

Propriedades de duas resinas sintéticas após adição de tanino modificado

Fabricio Gomes Gonçalves¹ e Roberto Carlos Costa Lelis²

¹Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, UFRRJ. fabriciogomes@ibest.com.br

²Departamento de Produtos Florestais, UFRRJ. lelis@ufrj.br

Recebido em 01 de Abril de 2008

Resumo

Pesquisas que visam encontrar matérias-primas alternativas para produção de adesivos são de grande importância, a exemplo do tanino, um polifenol obtido de várias fontes renováveis. Este trabalho teve como objetivo, avaliar a qualidade de uma solução de tanino a 50% como elemento modificador em duas resinas sintéticas à base de uréia-formaldeído com dois teores de formaldeído livre. Determinou-se a densidade, a viscosidade, o tempo de formação de gel e o teor de sólidos para o adesivo modificado e para as resinas modificadas ou não. Os dados mostram que o tanino alterou as propriedades dos adesivos comerciais modificados, sendo o adesivo com maior teor de formol livre o que apresentou menor viscosidade e maior teor de sólidos.

Palavras-chaves: Tanino, uréia-formaldeído, adesivo.

Properties of two synthetic resins after addition of Modified tannin

Abstract

Research with the objective to find alternative raw materials for production of stickers are of great importance; as example of the tannin, that is a polifenol obtained of several renewable sources. This work aimed to evaluate the quality of a solution of tannin 50% as a modifier element in two synthetic resins with urea-formaldehyde with two concentration of free formaldehyde. The density, viscosity, time of gel formation and solids concentration were analysed for the modified sticker and for the modified resins or not. The data showed that the tannin change the properties of the modified commercial stickers, being the sticker with high concentration of free formol presented smaller viscosity and higher concentration of solids.

Key words: Tannin, urea-formaldehyde, adhesive.

Introdução

O desenvolvimento da indústria de chapas de madeira aglomerada sempre esteve ligado à utilização de adesivos sintéticos, onde a maior parte das chapas são produzidas com uréia-formaldeído, que de acordo com Roffael (1982), apresenta uma resistência muito limitada contra umidade.

De acordo com dados divulgados pela FAO (1993), a produção de chapas de madeira aglomerada no Brasil na década de 90, situava-se em torno de 660 mil metros cúbicos. Em 2006, a produção de aglomerados foi cerca de 2,2 milhões de metros cúbicos, representaram um aumento de 7,8% em relação ao ano de 2005, que também era expressivo (2,04 milhões de metros cúbicos) (SBS, 2008). Dados divulgados pela Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada indicam um mercado mais participativo e promissor para os produtos a base de aglomerados e demais produtos (painéis de madeira), ocupando uma posição de destaque no mercado internacional, exportando aproximadamente US\$ 523 milhões em 2002 (ABIMCI, 2004), sendo que produtos a base de aglomerado correspondem à apenas 0,1% deste total. De acordo com a SBS (2008), o mercado interno no ano de 2006 consumiu cerca de 2,17 milhões de metros cúbicos, sendo que no mesmo ano, foram exportados aproximadamente 77 mil metros cúbicos, um crescimento de 196,2% em relação ao ano de 2005 (26 mil metros cúbicos).

Os painéis de madeira aglomerada podem ser produzidos em uma grande variedade de tipos e qualidade, dependendo da matéria-prima utilizada e o fim a que se destina.

Atualmente, com o crescente emprego das chapas em áreas exteriores, tornou-se necessário a utilização de novos adesivos, que pudessem suportar as condições climáticas extremas. Testes com adesivos a base de fenol-formaldeído apresentam resultados satisfatórios, porém a um custo elevado.

Com a crescente preocupação sobre o destino dos recursos florestais tropicais e o meio ambiente assim como a cobrança por órgãos ligados à sua preservação torna-se importante o desenvolvimento de técnicas que permitam o aproveitamento de matérias-primas alternativas para que assim se possa diminuir o uso de produtos químicos tóxicos.

