).

Na Tabela 7, estão apresentados os resultados de perda de massa e *T onset* dos adesivos em diferentes estágios de degradação. Nota-se que o tratamento FFS1.1 obteve maior *T onset* entre os tratamentos do FF na faixa de até 300°C. O FF0 alcançou 38,24°C, enquanto o FFS1.1 apresentou *T onset* de 82,45°C, ou seja, foi necessário o dobro da energia para que ocorressem as reações de degradação nesse estágio. O que pode se deduzir que ocorreram mais ligações e ligações mais fortes entre as nanopartículas de sílica S1 com concentração de 1%. Como já discutido anteriormente, as nanopartículas de sílica menores possuem maior área superficial de reação e em menores concentrações tendem a aglomerar menos, ficando, assim, com mais pontos de reações livres. O tratamento FFS1.3 apresentou o maior *T onset* no estágio até 600°C, enquanto o FFS1.5 foi maior na faixa até 800°C.

Houve grande variação de perda de massa dentro dos estágios de degradação. Percebe-se que as maiores perdas de massa ocorreram no primeiro estágio de degradação e está relacionada, principalmente, com a perda de água e liberação de voláteis provenientes das reações de condensação. A maior perda de massa ocorreu no tratamento FFS1.10, com diminuição de 58,25% de sua massa, esse fato pode ser atribuído ao volume de água da solução de estabilização das nanopartículas de sílica. Borges (2004) verificou perda de massa de 28,31% para o adesivo FF puro, na faixa até 300°C. Já, Colin et al. (1983), encontraram perda de 7% nessa mesma faixa e 43% de perda de massa em temperaturas acima de 400°C.

No segundo estágio, a maior perda aconteceu no tratamento FFS3.5, com queda de 10,95% da sua massa. Porém, não houve variações significativas de perda de massa nos tratamentos do FF com as nanopartículas de sílica S3 nessa faixa de temperatura.

Na faixa de 600°C até 800°C, houve grande variação de perda de massa entre os tratamentos, sendo que o tratamento FFS3.3 apresentou maior perda, 28,12%.

Tabela 7 Resultados de perda de massa e T onset em diferentes estágios de degradação

Tratamentos	25°C-300°C		300°C-600°C		600°C-800°C		Resíduo (%)
	perda de massa (%)	T onset (°C)	perda de massa (%)	T onset (°C)	perda de massa (%)	T onset (°C)	
F0	43,723	38,24	7,174	478,10	4,508	665,47	40,50
FFS1.1	48,093	82,45	8,073	482,73	10,797	735,08	30,50
FFS1.3	49,198	44,45	6,105	499,02	5,794	644,22	34,70
FFS1.5	46,320	40,79	7,655	484,78	5,201	723,26	35,60
FFS1.10	58,253	44,95	6,161	450,66	2,391	681,41	30,10
FFS3.1	34,422	37,44	10,795	470,76	5,587	734,50	46,20
FFS3.3	42,573	40,53	10,771	472,41	28,127	669,41	14,70
FFS3.5	42,665	39,83	10,950	436,42	10,486	679288	30,90
FFS3.10	46,361	40,96	10,699	478,00	4,836	706,76	35,50

	25°C-200°C		200°C-600°C		600°C-800°C		Resíduo (%)
	perda de massa (%)	T onset (°C)	perda de massa (%)	T onset (°C)	perda de massa (%)	T onset (°C)	
U0	28,935	34,19	54,865	287,08	2,700	696,05	10,00
UFS1.1	27,881	31,80	56,618	284,50	5,939	675,61	6,00
UFS1.3	36,770	38,94	47,599	282,83	3,908	668,67	6,90
UFS1.5	19,903	89,03	61,218	282,11	3,920	654,17	14,20
UFS1.10	52,858	44,94	33,665	280,77	5,663	671,08	3,20
UFS3.1	17,974	102,2	59,368	289,58	3,741	752,90	18,80
UFS3.3	31,766	82,97	51,463	288,93	3,396	641,63	11,00
UFS3.5	35,152	89,94	50,101	288,74	2,071	733,47	10,70
UFS3.10	30,494	36,24	47,580	286,00	2,565	762,16	15,50

Na Figura 18, estão apresentados os termogramas de TG dos tratamentos UF com nanopartículas de sílica em diferentes concentrações. Os

termogramas foram divididos em três faixas ou estágios de degradação, de acordo com a literatura: até 200°C; 200°C-600°C e 600°C-800°C.

