

EFEITO DA NANOCELULOSE ÁCIDA NA POLIMERIZAÇÃO DE RESINA UREIA-FORMALDEÍDO

LUCAS ROBERTO DI SALVO MELLO¹; MÁRIO LÚCIO MOREIRA²; SÉRGIO DA SILVA CAVA²; ÉRIKA DA SILVA FERREIRA²; GABRIEL VALIM CARDOSO³

¹*Universidade Federal de Pelotas – lucas.mello@ufpel.edu.br*

²*Universidade Federal de Pelotas – sergiocava@gmail.com; mlucio3001@gmail.com; erikaferreira@yahoo.com*

³*Universidade Federal de Pelotas – gabriel.valim.cardoso@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, painéis de madeira reconstituída são produzidos, normalmente, com partículas de pinus e eucalipto, colados com resinas sintéticas. A resina sintética mais usada em painéis aglomerados é a ureia-formaldeído (UF), a qual deve ser aplicada na sua forma líquida para que se disperse, aumentando o contato com as partículas e melhorando a sua capacidade umectante.

A resina UF polimeriza por reação posterior, a qual é facilitada pela aplicação de um agente de cura ou catalisador e pela aplicação de calor. O uso de um catalisador se faz necessário para que ocorra a acidificação da resina e o processo de polimerização. Os catalisadores mais utilizados são o sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e o cloreto de amônio (NH_4Cl) FINK (2005).

A obtenção de fibras de celulose em nanoscala e sua aplicação como reforço de compósitos e nanocompósitos biodegradáveis tem despertado grande atenção nos últimos anos, devido as propriedades de alta razão de aspecto, cristalinidade e área superficial, excelentes propriedades mecânicas, combinadas com baixo peso, biodegradabilidade e pelos benefícios ambientais causados pelo seu uso EICHHORN et al. (2010); MONDRAGON et al. (2015).

O principal processo para o isolamento de nanocelulose a partir de fibras de celulose é baseado na hidrólise ácida com ácidos fortes. As regiões amorfas ou não-cristalinas das fibras são preferencialmente hidrolisadas, enquanto que as regiões cristalinas que têm uma maior resistência ao ataque ácido permanecem intactas MOON et al. (2011); BOUJEMAoui et al. (2015).

A neutralização do pH da nanocelulose obtida compreende uma série de etapas que iniciam com diluições, passando pela centrifugação, ultrassonificação e finalmente diálise. Estes processos envolvem tempo, custos econômicos de processamento e custos ambientais pela geração e tratamento de efluentes ácidos que chegam a ordem 12 litros para 290 ml de suspensão de nanocristais de celulose SILVA et al. (2011).

O trabalho busca uma alternativa para eliminar os processos de neutralização da nanocelulose ácida e avaliar a interação da nanocelulose com a resina UF, verificando a ação da acidez da nanocelulose no processo de polimerização e a influência dos nanocristais na resistência à degradação térmica da resina.

2. METODOLOGIA

Nanocristais de celulose foram obtidos seguindo procedimentos adaptados de SILVA et al. (2011). A síntese da nanocelulose partiu de polpa branqueada kraft seca de *Eucalyptus* sp, a qual foi moída em moinho de facas tipo Willey. A polpa celulósica moída sofreu o processo químico de hidrólise ácida por meio de aquecimento em banho-maria com utilização de ácido sulfúrico com 65% m/m de concentração.

Para cada grama de polpa celulósica seca, acrescentou-se 10mL de ácido. A hidrólise teve duração de dez minutos, e o banho-maria foi mantido a 50°C.

Os nanocristais de celulose foram filtrados em cadinho de vidro sinterizado com porosidade nº 3 e a reação foi paralisada quando o material entrou em contato com 500mL de água destilada a temperatura ambiente. A solução permaneceu reservada em bêquer de 1000mL sob refrigeração por um período de 24 horas para a decantação da nanocelulose e posterior retirada do sobrenadante.

Para aumentar o teor de sólidos da nanocelulose, a mesma foi centrifugada por 25 minutos a uma velocidade de 4000 rpm. A nanocelulose obtida não foi neutralizada para garantir o pH ácido necessário para a polimerização da resina ureia-formaldeído. Uma parte da nanocelulose teve o pH neutralizado, através de diluições, seguidas de centrifugação, para então serem secas e caracterizadas, utilizando a técnica de Difração de Raios-X (DRX).

Foi realizado o teste do tempo de formação de gel da resina ureia-formaldeído com o sulfato de amônio (2%) e nanocelulose ácida (2, 4, 8 e 16%) como proporção do teor de sólidos do catalisador em relação ao peso de sólidos da resina de acordo com FERREIRA (2010).