Na indústria de painéis de madeira, o polifenol tanino apresenta potencial como substituto de fenol em formulações adesivas. O tanino, que apresenta características químicas semelhantes ao fenol, é extraído do *Pinus radiata* e da madeira do cerne de *Schinopsis* sp (Pastore Junior, 1977), e principalmente da casca de *Acacia mearnsii* (Pimenta, 1996), sendo esta a mais utilizada no meio comercial por possuir em torno de 35 a 45% de tanino. De acordo com a Sociedade Brasileira de Silvicultura, a área plantada com esta espécie no Brasil é de 184,36 mil hectares, sendo exportado algo em torno de 70% para países como a Itália, China, Índia, Espanha, México e Alemanha (SBS, 2008). Estas exportações chegaram a US\$ 1,3 milhão, o que representa um aumento de 36% de 2005 para 2006.

Nock & Richter (1978) citam que existem basicamente dois tipos de extratos de tanino: os hidrossolúveis e os condensados. Os taninos hidrossolúveis são formados por uma variedade de ácidos fenólicos ligados por ligações tipo éster a micelas residuais de açúcares (glucose, sacarose, sucrose, etc.) sendo de pouca importância na formação de adesivos fenólicos. Os taninos condensados contêm misturas de polifenóis (fenóis polinucleares polihidricos), os quais reagem rápida e fortemente com o formaldeído.

Com os adesivos de tanino-formaldeído podem ser fabricadas chapas de aglomerado com propriedades tecnológicas satisfatórias (Roffael & Dix, 1994). Através do uso do tanino, pode-se obter uma colagem resistente à umidade possibilitando o seu emprego nas mais diversas áreas. As resinas de tanino-formaldeído são utilizadas como adesivo na forma não modificada ou modificada. Autores como Gonçalves et al. (2003), substituíram parte do adesivo comercial uréia-formaldeído por tanino obtido da madeira de *Mimosa caesalpiniaefolia* e os resultados mostraram-se satisfatórios para aplicação na fabricação de chapas de madeira aglomerada.

Um fator de relevada importância na produção de chapas de madeira aglomerada e de compensados é a problemática do formaldeído. Roffael (1982) comenta que tanto na fabricação quanto no armazenamento e emprego das chapas fabricadas com resinas aminoplásticas, acontece a emissão de formaldeído, sendo esta emissão dependente de diferentes fatores de influência como temperatura, umidade do ar, tipo de resina empregada, condições de fabricação e tipo de matéria-prima utilizada.

A redução do teor de formaldeído na resina conduz certamente a uma diminuição da emissão de formaldeído das chapas, porém, atua negativamente sobre as propriedades físico-mecânicas das chapas. Segundo Roffael (1980), substâncias fenólicas como o resorcinol podem diminuir a emissão de formaldeído. Já que os taninos condensados presentes na *Acacia mearnsii* apresentam uma configuração semelhante ao resorcinol, supõem-se que estes componentes também possam captar o formaldeído, diminuindo assim a emissão do mesmo.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade de uma solução de tanino 50% proveniente de *Acacia mearnsii* como elemento modificador em duas resinas sintéticas à base de uréia-formaldeído (UF) com diferentes teores de formol livre, de forma a se produzir um adesivo com a mesma qualidade da resina comercial original.

Materiais e Métodos

O tanino comercial e sua caracterização, utilizado neste estudo foram fornecidos pela empresa TANAC S/A localizada em Montenegro – RS. A caracterização dos adesivos comerciais e do tanino modificado foi realizado no Laboratório de Produtos Florestais, do Instituto de Florestas, instalado na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. O tanino comercial apresentava as seguintes características: Aspecto físico em pó de coloração marrom clara e higroscópico; Caráter aniônico; Tanantes (método do filtro): 72,0 2,0; 8,9% de Umidade; pH de 4,5 a 5 em solução aquosa 20%; Cor³ vermelho: 1,1 - 1,3 e amarelo: 2,5 - 3,0.

A diluição do tanino a 50% foi realizada com água destilada, sendo acrescentada aos poucos, evitando-se com isso o aparecimento de pequenos grumos. A solução foi homogeneizada até o ponto em que não se observava a presença do pó no recipiente. Para esta solução, determinou-se a densidade, a viscosidade e o teor de sólidos. Os procedimentos aqui empregados foram os mesmos adotados para caracterização dos adesivos ureicos comerciais, de acordo com Tostes & Lelis (2001).

