

EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE NAS PROPRIEDADES DE RESINAS TERMOFIXAS

ARTHUR GARCIA LUCAS¹; CÍNTIA BOLDT SOUZA²; MATEUS FISS TIMM²;
PEDRO HENRIQUE DE MORAES KOLTON²; ÉRIKA DA SILVA FERREIRA³

¹Universidade Federal de Pelotas – arthurglucass@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – cboldt297@gmail.com; mateustiss@gmail.com;
phkolton1@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – erika.ferreira@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Por anos os adesivos têm sido utilizados em uma gama de aplicações e até o início do século as matérias-primas essencialmente empregadas eram de origem vegetal ou animal, como por exemplo resinas naturais extraídas de árvores ou sangue de animais.

Por outro lado, a substituição de madeira maciça por seus derivados continua crescendo e, com isso, o consumo de adesivos sintéticos. De acordo com Motta et al. (2014), são classificados como adesivos termofixos aqueles que curam pela ação de calor e/ou de catalisador, e suas juntas são rígidas, não delaminando quando sujeito à umidade ou aquecimentos, onde destaca-se as resinas fenólicas e ureicas.

Por volta de 1930, começou a ser empregada em escala industrial a primeira resina sintética à base de fenol-formaldeído. Nesta mesma época também começou a ser empregado o adesivo à base de ureia-formaldeído, na produção de móveis e madeira compensada para uso interno. Este adesivo à base de ureia apresentava pouca resistência à água quando comparado às resinas fenólicas, entretanto, a cura era processada em temperatura mais baixa e menor custo (CAMPOS & LAHR, 2004).

Com o avanço tecnológico no segmento de nanomateriais a nanocelulose tem posição de destaque atualmente por apresentar propriedades e desempenhos com potenciais superiores às das fibras convencionais de celulose (SIQUEIRA, 2010). A utilização desse material como reforço em adesivos empregados para produção de compósitos base madeira vem sendo cada vez mais estudada no Brasil e exterior apresentando propriedades satisfatórias nos painéis (VEIGEL et al. 2012; CANDAN et al., 2015; CARDOSO et al., 2016; MORAIS JÚNIOR, 2017).

Nesse contexto o presente estudo teve como objetivo avaliar o efeito da incorporação de nanofibrilas de celulose nos parâmetros de qualidade das resinas termofixas ureia-formaldeído e fenol-formaldeído empregadas na produção de painéis de madeira reconstituída.

2. METODOLOGIA

O experimento foi desenvolvido no Laboratório de Painéis de Madeira (LAPAM) vinculado ao curso de Engenharia Industrial Madeireira, Centro de Engenharias (CEng) da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL).

Para este estudo foram analisadas as resinas ureia-formaldeído e fenol-formaldeído, com nomes comerciais Cascamite MDP e Cascophen HL 7090, respectivamente, doadas pela empresa Hexion Química do Brasil.

A nanofibrila de celulose utilizada foi produzida no Laboratório de Química da Madeira da UFPel de acordo com procedimentos descritos por ZANOL et al. (2017) e SILVA et al. (2017).

As suspensões de nanofibrilas de celulose em concentrações de 2 e 3% foram incorporadas as resinas em função dos teores de sólidos resinosos em proporções de aplicação de 1, 2 e 4% (Tab. 1).

TABELA 1 – Delineamento experimental

Tratamentos	Tipo de Resina	Concentração da Nanofibrila (%)	Proporção de Aplicação (%)
01 (testemunha)	Ureia-formaldeído	-	-
02	Ureia-formaldeído	2	1
03	Ureia-formaldeído	2	2
04	Ureia-formaldeído	2	4
05	Ureia-formaldeído	3	1
06	Ureia-formaldeído	3	2
07	Ureia-formaldeído	3	4
08 (testemunha)	Fenol-formaldeído	-	-
09	Fenol-formaldeído	2	1
10	Fenol-formaldeído	2	2
11	Fenol-formaldeído	2	4
12	Fenol-formaldeído	3	1
13	Fenol-formaldeído	3	2
14	Fenol-formaldeído	3	4

A avaliação da qualidade das resinas decorreu a partir da determinação dos seguintes parâmetros: teor de sólidos, densidade, pH, viscosidade e tempo de formação de gel, de acordo com especificações de PICCINI (2010) e FERREIRA (2010).