A pesquisa foi conduzida com uso de delineamento inteiramente casualizado, sendo composto de cinco tratamentos e três repetições por tratamento, totalizando 15 amostras.

Após atingirem o estado vítreo, as resinas foram mantidas em temperatura de 20°C e umidade relativa de 65%, para climatização e posterior realização de análise termogravimétrica (TGA) e derivada (DTG) para determinação da perda de massa utilizando-se o equipamento TG 209 F1 modelo Iris da marca NETZSCH do Laboratório de Pesquisa de Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica do Departamento de Física da Universidade Federal de Pelotas, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min e um fluxo de nitrogênio de 50mL/min.

A normalidade dos dados foi avaliada pelo teste de *Shapiro Wilks* e a verificação da homogeneidade das variâncias pelo teste de *Barlett*. Os tempos de formação de gel da resina foram submetidas à análise de variância (ANOVA), havendo rejeição da hipótese de nulidade pelo teste F, aplicou-se o teste *Tukey* ao nível de 5% de significância para comparação entre as médias.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma parte da nanocelulose teve o pH neutralizado para serem secas e caracterizadas, utilizando a técnica de Difração de Raios-X (DRX) (Figura 1).

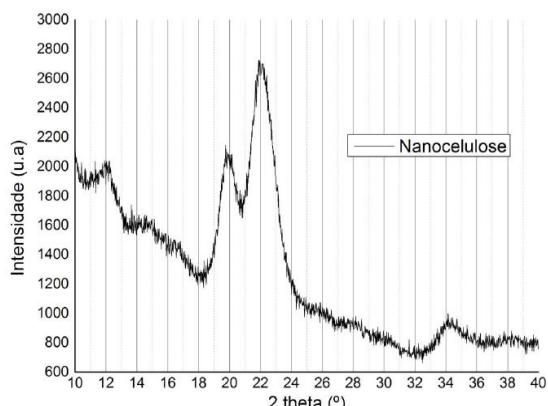


FIGURA 1. Difratograma de Raios-X da nanocelulose.

Pode ser observado que o difratograma da nanocelulose de *Eucalyptus* sp. é característico de celulose tipo I, onde o halo de regiões de domínios cristalográficos contidos em uma região amorfã e o pico cristalino ficam situados entre os ângulos $18^\circ \leq 2\theta \leq 20^\circ$ (021) e $22^\circ \leq 2\theta \leq 23^\circ$ (002), respectivamente LENGOWSKI et al. (2013).

Na Tabela 1 são apresentados os cinco tratamentos testados e os respectivos tempos de formação de gel (TFG). De acordo com Lessmann (2008), o TFG simula a cura da resina ao longo do tempo onde, a viscosidade aumenta até que a mesma alcance estado de gel, de consistência pastosa, e continua avançando até formar estado vítreo ou rígido.

TABELA 1. Tempo de formação de gel durante a polimerização da resina ureia-formaldeído.

TRATAMENTO	CATALISADOR DA RESINA UREIA-FORMALDEÍDO	TEOR DE SÓLIDOS DO CATALISADOR X TEOR DE SÓLIDOS DA RESINA (%)	TEMPO (SEGUNDOS)	CV (%)
01	SULFATO DE AMONIO	2	197 ^a	0,4
02	NANOCELULOSE ÁCIDA	2	79 ^b	1,0
03	NANOCELULOSE ÁCIDA	4	53 ^c	10,8
04	NANOCELULOSE ÁCIDA	8	29 ^d	7,2
05	NANOCELULOSE ÁCIDA	16	24 ^d	3,4

Em que: médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade; CV = coeficiente de variação.

Utilizando-se 2% de nanocelulose, o tempo de polimerização da resina em relação ao catalisador padrão, reduziu cerca de 2,5 vezes, levando pouco mais de um minuto para alcançar o estado de gel. Com 4% de nanocelulose, o tempo foi aproximadamente 4 vezes mais rápido que o catalizador padrão. O aumento na dosagem de nanocelulose ácida até uma concentração de 8% proporcionou uma redução do tempo de formação de gel da resina UF. O TFG da resina ureia-formaldeído catalisada com 8% e 16% de nanocelulose ácida não diferiram estatisticamente entre si e foram de 29 e 24 segundos, respectivamente. Esse tempo foi cerca de oito vezes mais rápido do que o tempo de formação de gel da resina catalisada com sulfato de amônio.

Os resultados de perda de massa das resinas UF em estado vítreo em função da temperatura podem ser observados na Figura 2.