Para a determinação do teor de polifenóis utilizou-se a reação de Stiasny, descrita em Wissing (1995).

Foram pesadas 0,25g de tanino (base seca) em um

balão volumétrico de fundo chato de 250ml, adicionando-se em seguida 50ml de água destilada, 5ml de ácido clorídrico concentrado e 10ml de formaldeído (37%). Em seguida, a amostra foi aquecida em manta térmica por um período de 30 minutos. Após este período, a mistura foi filtrada em cadinho de vidro sob vácuo, lavando-se o precipitado com água quente. O cadinho foi levado à estufa a 103± 3°C por 12 horas e pesado. A Equação (1) apresenta como o Número de Stiasny foi calculado.

$$NS = \frac{P}{Mt} \times 100 \quad (1)$$

em que: NS = Número de Stiasny (%); P = Precipitado do material retido no cadinho de vidro (g); e Mt = Peso do tanino na base seca (g).

As resinas sintéticas foram fornecidas pela empresa BORDEN QUÍMICA de São Paulo, SP. Duas resinas sintéticas foram caracterizadas: CASCAMITE PL 117 (alto teor de formal livre) e CASCAMITE PL 2030 (baixo teor de formal livre). Para ambas resinas sintéticas e para o tanino modificado foram determinados a densidade, a viscosidade, o teor de sólidos e o tempo de formação de gel. A Tabela 1 apresenta a composição dos adesivos comerciais avaliados dispostos nos respectivos tratamentos.

A densidade foi avaliada pesando-se uma determinada quantidade do adesivo até o volume de 20ml. O valor encontrado foi dividido pelo volume conhecido do recipiente o qual foi pesado o adesivo, obtendo-se o valor em g/ml.

Utilizando o aparelho Rheo-Viskometer 2 nach Höppler foi determinada a viscosidade, conforme Tostes & Lelis (2001). A Equação 2 apresenta a forma de como a viscosidade foi calculada.

$$\eta = t \times k \times (M+A) \quad (2)$$

em que: η=Viscosidade (mPas); t=Tempo (segundos); k=Constante do aparelho (0,094689 para A igual a +0,112); e M=Constante do recipiente (+0,112 para o recipiente número 0,1).

O teor de sólidos (%) nas resinas sintéticas foi

³A coloração é obtida mediante o uso do Tintômetro Lovibond, com célula de 1,0cm (0,4% p/v solução analítica de tanino puro).

Tabela 1. Composição dos tratamentos estudados para as resinas comerciais e tanino modificado.**Table 1.** Composition of the treatments studied for the commercial resins and modified tannin.

Tratamentos	Formulação dos adesivos
T1	PL 2030 100%
T2	PL 117 100%
T3	Tanino 50% (modificado)
T4	PL 2030 90% + 10% de tanino modificado
T5	PL 2030 85% + 15% de tanino modificado
T6	PL 2030 70% + 30% de tanino modificado
T7	PL 117 90% + 10% de tanino modificado
T8	PL 117 85% + 15% de tanino modificado
T9	PL 117 70% + 30% de tanino modificado

obtido com base no peso úmido (g) e peso seco (g) após homogeneização da solução e secagem por 12 horas em estufa à 103 ± 3 °C.

A determinação do tempo de formação de gel nas resinas sintéticas foi realizada conforme Brito (1995) mediante a obtenção do valor do teor de sólidos das diferentes concentrações propostas do adesivo. Foi utilizado o catalisador sulfato de amônia a 24% em proporção de 2% sobre o teor de sólidos. A mistura foi colocada em um tubo de ensaio e homogeneizada com bastão de vidro em banho-maria à 90 °C até o ponto de endurecimento, conhecida como fase gel, cronometrando-se o tempo em segundos.

Os tratamentos foram dispostos no delineamento inteiramente casualizado, sendo avaliadas as médias pelo teste de *Tukey* a 5 % de significância quando a análise de variância detectou haver diferença entre os tratamentos.