O primeiro estágio de degradação acontece até 200°C, nessa faixa ocorre evaporação de água e pequenas emissões de formaldeído (ROUMELI et al., 2012).

No segundo estágio entre 200°C e 600°C, ocorre maior degradação térmica, em decorrência, principalmente, das cisões das cadeias e os radicais formados induzem a formação de estruturas cíclicas na cadeia do polímero, o que resulta na fragmentação extensa do polímero. A degradação dos adesivos curados começa com a liberação de formaldeído, a partir de grupos de dimetil-éter e a taxa máxima de degradação ocorre quando as ligações éter metileno são destruídas (JOVANOVIC et al., 2011; ROUMELI et al., 2012). Nessa segunda etapa de degradação, são emitidos compostos como CO₂, H₂CO, NH₃, HCN e CO. Entre 232°C e 241°C a degradação é atribuída ao éter metileno e reações de reticulações do adesivo. As faixas de degradação entre 425°C até 453°C, são derivadas da desidratação do grupo silanol em partículas amorfas de sílica, provocando reduções pequenas de massa. A degradação na temperatura de aproximadamente 538°C está relacionada à perda de água a partir da sílica, com a modificação da sua estrutura (JOVANOVIC et al., 2011).

No terceiro estágio, entre 600°C e 800°C, é indicado pela pequena e lenta perda de massa da amostra. Nesta etapa, ocorre a perda de água quimicamente ligada e que está contida em hidroxilas do grupo silanol para formar estruturas simples ou duplas de SiO₂ (JOVANOVIC et al., 2011).

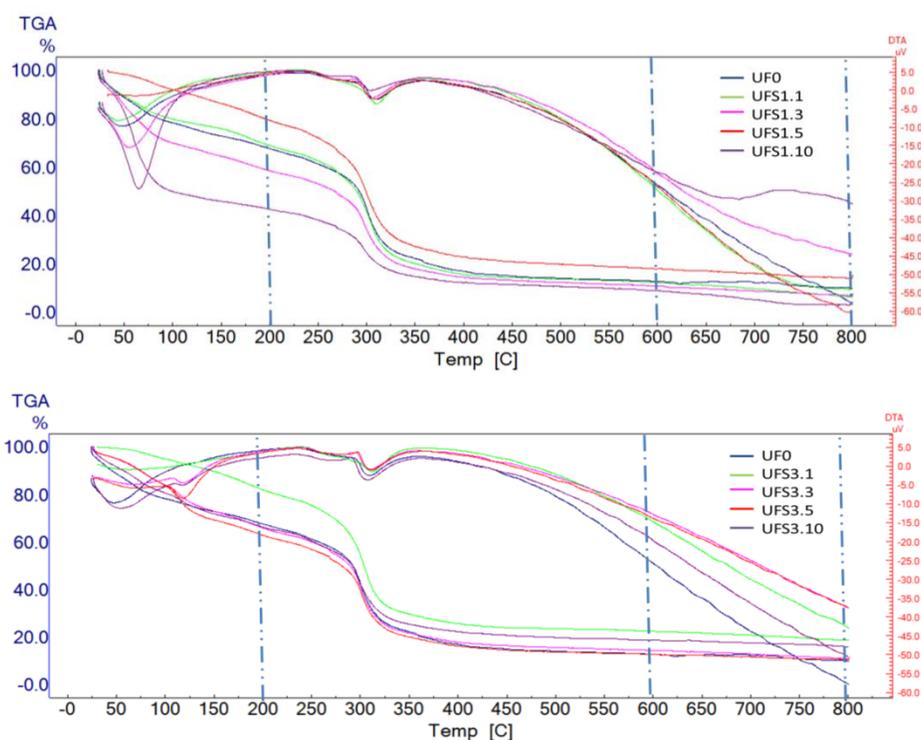


Figura 18 Termogramas do adesivo ureia-formaldeído com adição de nanopartículas de sílica

Os valores de perda de massa e T_{onset} dos tratamentos com UF em diferentes faixas de degradação estão apresentados na Tabela 9.