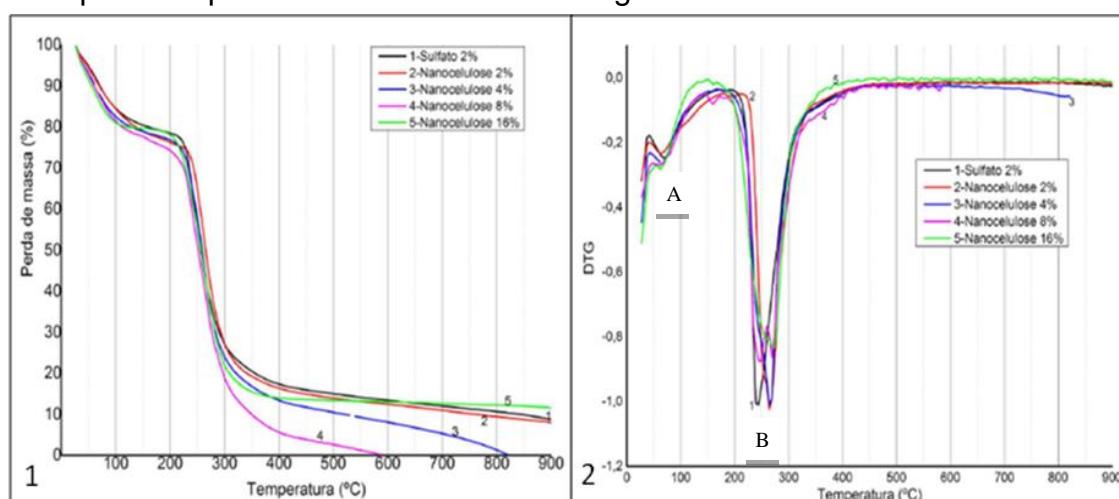


Figura 2. TGA (1) e DTG (2) das resinas UF polimerizadas com sulfato de amônio (2%) e nanocelulose ácida com dosagens de 2, 4, 8 e 16%.

Todos os tratamentos apresentaram comportamento similar, indicando que a presença da nanocelulose não afetou a estabilidade térmica da resina UF. Perdas de massa em temperaturas inferiores a 100°C devem-se a evaporação de água como observa-se pelo pico (A) da Figura 2.2. A perda de massa mais significativa para todos os tratamentos ocorre de forma intensa acima de 200°C, superior a temperatura de 180°C que geralmente é utilizada durante a prensagem de painéis de madeira reconstituída. Segundo Gardner et al. (2008) a celulose inicia sua decomposição térmica a partir de 260°C, este valor coincide perfeitamente com a posição do pico endotérmico (B) da Figura 2.2, onde novamente ocorre uma transição de fase associada a uma mudança de estado por meio de calor absorvido.

4. CONCLUSÕES

A nanocelulose ácida reduziu o tempo de formação de gel durante a polimerização da ureia-formaldeído em relação o catalisador padrão e não afetou a estabilidade térmica da resina.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BOUJEMAOUI, A. et al. Preparation and characterization of functionalized cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 115, p. 457-464, 2015.
- EICHHORN, S. J. et al. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 1, p. 1-33, 2010.
- FERREIRA, Érika da Silva. **Propriedades físico-mecânicas de painéis de fibras de média densidade (MDF) produzidos com resinas convencionais e modificadas com tanino de acácia negra**. 2010. 212 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- FINK, Johannes Karl. Urea/formaldehyde resins. In: FINK, Johannes Karl. (Org.). **Reactive Polymers Fundamentals and Applications**, New York: William Andrew, 2005. p. 283-298.
- GARDNER, D. J. et al. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 22, p. 545-567, 2008.
- LENGOWSKI, E. C. et al. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis**, v. 41, n. 98, p. 185-194, 2013.
- LESSMANN, Valter Ernesto. **Estudo da reação de cura de resinas ureia-formol por espectrometria de ressonância magnética nuclear**. 2008. 121 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- MONDRAGON, G. et al. Bionanocomposites based on gelatin matrix and nanocellulose. **European Polymer Journal**, v. 62, p. 1-9, 2015.
- MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**. n. 40, p. 3941-3994, 2011.
- SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O.; KOGA, M. T. **Isolamento de nanocristais a partir de pasta celulósica kraft branqueada de eucalipto**. In: 44º Congresso e exposição internacional de celulose e papel, São Paulo, 2011. 13 p. Disponível em: <http://www.celsofoelkel.com.br/artigos/outros/02_Nanocristais%20de%20polpa%20eucalipto.pdf>. Acesso em: 14 ago. 2015.