Resultados e Discussão

Através da reação de *Stiasny*, os taninos do tipo flavonal são precipitados em meio ácido através de reação com formaldeído, o que já não acontece com os taninos hidrossolúveis. O número de *Stiasny* encontrado para o tanino puro foi alto (77,07%), evidenciando a presença de taninos condensados, além de indicar ainda que o mesmo é altamente reativo frente ao formaldeído. Estes taninos condensados são compostos na maior parte por flavonóis, flavandióis e seus produtos de condensação. O elevado número de *Stiasny* é justificado pela presença destas substâncias, as quais conduzem, na presença de

formaldeído e ácido clorídrico, a produtos condensados de difícil solubilidade.

A Tabela 2 apresenta os valores da densidade do tanino 50% e dos adesivos sintéticos comerciais PL 117 e PL 2030, bem como suas modificações com tanino 50%.

A densidade das resinas modificadas mostrou-se bem diferenciada, destacando-se aquelas com teores de 10 % e 30 % de tanino modificado com os menores valores.

Verificou-se que houve uma tendência de diminuição do teor de sólidos à medida que se acrescentou à resina uréia-formaldeído (UF) maior quantidade de tanino 50%, apesar do teste não apresentar diferenças entre as resinas, comprovada pela análise de variância (Tabela 3).

Para o tempo de formação de gel dos adesivos comerciais PL 117 e PL 2030, bem como suas modificações com tanino 50%, observa-se que há um ligeiro aumento crescentemente à medida que se acrescenta uma maior quantidade de tanino à resina, apesar do comportamento das resinas serem parcialmente diferentes antes da adição do tanino (Tabela 2).

Normalmente, a cura das resinas UF é acelerada à medida que o pH é diminuído. Por isso, acrescenta-se à resina um catalisador que libera ácido como, por exemplo, o sulfato de amônio. O tanino apresenta um caráter ácido (pH = 4,0 a 5,0) e conseqüentemente o pH das resinas modificadas diminuirá à medida que se acrescenta mais tanino à resina UF. Era de se esperar então, um menor tempo de formação de gel. Este efeito, porém, não foi observado com a adição de tanino de *Acacia mearnsii*, provavelmente, devido ao fato deste tanino apresentar um baixo valor de pH, o tempo de formação de gel da resina

Tabela 2. Valores do Tempo de formação de gel (segundos), Viscosidade (mPas), Densidade (g/ml) e Teor de Sólidos (%) para os tratamentos avaliados.**Table 2.** Time gel formation (seconds), Viscosity (mPas), Density (g/ml) and Tenor of Solids (%).

Tratamento	Propriedades avaliadas			
	Tempo de Gel (segundos)*	Viscosidade (mPas)	Densidade (g/ml)	Teor de Sólidos (%)
T1	159,67 b	986,14 b	1,23 c	61,68 a
T2	75,00 f	705,47 c	1,37 a	63,90 a
T3	-	235,16 e	1,07 e	45,00 b
T4	75,00 f	902,70 b	1,14 d	60,02 a
T5	105,33 e	925,46 b	1,31 b	60,87 a
T6	150,33 c	1780,00 a	1,23 c	58,83 a
T7	108,67 e	500,65 d	1,17 d	62,88 a
T8	124,67 d	538,58 d	1,35 ab	60,86 a
T9	170,33 a	697,88 c	1,14 d	58,16 a

Tabela 3. Resumo da análise da variância para as propriedades avaliadas e respectivo erro padrão da média ($S_{\bar{x}}$)**Table 3.** Resume of the analysis of the variance for the studied properties and respective standard error ($S_{\bar{x}}$)

Fonte de Variação	Soma de Quadrados	Coefficiente de Variação (%)	F _{calculado}	$S_{\bar{x}}$
Tempo de Gel	28296,63	2,460	455,479*	7,18
Viscosidade	3889845,00	4,746	310,546*	84,96
Densidade	0,16965	1,304	92,327*	0,019
Teor de Sólidos	78,29433	3,378	2,643 ^{ns}	1,080

* significativo a 5% pelo teste F. ns – não significativo a 5% pelo teste F.