O tratamento UFS1.5 obteve maior T_{onset} entre os tratamentos do UF na faixa de até 300°C. O UF0 atingiu 34,10°C, enquanto o UF1.5 apresentou T_{onset} de 89,03°C, ou seja, foi necessário o dobro da energia para que ocorressem as reações de degradação nesse estágio. O tratamento UFS3.1 apresentou o maior T_{onset} no estágio até 600°C, enquanto o UFS3.10 foi maior na faixa até 800°C

Diferentemente dos tratamentos com FF, as maiores perdas de massa ocorreram no segundo estágio de degradação e está relacionada às cisões das

cadeias do polímero. A maior perda de massa ocorreu no tratamento UF1.5, com redução de 54,86% de sua massa.

De acordo com Roumeli et al. (2012), a adição de nanopartículas de sílica não afeta a estabilidade térmica da UF pura em temperaturas acima de 200°C, os autores encontraram perda de 30% a 266°C na UF pura e 272°C na UF com adição de 3,5% de nanopartículas; e 50% de perda de massa na UF pura a 285°C e 292°C na UF com adição de 3,5% de nanopartículas.

Erman e Mark (1997) afirmam que a incorporação de sílica em adesivo aumenta a temperatura de degradação em termos oxidativos dos polímeros, em razão da inativação dos grupos OH terminais da sílica que participam do processo de degradação. Jovanovic et al. (2011), relatam que a massa residual em temperaturas elevada, por exemplo 800°C, foram encontradas e relacionadas ao aumento da quantidade de sílica nos compósitos.

5.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é um método de análise térmico a partir do qual é possível avaliar o comportamento térmico de materiais orgânicos e inorgânicos. As curvas calorimétricas do DSC é uma ferramenta que pode ser utilizada em estudos sobre o comportamento de adesivos, em função das reações do tempo de cura, possibilitando avaliar a quantidade de energia necessária para que ocorra a polimerização do adesivo, podendo inferir, assim, qual o melhor tempo de prensagem dos painéis.

De acordo com Carneiro (2006), com o DSC é possível determinar os parâmetros cinéticos de reação de diversos tipos e inclusive dos processos de cura de polímeros termofixos.

A cinética de reações dos adesivos é avaliada a partir dos valores de energia consumida ou absorvida para que ocorram as reações. No caso do

adesivo, sabe-se que as reações de cura acontecem, em razão dos processos exotérmicos (Figura 19). Na Figura 19 a e b, mostram-se as curvas calorimétricas do adesivo UF (ALMEIDA, 2009) e do adesivo FF (MA et al., 2005). Nota-se que as reações de cura ocorrem exotermicamente.

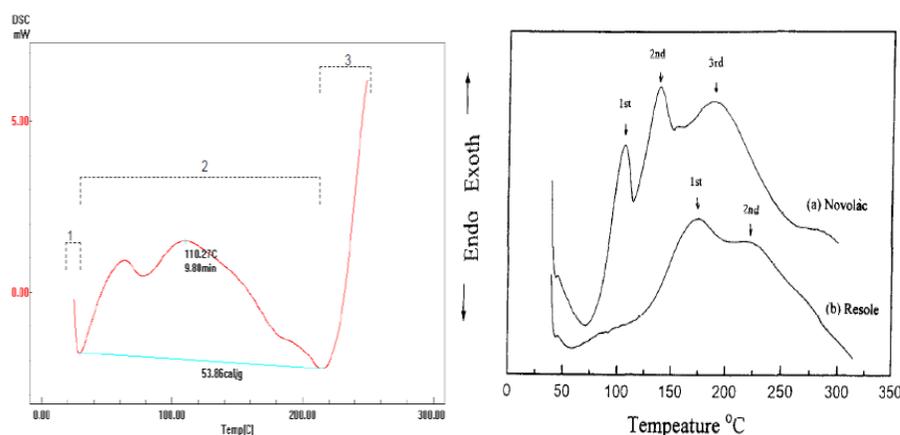


Figura 19 A) Termograma do adesivo UF (ALMEIDA, 2009). B) Termograma do adesivo FF

Fonte: (MA et al., 2005).

Na Figura 20, encontram-se as curvas calorimétricas dos adesivos UF e FF sem a adição de nanopartículas de sílica. Na curva de DSC da UF, distinguem-se três picos distintos, sendo o primeiro endotérmico e o segundo e terceiro exotérmicos. O primeiro pico é atribuído à evaporação de água e pequenas emissões de formaldeído. O segundo ponto, consiste nas reações de reticulação do adesivo. Por fim, o terceiro pico representa as reações de decomposição do adesivo.

