

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA
INSTITUTO BRASILEIRO DE DESENVOLVIMENTO FLORESTAL
DEPARTAMENTO DE ECONOMIA
LABORATÓRIO DE PRODUTOS FLORESTAIS

DE – SÉRIE TÉCNICA Nº 2

ADESIVOS DE TANINO-FORMALDEÍDO PARA AGLOMERADOS

Brasília, 1981

Ministro da Agricultura

Ângelo Amaury Stabile

Presidente do IBDF

Mauro Silva Reis

Diretor do DE

Joãesio Deoclécio Pierin Siqueira

CORPO EDITORIAL

Mauro Silva Reis - Ph. D.

Carlos Max R. Carneiro - Ph.D.

Antonio Paulo M. Galvão - Ph. D.

Manoel Sobral Filho - Ph. D.

Júlio de Castro Paixão - M.S.

Cleuber Delano J.Lisboa - M.S.

Joãesio Deoclécio Pierin Siqueira - M.S.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA
INSTITUTO BRASILEIRO DE DESENVOLVIMENTO FLORESTAL
DEPARTAMENTO DE ECONOMIA

ADESIVOS DE TANINO-FOLMALDEÍDO
PARA AGLOMERADOS:

Influência do pH de refluxo e
pH de utilização nas propriedades
do adesivo.

Autores:

Marcos Antonio E. Santana
Químico

Floriano Pastore Junior
Químico, MSc

Brasília, 1981

RESUMO

Chapas aglomeradas tipo "flakeboard", de partículas de Pinus elliottii var. elliottii, foram fabricadas com adesivos de tanino-formaldeído para verificar a influência do pH de refluxo (9,1 e 7,0) e pH de utilização (7,0 e 5,1) no tempo de vida útil do adesivo e nas qualidades das chapas aglomeradas.

Constatou-se que o pH de refluxo da solução de tanino determina as propriedades ligantes do adesivo, mas tem pouca influência na sua vida útil. Por outro lado, o pH de utilização da cola governa a extensão da sua vida útil, mas interfere pouco nas suas propriedades ligantes.

O tratamento com refluxo a pH 9,1 e utilização do adesivo a pH 5,1 produziu as chapas de melhor qualidade.

SUMMARY

Pinus elliottii var. elliottii flakeboards were made using tannin-formaldehyde binders to evaluate the influence of resin reflux pH (9.1 and 7.0) and utilization pH (7.0 and 5.1) on adhesive pot-life and on boards quality.

Results evidenced that the reflux pH of the tannin solution has great influence on the adhesive binding properties and less action on its pot-life. On the other hand, the utilization pH of the glue governs its pot-life and has little influence on its binding quality.

Highest quality boards were obtained with treatment including pH 9.1 for the reflux and utilization at pH 5.1.

AGRADECIMENTOS

São aqui registrados os agradecimentos aos técni
cos do Setor de Química - LPF, Bernardo Seibert, Hugulino de Al
meida Dias e Manoel de Paciência Coelho pela dedicação e empenho
para a boa execução deste projeto. Agradecimentos são devidos tam
bém ao Engenheiro Florestal Roberto Massato Nakamura e ao Estatísti
tico César Travassos de Brito pelas análises estatísticas.

ÍNDICE

PÁGINA

RESUMO

SUMMARY

AGRADECIMENTOS

1. INTRODUÇÃO	01
2. MATERIAIS E MÉTODOS	02
2.1. Preparação e viscometria dos adesivos	02
2.2. Obtenção das partículas	03
2.3. Fabricação das chapas aglomeradas	04
2.4. Avaliação da qualidade das chapas	04
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	05
4. CONCLUSÃO	08
5. LITERATURA CITADA	10

1. INTRODUÇÃO

O crescente uso do aglomerado em diversas e novas finalidades, a modernização e crescimento da sua produção e o aumento das áreas reflorestadas para fornecer matéria-prima para sua fabricação, refletem a crescente importância do aglomerado dentre os produtos florestais.