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado sendo realizada duas repetições por tratamento. Havendo rejeição da hipótese de nulidade pelo teste F, empregou-se o teste Tukey a 5% de significância para comparação entre as médias dos tratamentos avaliados. O programa estatístico utilizado para o processamento das variáveis foi o *Statgraphics Centurion* versão XVI.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das análises desenvolvidas, os resultados para o Teor de Sólidos, Densidade, pH, Viscosidade e Tempo de formação de gel (*gel time*) para a resina ureia-formaldeído e fenol-formaldeído são apresentados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.

TABELA 2 – Parâmetros de qualidade para resina ureia-formaldeído

Tratamento	Teor De Sólidos (%)	Densidade (g/cm ³)	pH	Viscosidade (mPa.s)	Gel Time (s)
Testemunha	67,91 ^a	1,31 ^a	8,21 ^a	735,22 ^c	120,0 ^b
2% Nano à 1%	69,17 ^a	1,29 ^a	8,39 ^a	613,25 ^{bc}	78,0 ^a
2% Nano à 2%	65,57 ^a	1,27 ^a	8,22 ^a	472,44 ^a	71,0 ^a
2% Nano à 4%	67,20 ^a	1,44 ^b	8,29 ^a	619,66 ^{bc}	87,0 ^{ab}

3% Nano à 1%	66,80 ^a	1,26 ^a	8,28 ^a	635,85 ^{bc}	74,5 ^a
3% Nano à 2%	65,64 ^a	1,27 ^a	8,41 ^a	569,48 ^{ab}	79,0 ^a
3% Nano à 4%	65,92 ^a	1,23 ^a	8,32 ^a	525,45 ^{ab}	95,0 ^{ab}

Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Segundo FERREIRA (2017), o teor de sólidos presente em adesivos termofixos ureia-formaldeído é $64 \pm 3\%$, valores semelhantes ao encontrado no presente estudo para todos os tratamentos, ou seja, a adição de nanofibrilas de celulose não apresentou diferenças significativas.

Para DAMÁSIO et al. (2017), a densidade média para o adesivo ureia-formaldeído é aproximadamente $1,28 \text{ g/m}^3$, valor esse é próximo ao encontrado em grande parte dos tratamentos, exceto a análise com 2% de nanofibrilas com 4% de aplicação que apresentou valores superiores. Para os mesmos autores, o valor médio de formação de gel do adesivo foi de 165s, resultado esse superior a todos os tratamentos realizados, com isso, a presença das nanofibrilas auxiliou como catalisador e com isso acelerou a reação do adesivo.

GONÇALVES, LELIS e OLIVEIRA (2008), verificaram que a viscosidade média para adesivos ureia-formaldeído é 705mPa.s. A adição de nanofibrilas, em todas as formulações, resultou em uma redução dos valores encontrados, onde destaca-se a composição de 2% de nanofibrilas com 2% de aplicação que apresentou uma menor viscosidade.

A presença das nanofibrilas não alterou de forma significativa os resultados para o parâmetro de pH.

TABELA 3 – Parâmetros de qualidade para resina fenol-formaldeído

Tratamento	Teor De Sólidos (%)	Densidade (g/cm^3)	pH	Viscosidade (mPa.s)	Gel Time (s)
Testemunha	41,36 ^a	1,12 ^a	13,47 ^c	242,3 ^b	417,0 ^b
2% Nano à 1%	41,63 ^{ab}	1,19 ^{bcd}	13,44 ^c	277,25 ^c	404,0 ^b
2% Nano à 2%	41,87 ^{ab}	1,16 ^b	13,44 ^c	219,39 ^a	413,0 ^b
2% Nano à 4%	41,62 ^{ab}	1,18 ^{bc}	13,60 ^d	240,31 ^{ab}	496,0 ^c
3% Nano à 1%	42,07 ^{ab}	1,21 ^d	13,17 ^b	420,57 ^e	354,5,0 ^a
3% Nano à 2%	42,49 ^b	1,18 ^{bc}	13,16 ^b	315,84 ^d	427,0 ^b
3% Nano à 4%	41,36 ^{ab}	1,20 ^{cd}	13,02 ^a	305,96 ^d	325,5 ^a

Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

De acordo com o boletim técnico da HEXION (2014) a resina fenol-formaldeído deve apresentar densidade média de aproximadamente $1,23 \text{ g/cm}^3$, valor superior ao observado em todos os tratamentos avaliados. Ainda de acordo com informações do fabricante o tempo de formação de gel (*gel time*) da resina é próximo à 490 segundos, onde em todos os tratamentos analisados apresentaram resultados inferiores, com exceção a suspensão com 2% de nanofibrilas à 4% de aplicação. Segundo SANTOS et al. (2015), o teor de sólidos médio para resinas fenólicas é de 51,7%, valor superior ao encontrado no presente estudo. Tal fato deve-se a diluição em água realizada nos tratamentos.