Já, no adesivo FF, distinguem-se dois picos, um endotérmico e o segundo exotérmico (Figura 20). Segundo Borges (2004), com a complexidade das reações paralelas a reação de cura, não é possível obter temperaturas

exotérmicas e energia envolvidas nesse processo. Esse autor diz que o pico endotérmico que impede a visualização do pico exotérmico é decorrente da liberação de água da reação de cura na região de 80 a 120°C.

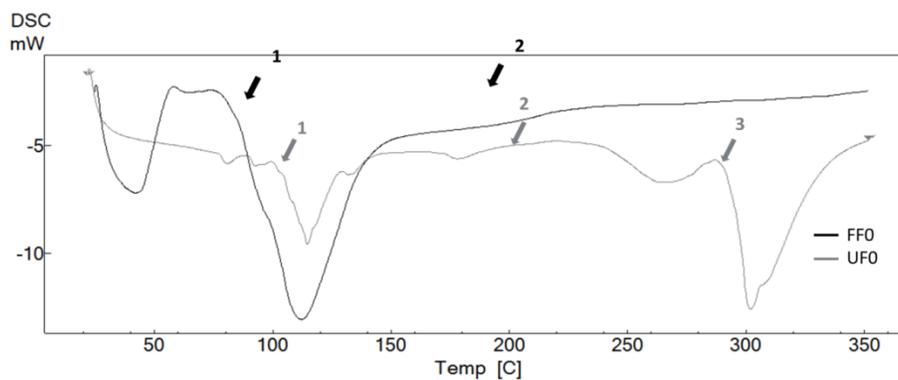


Figura 20 Termograma dos adesivos sem adição de nanopartículas de sílica

As curvas calorimétricas dos adesivos com adição de nanopartículas de sílica estão apresentadas na Figura 21 a e b. É possível observar que houve um pequeno deslocamento para temperatura mais elevadas no DSC, do pico endotérmico dos tratamentos com adição de nanocarga S3, o que indica, neste caso, que as nanopartículas de sílica dificultam as reações de cura do adesivo. Para a UF com S1, nota-se não houve padrão de deslocamento de temperatura.

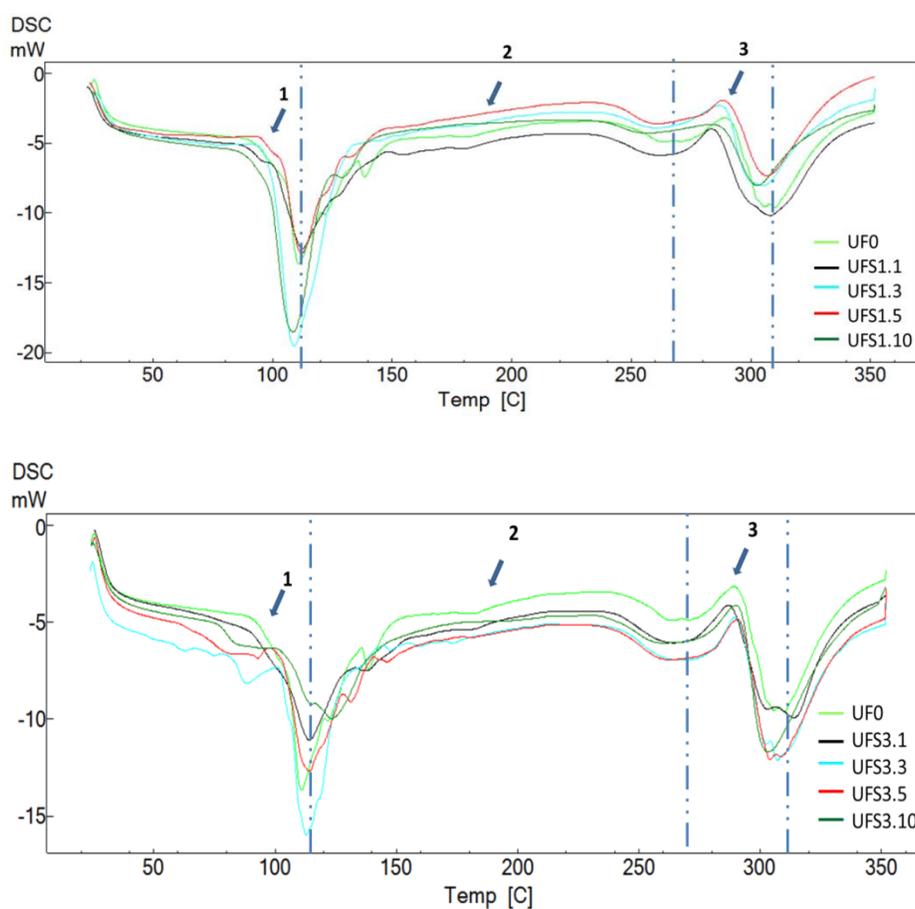


Figura 21 Curvas calorimétricas do adesivo ureia-formaldeído (UF) com adição de nanopartículas de sílica