UF modificada foi aumentado. Isso se deve à reação dos taninos com o condensado UF, bloqueando desta forma os grupos metilol da resina e assim a polimerização é em parte impedida. Segundo Pizzi (1979), há então uma copolimerização resultando condensados de flavonóide-UF-flavonóide. É de acrescentar que a atuação impedida dos flavonóides não é tão grande como a da resorcina porque os flavonóides do tanino já se encontram em cadeias enquanto que a resorcina é um monômero não encadeado.

Comparando-se o comportamento das duas resinas observa-se uma diferença entre os tempos de formação de gel dos adesivos comerciais puros PL 117, com alto teor de formol livre (T2) e PL 2030, com baixo teor de

formol livre (T1). Como era de se esperar, o tratamento T2 apresentou um menor tempo de gelatinização. O acréscimo de uma pequena quantidade de tanino 50% ao adesivo comercial PL 2030 promoveu uma queda no tempo de formação de gel, o que é explicado pelo fato de que à medida que se aumenta o teor de tanino, há um retardamento do endurecimento da cola.

A adição de tanino à resina PL 2030, favoreceu a reatividade da mesma. Verifica-se que menores tempos de gel foram obtidos com esta resina do que com a resina PL 117. Isso está provavelmente relacionado com o baixo teor de formol livre na resina e ao pH mais alcalino da resina PL 2030 (7,0 a 8,2). Em um pH menos ácido, a reatividade da mistura é acelerada. Jung (1988) encontrou

para uma solução de tanino de *Acacia mearnsii* a 40% na presença de 10% de paraformaldeído valores máximos de tempo de gel entre pH 4,0 e 5,0.

A viscosidade é a resistência ao fluxo livre entre camadas de uma matéria. É um fator importante, pois nos fornece o comportamento de dispersão da resina. Os dados mostram que a viscosidade da solução de tanino 50% foi de torno de 235,16 mPas. A literatura mostra que a viscosidade de uma solução de tanino depende do teor de sólidos da mesma. Até um teor de sólidos de 40%, o aumento da viscosidade é pequeno. Acima deste valor há um aumento significativo. Jung (1988) comenta que a viscosidade da solução de tanino é geralmente maior que a de resinas sintéticas para uma mesma concentração.

Ao contrário da literatura, a solução de tanino 50% apresentou uma baixa viscosidade. Existem tratamentos para diminuir a viscosidade de colas à base de tanino e assim pode-se supor aqui que o tanino empregado sofreu algum tratamento como, por exemplo: adição de fenol e uréia (Saayman & Oatley (1976) e Pizzi (1978) citados por Dix & Marutzky, 1983), tratamento alcalino ou ainda adição de ácido acrílico (Pizzi et al., 1981).

Uma baixa viscosidade facilita em muito a pulverização de uma resina e ao contrário, uma viscosidade maior do que 1500 mPas dificulta a aplicabilidade da cola na fabricação de chapas de aglomerado. Assim, a resina com baixo teor de formol livre com 30% de tanino modificado não é indicado para essa aplicabilidade.

Nota-se ainda que há uma redução da viscosidade da resina PL 117 (alto teor de formol livre) quando se acrescenta 10% e 15% de tanino. No entanto, com a adição de maior quantidade de tanino a viscosidade teve um novo aumento, diferenciando-se das demais.

Na resina com baixo teor de formol livre (PL 2030), pode-se verificar que a adição de 10% e 15% de tanino não alterou significativamente a viscosidade. Comparando-se as resinas PL 117 e PL 2030 pode-se verificar que a resina com alto teor de formol (PL 117) apresenta menores valores de viscosidade, o que é positivo quando se pensa na confecção de aglomerados, já que permitirá uma maior aglomeração do adesivo às partículas da madeira. Isso está provavelmente ligado à maior quantidade de formol livre na resina.