O boletim do fabricante indica que a viscosidade média da resina fenólica é 630 mPa.s, superior ao observado no estudo. Novamente a diluição em água teve influência no resultado.

De modo geral o aumento na proporção de nanofibrilas ocasionou uma redução do pH da resina, diminuindo assim o caráter básico do adesivo.

4. CONCLUSÕES

A adição de nanofibrilas de celulose para resina ureia-formaldeído formaldeído resultou em melhorias nos parâmetros analisados. Os dois principais fatores considerados quanto à qualidade de um adesivo para a colagem de madeira, a viscosidade e o tempo de formação de gel, apresentaram resultados melhores ao encontrado no tratamento testemunha, indicando que a incorporação de nanofibrilas pode ser benéfica no processo de produção de painéis de madeira reconstruída. Já para resina fenol-formaldeído, a presença das nanofibrilas gerou um aumento da viscosidade, porém o reduziu o tempo de formação de gel do adesivo, tornando o processo de cura do adesivo mais rápido.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAMPOS, C. I.; LAHR, F. A. R. Estudo Comparativo dos Resultados de Ensaio de Tração Perpendicular para MDF Produzido em Laboratório com Fibras de Pinus e de Eucalipto Utilizando Uréia-Formaldeído. **Matéria**, São Paulo, v.9, n.1, p.32 – 42, 2004.
- CARDOSO, Gabriel Valim; PEREIRA, Francine Teixeira; FERREIRA, Érika da Silva; LOPES, Merielen de Carvalho; MOREIRA, Mário Lúcio; MELLO, Lucas Roberto Di Salvo. Uso de nanocelulose ácida como catalisador de ureia-formaldeído para produção de painéis aglomerados de *Pinus* sp. XV EBRAMEM - Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira. 2016, Curitiba. **Anais...** Curitiba, 2017.
- CARNEIRO, A. de C.O. et al. Reatividade dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos. **Cerne**, Lavras, v.7, n.1, p.001-009, 2001.
- DAMÁSIO, Renato Augusto Pereira et al. Interação de nanocristais de celulose com o adesivo ureia-formaldeído em juntas coladas de *Eucalyptus* sp. **Scientia Forestalis**, [s.l.], v. 45, n. 113, p.169-176, 1 mar. 2017. Instituto de Pesquisa e Estudos Florestais (IPEF).
- FERREIRA, Érika da Silva. **PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE PAINÉIS DE FIBRAS DE MÉDIA DENSIDADE (MDP) PRODUZIDOS COM RESINAS CONVENCIONAIS E MODIFICADAS COM TANINO DE ACÁCIA NEGRA**. 2010. 212 f. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- FERREIRA, Juliana Ceccato, D.Sc., **Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2017.
- MOMENTIVE. Boletim Técnico – Cascophen HL 7090. 2014.
- MORAIS JUNIOR, Rui Rosa de. **Características tecnológicas de pinéis com fibras de madeira de eucalipto reforçados com nanocelulose**. 92p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Engenharia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica, 2017.
- PICCINI, A.A.P. **Efeito do teor de sólidos, e proporção de catalisador nas propriedades da resina à base de tanino de acácia negra**. 2010. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso – Centro de Engenharias, Curso de Engenharia Industrial Madeireira. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.
- SIQUEIRA G, BRAS J, DUFRESNE A. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. **Polymers**. 2010.
- VEIGEL, STEFAN; RATHKE, JÖRN; WEIGL, MARTIN; GINDL-ALTMUTTER, WOLFGANG. Particle Board and Oriented Strand Board Prepared with Nanocellulose-Reinforced Adhesive. **Journal of Nanomaterials**, vol. 2012.
- ZANOL, G. S.; SILVA, F. S.; CARDOSO, G; V. Produção de papéis de fibras recicladas com adição de nanofibrilas de celulose. XXVI Congresso de Iniciação Científica. 2017, Pelotas. **Anais...** Pelotas: Universidade Federal de Pelotas, 2017.