Os resultados de entalpia e temperatura do pico das curvas calorimétricas dos tratamentos com UF estão apresentados na Tabela 8. Observa-se que a UF pura apresentou maior entalpia entre os tratamentos. Nota-se que para o segundo pico (pico exotérmico) o tratamento UFS1.1 obteve maior entalpia, 463,39J/g. As reações exotérmicas da UF que possuem maiores valores de entalpia se encontram em nível energético mais alto, consumindo maior tempo de reação para atingir níveis energéticos mais baixos,

característicos da fase de polimerização exigindo mais tempo de prensagem (ALMEIDA, 2009). Segundo Silva (2008), a necessidade de energia durante a cura pode ser decorrente de uma resina mais condensada. Roumeli et al. (2012), afirmam que a adição de nanopartículas de sílica na UF pode aumentar a temperatura das reações de cura do adesivo, porque as nanopartículas interagem com a cadeia polimérica a partir de formações de ligações com ela ou participa das reações de condensação, dessa forma, a cadeia necessita de mais energia a fim de reticular.

Tabela 8 Resultados de entalpia e temperatura de pico do adesivo UF com adição de nanopartículas de sílica

Tratamentos	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Entalpia J/g	Tp °C	Entalpia J/g	Tp °C	Entalpia J/g	Tp °C
U0	-356,35	110,92	391,85	234,65	11,81	288,99
UFS1.1	-270,3	112,44	150,7	227,23	98,95	283,52
UFS1.3	-445,5	108,89	174,56	231	120,81	286,55
UFS1.5	-166,21	112,87	394,98	231,78	134,9	288,69
UFS1.10	-265,56	106,23	274,54	128,89	133,63	284,76
UFS3.1	-149,91	114,25	321,61	230,37	110,05	286,81
UFS3.3	-251,88	112,82	280,9	222,8	116,34	289,58
UFS3.5	-92,46	114,07	457,55	219,5	156,24	290,59
UFS3.10	-131,53	123,11	230,48	229,34	151,41	289,88

Na Figura 22, estão apresentadas as curvas de DSC do adesivo FF com adição de nanocarga de sílica. É possível distinguir dois picos, um endotérmico e o segundo exotérmico. Observa-se um pequeno pico exotérmico entre 110-130°C (Pico 1), este está relacionado à reação entre o fenol residual e o formaldeído. Já, o segundo pico exotérmico 130-180°C (Pico 2), representa a

conversão da hexamina em NH_3 e formaldeído, a fim de formar estruturas reticuladas (MA et al., 2005).