Os polifenóis dos taninos da *Acacia mearnsii* apresentam uma configuração chamada de Resorcinol (3 grupos OH no anel B do flavanol) e apresentam um grau de condensação relativamente baixo. Sendo assim, há

um favorecimento da viscosidade da mistura e da ligação das moléculas de tanino.

Desta forma, pode-se inferir que a viscosidade depende do peso molecular do tanino e também do teor de componentes não fenólicos do mesmo.

Conclusão

Com base no apresentado e discutido acima à cerca da utilização de adesivos comerciais a base de uréia e fenol-formaldeído modificados com tanino 50%, pode-se concluir que as duas resinas avaliadas apresentaram comportamentos gerais diferenciados, sendo a resina com alto teor de formol livre (PL 117) a que apresentou menor viscosidade, mantendo-se inalterada em relação ao teor de sólidos, o que lhe pode conferir uma maior vida útil.

Referências bibliográficas

ABIMCI – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA. (Disponível em: <http://www.abimci.com.br>). [Acessado em 02 de agosto de 2004].

BRITO, E. O. **Produção de chapas de partículas de madeira a partir de maravalhas de *Pinus elliottii* Engelm. Var. *elliottii* plantado no sul do Brasil.** 1995. 120f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

DIX, B.; MARUTZKY, R. Untersuchungen zur Germinnung von Polyphenolen aus Nadelholzrinden. **Holz als Roh-und Werkstoff**, n. 41, p. 45-50, 1993.

FAO. **Yearbook of forest products.** Food and Agricultural Organization. Roma: 1993:

GONÇALVES, C. A.; LELIS, R. C. C.; BRITO, E. O.; NASCIMENTO, A. M. Produção de chapas de madeira aglomerada com adesivo uréia-formaldeído modificado com tanino de *Mimosa caesalpiniaefolia* bentham (sabiá). **Floresta e Ambiente**, V. 10,(1), p.18-26, 2003.

JUNG, B. **Beiträge zur Verwendung von pflanzlichen**

Extraktstoffen als Bindemittel in Holzwerkstoffen. (20), p. 745-750, 1995.

Dissertation an der Forstlichen Fakultät der Universität Göttingen, 1988. (Tese de Doutorado).

NOCK, H. P.; RICHTER, H. G. **Adesão e adesivos: Adesivos e sua aplicação na indústria madeireira.**

Setor de Ciências Agrárias/Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Curitiba, PR, p. 79-81. 1978.

PASTORE JUNIOR, F. **Produção de adesivos à base de tanino.** Comunicação técnica n° 19, PRODEPEF, Brasília, BR. 1977.

PIMENTA, A. S.; VITAL, B. R. ; LUCIA, R. M. D. ; SILVA, E. H. Produção de chapas de flocos com adesivos fenólicos à base de alcatrão e creosoto de eucalipto. **Revista Árvore**, V. 20,(3), p. 343-366, 1996.

PIZZI, A.; SCHARFETTER, H.; KESS, E. W. **Adhesives and techniques open new possibilities for the wood processing industry.** I. Experience with tannin based adhesives. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 39: 85-89. 1981.

ROFFAEL, E. Die Formaldehydabgabe von Spanplatten und anderen Holzwerkstoffen. **DRW-Verlag**, Stuttgart. 154 p. 1982.

ROFFAEL, E. Modifizierung von Harnstoffformaldehydharzen mit Resorcin. **Adhäsion**, n. 24, p. 422-424. 1980.

ROFFAEL, E.; DIX, B. Tannine als Bindemittel für Holzwerkstoffe. **Holz-Zentralblatt**, V. 120,(6), p. 90-93, 1994.

SBS – Sociedade Brasileira de Silvicultura. **Fatos e números do Brasil Florestal.** CD-ROM. Fevereiro 2008.

VITAL, B. R.; HASELEIN, C. R. Qualidade de chapas de aglomerado produzidas com embaúba (*Cecropia* sp) e bambu (*Bambusa vulgaris*). **Revista Árvore**, Viçosa, V. 12,(2), p. 134-145, 1988.

WISSING, A. The utilization of bark II: Investigation of the stiasny-reaction for the precipitation of polyphenols in Pine bark extractives. **Svensk Papperstidning**, V. 58,