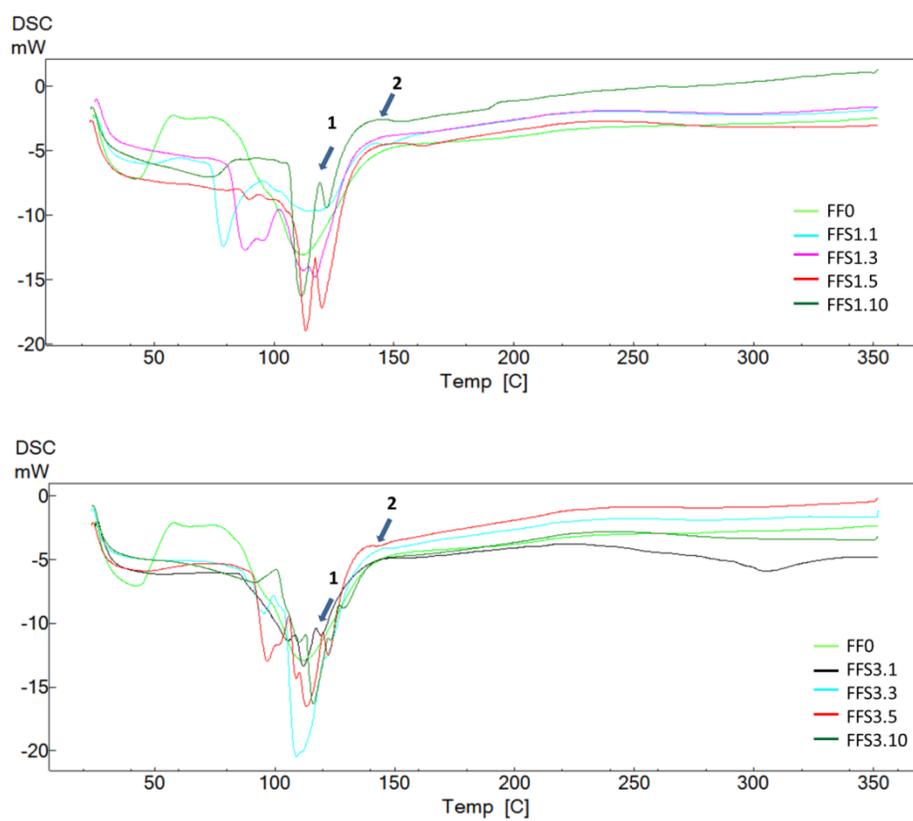


Figura 22 Curvas calorimétricas do adesivo fenol-formaldeído (FF) com adição de nanopartículas de sílica

6 CONCLUSÕES

A adição de nanopartículas de sílica S3 nos adesivos FF e UF, aumentou a viscosidade, teor de sólidos e pH e diminuiu o tempo de gel do adesivo. O que pode-se inferir que a adição de nanocarga de sílica influi diretamente nas propriedades dos adesivos.

O tempo de gel dos adesivos com nanocarga de S3 foi inferior aos adesivos com S1, o que indica que é necessário um menor tempo de polimerização dos adesivos com nanopartículas de sílica S3.

A penetração dos adesivos na madeira foi satisfatória, o adesivo atingiu os canais resiníferos, traqueídes e as células dos raios da madeira. A adição de nanocarga aumentou a penetrabilidade do adesivo nas juntas coladas.

Verificou-se, a partir das análises microscópicas, que quanto menor a concentração de nanopartículas de sílica nos adesivos, maior a dispersão destas. Nota-se que o tamanho das nanopartículas também influi diretamente na formação de agregados. Quanto maior a nanopartícula menor a dispersão das nanopartículas. A formação de agregados pode dificultar a interação madeira-adesivo, afetando a qualidade da adesão e diminuir a resistência mecânica das juntas coladas.

A adição de nanocarga de nanopartículas de sílica pode aumentar a temperatura e o tempo de degradação do adesivo, conseqüentemente afeta a temperatura de cura do adesivo. Foi observado um pequeno deslocamento para temperaturas mais elevadas no DSC, do pico endotérmico dos tratamentos com adição de nanocarga S3, o que indica, nesse caso, que as nanopartículas de sílica dificultam as reações de cura do adesivo.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, V. C. **Efeito da adição de carga e extensor nas propriedades do adesivo uréia-formaldeído e dos compensados de *Pinus elliottii* e *Schizolobium Amazonicum***. 2009. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Annual book of ASTM standards: adhesives D 2339-98**. Philadelphia, 2000. 600 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 1037: standard test methods for evaluating properties of wood-base fiber and particle panel materials**. Philadelphia, 1999. 31 p.
- ANTON, J. J. **Avaliação térmica, mecânica e morfológica de incorporação de nanopartículas de sílica coloidal em matriz de poli (etileno-co-acetato de vinila)**. 2009. 47 p. Monografia (Graduação em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- ARAFI, I. M. et al. Sol-gel preparation and properties of inter-penetrating, encapsulating and blend silica-based urea-formaldehyde hybrid materials. **European Polymer Journal**, New York, v. 40, n. 7, p. 1477-1487, Apr. 2004.
- BERGNA, H.; ROBERTS, W. **Colloidal silica: fundamentals and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2006. v. 131, 912 p.
- BORGES, S. G. **Síntese e caracterização de resinas fenólicas líquidas do tipo novolaca aplicáveis no processo de pultrusão**. 2004. 112 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- 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**, New York, v. 29, n. 24, p. 3543-3553, Dec. 2010.
- CARNEIRO, A. C. O. **Efeito da hidrólise ácida e sulfitação de taninos de *Eucalyptus grandis* W Hill ex Maiden e *Anadenanthera peregrina* Speg., nas propriedades dos adesivos**. 2006. 158 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

CHANDLER, J. G.; BRANDON, R. L.; FRIHART, C. R. Examination of adhesive penetration in modified wood using fluorescence microscopy. In: ADHESIVE AND SEALANT CONUNCIL SPRING CONVENTION AND EXPOSITION, 2005, Columbus. **Anais eletrônicos...** Bethesda, 2005. 10 p. Disponível em: <<http://www.treearch.fs.fed.us/pubs/23115>>. Acesso em: 30 maio 2015.

CHRISSAFIS, K. M. et al. Thermal and dynamic mechanical behavior of bionanocomposites: fumed silica nanoparticles dispersed in poly (vinyl pyrrolidone), chitosan and poly (vinyl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 110, n. 3, p. 1739-1749, July 2008.

CHRONAKIS, I. S. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process: a review. **Journal of Materials Processing Technology**, Amsterdam, v. 167, n. 2/3, p. 283-293, Aug. 2005.

COLIN, F. A. et al. Investigation of the mechanism of the thermal decomposition of cured phenolic resins by high-resolution carbon-13 CP/MAS solid-state NMR spectroscopy. **Macromolecules**, Washington, v. 16, n. 7, p. 1216-1219, July 1983.

DUNKY, M. Urea-formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, v. 18, n. 2, p. 95-107, Mar. 1998.

ERMAN, B.; MARK, J. E. **Structures and properties of rubberlike networks**. New York: Oxford University, 1997. p. 265-306.

FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood handbook**: wood as an engineering material. Madison, WI: Department of Agriculture/Forest Service, 1999. 463 p. (General technical report FPL; GTR-113).

FRIHART, C. R. Wood adhesion and adhesives. In: ROWEL, R. **Wood chemistry and wood composites**. New York: CRC Press, 2006. chap. 9, p. 256-313.

FURUNO, Q. Z. et al. Evaluation of three test methods in determination of formaldehyde emission from particleboard bonded with different mole ratio in the urea-formaldehyde resin. **Building and Environment**, Oxford, v. 42, n. 3, p. 1242-1249, Mar. 2007.

GINDL, W.; SCHÖBERL, T.; JERONIMIDIS, G. The interphase in phenol–formaldehyde and polymeric methylene di-phenyl-di-isocyanate glue lines in wood. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, Guildford, v. 24, n. 4, p. 279-286, Aug. 2004.

GUINGAB, J. D. et al. Stability of silver colloids as substrate for surface enhanced Raman spectroscopy detection of dipicolinic acid. **Talanta**, London, v. 74, n. 2, p. 271-274, Nov. 2007.

HE, Z.; ZHANG, Y.; WEI, W. Formaldehyde and VOC emissions at different manufacturing stages of wood-based panels. **Building and Environment**, Oxford, v. 47, p. 197-204, Jan. 2012.

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

IWAKIRI, S. et al. Avaliação da qualidade de painéis compensados produzidos com lâminas de madeira de *Schizolobium amazonicum*. **Floresta**, Curitiba, v. 41, n. 3, p. 451-458, jul./set. 2011. Disponível em: <<http://ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/floresta/article/view/23991/16037>>. Acesso em: 07 abr. 2013.

IWAKIRI, S. et al. Painéis de madeira aglomerada. In: IWAKIRI, S. (Ed.). **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF, 2005. p. 137-182.

JOVANOVIĆ, S. et al. Thermal behavior of modified urea–formaldehyde resins. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 104, n. 3, p. 1159-1166, Dec. 2011.

KNOP, A.; SCHEIB, W. **Chemistry and application of phenolic resins**. Berlin: Springer-Verlag, 1979. 53 p.

KOPP, W. **Síntese e ativação superficial de novos suportes magnéticos para imobilização de enzimas**. 2013. 198 p. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

LIN, Q. et al. Property of nano-SiO₂/urea formaldehyde resin. **Frontiers of Forestry in China**, Beijing, v. 1, n. 2, p. 230-237, June 2006.

LIN, Q.; YANG, G. D.; LIU, J. H. Application and mechanism principium research on nano-SiO₂/urea formaldehyde resin. **Journal of Fujian College of Forestry**, Fujian, v. 25, n. 2, p. 97-102, 2005.

MA, H. et al. "Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin". **Polymer**, Guilford, v. 46, n. 23, p. 10568-10573, Nov. 2005.

MALVERN INSTRUMENTS. **Zetasizer nano user manual**. Worcestershire, 2007. Disponível em:
<<http://physics.nyu.edu/grierlab/manuals/ZetasizerNanoUserManual.pdf>>.
Acesso em: 05 jan. 2015.

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

MENDES, R. F. et al. Efeito da inclusão laminar e do tipo de adesivo sobre as propriedades de painéis OSB de pinus oocarpa. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 3, n. 2, p. 116-127, nov. 2012.

MENDES, R. F. et al. Painéis aglomerados produzidos com bagaço de cana em associação com madeira de eucalipto. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 86, p. 285-295, jun. 2010.

MIRHOSSEINI, H. et al. Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on zeta-potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, New York, v. 315, n. 1/3, p. 47-56, Sept. 2008.

MYERS, G. E. Investigation of urea-formaldehyde polymer cure by infrared. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 26, n. 2, p. 747-764, Mar. 1981.

NDAZI, B. et al. Production of rice husks composites with Acacia mimosa tannin-based resin. **Journal of Materials Science**, Norwell, v. 41, p. 6978-6983, Feb. 2006.

ORTEGA, F. S.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. Análise da relação entre distancia de separação entre partículas (IPS) e viscosidade de suspensões. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v. 45, n. 295, p. 155-159, maio 1999.

PANDOLFELLI, V. C. et al. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. 2. ed. São Paulo: Fazendo Arte, 2000. 224 p.

PARK, B. D. et al. Empirical correlations between test methods of measuring formaldehyde emission of plywood, particleboard and medium density fiberboard. **European Journal of Wood and Wood Products**, Berlin, v. 69, n. 2, p. 311-316, May 2011.

PAVLIDOU, E. et al. Mechanical properties and morphological examination of isotactic polypropylene/SiO₂ nanocomposites containing PP-g-MA as compatibilizer. **Journal of Physics: Conference Series**, Philadelphia, v. 10, p. 190-193, Nov. 2005.

PETRIE, E. M. **Handbook of adhesives and sealants**. Toronto: McGraw-Hill Professional, 2000. 896 p.

PIZZI A.; MITTAL K. L. **Handbook of adhesive technology**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1994. 1024 p.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. 2nd ed. rev. and exp. London: CRC Press, 2003. 1117 p.

ROUMELI, E. et al. Synthesis, characterization and thermal analysis of urea formaldehyde/nano SiO₂ resins. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 527, p. 33-39, Jan. 2012.

SALARI, A. et al. Improving some of applied properties of oriented strand board (OSB) made from underutilized low quality paulownia (*Paulownia fortunei*) wood employing nano-SiO₂. **Industrial Crops and Products**, New York, v. 42, n. 1, p. 1-9, Mar. 2013.

SHI, J. et al. Improvement of wood properties by urea-formaldehyde resin and nano-SiO₂. **Frontiers of Forestry in China**, Beijing, v. 2, n. 1, p. 104-109, Mar. 2007.

SILVA, F. de A. S.; AZEVEDO, C. A. V. de. Principal components analysis in the software assistat-ataistical attendance. In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 7, Reno, NV, 2009. **Proceedings...** Reno, NV: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009. p. 22-24.

SILVA, F. J. C. **Caracterização de resinas de ureia-formaldeído**. 2008. 38 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2008.

WANG, H. et al. Solid-state composite electrolyte LiI/3 hydroxypropionitrile/SiO₂ for dye-sensitized solar cells. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 127, n. 17, p. 6394-6401, May 2005.

WANG, Z. et al. Bonding strength and water resistance of starch-based wood adhesive improved by silica nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, London, v. 86, n. 1, p. 72-76, Jan. 2011.

WORRAL, W. E.; BALDO, J. B. Clays and ceramic raw materials. London: Elsevier Applied Science, 1986. 239 p.

YANG, H. et al. Study on the phase structures and toughening mechanism in PP/EPDM/SiO₂ ternary composites. **Polymer**, Guildford, v. 47, n. 6, p. 2106-2115, Mar. 2006.

ZHANG, Z. X. et al. Effect of flame retardants on mechanical properties, flammability and foamability of PP/wood-fiber composites. **Composites: Part B: Engineering**, Surrey, v. 43, n. 2, p. 150-158, Mar. 2012.