Na década de 70 a produção brasileira de aglomerado aumentou cerca de 477% em comparação com o crescimento na produção de compensados e laminados de 182% e, de chapas de fibra 114% (1). A produção brasileira de aglomerados em 1980 está estimada em 600 mil metros cúbicos.

Na fabricação do aglomerado é usada a resina de uréia-formaldeído (UF) manufaturada a partir de derivados petroquímicos, sujeitos, portanto, às majorações de preço do petróleo. A uréia produzida no Brasil é insuficiente para atender à alta demanda para a fabricação de fertilizantes, consequentemente, a indústria de aglomerado é dependente do produto importado, o que impõe às empresas que fabricam o próprio adesivo, estocagem de grandes quantidades de uréia. Neste quadro, um pujante segmento do setor florestal vê-se, por um lado, em competição com a agricultura por matéria-prima e por outro, vulnerável aos aumentos de preços e dependente das oscilações de ofertas de um derivado petroquímico no mercado mundial.

Neste sentido, as pesquisas que visam substituir em parte ou totalmente os atuais adesivos são fundamentais para que a indústria de aglomerado continue sua expansão.

Dentre os vários materiais pesquisados para substituição das resinas sintéticas na fabricação de compensados e aglomerados, destaca-se o tanino, obtido de várias fontes renováveis, especialmente da casca de acácia negra. Dada a importância econômica deste tipo de pesquisa, laboratórios do mundo inteiro tem investigado os adesivos de tanino-formaldeído (5, 11, 18), que já se encontram em utilização industrial em países de grande produção como África do Sul (10) e Austrália (13) e países importadores como Finlândia (4).

O Brasil detém uma das cinco maiores produções de tanino do mundo (15) e, no entanto, realizou relativamente pouca Pesquisa no campo de adesivos deste extrato. Os trabalhos do La

boratório de Produtos Florestais (2,3,9 e 17) descrevem a obtenção de adesivos de tanino-formaldeído (TF) para fabricação de compensados, aglomerados e vigas laminadas.

Em geral, os adesivos TF apresentam alta viscosidade e vida útil de trabalho curta que acarretam problemas de aplicação industrial. Entretanto, as características de viscosidade das colas TF podem ser modificadas e os problemas de aplicação solucionados, através de refluxo alcalino do extrato anterior à fabricação da cola (16). No presente trabalho, analisou-se a influência do pH de refluxo e do pH de utilização na viscosidade inicial, na vida útil de trabalho do adesivo e na qualidade das chapas aglomeradas.

Constituiu também objeto deste estudo, a caracterização técnica preliminar da fabricação de chapas aglomeradas de Pinus elliottii var. elliottii com adesivos de tanino.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a fabricação do adesivo, utilizou-se tanino em pó extraído da casca de acácia negra (Acácia decurrens, Willd. var. molissima), produzido pela S.A. Extrativa de tanino de Acácia (SETA). O formol utilizado foi o de padrão técnico da Orquimisa S.A. Os demais produtos (ácido, hidróxido, etc) foram reagentes P.A.

As partículas foram obtidas de toretes de P. elliottii (12 anos de idade, diâmetro médio 19 cm e peso específico 0,35), fornecidos pela Braskraft S.A. Florestal e Industrial.

2.1. Preparação e viscometria dos adesivos

A solução aquosa de tanino a 50%, com 1,6% de fenol sobre o peso seco de tanino para evitar o ataque de fungos, permaneceu em repouso por 12 a 14 horas para completa hidratação do tanino (16). Foi adicionado hidróxido de sódio a 25%, elevando o pH para o nível requerido para o refluxo. Em seguida acrescentou-se 2 ml de óleo nujol como anti-espumante e submeteu-se a solução a um refluxo por 1 hora a 98°C. Após o resfriamento, adicionou-se ácido acético glacial para abaixar o pH para o nível dese

do. Finalmente, adicionou-se formalina (solução de formaldeído a 37% peso por peso), como endurecedor. As quatro formulações utilizadas para a fabricação das chapas, estão na Tabela 1.

TABELA 1: Formulações dos adesivos

FORMULAÇÕES*	COMPONENTES (Partes por peso)						pH	
	TANINO	ÁGUA	FENOL	NaOH (25%)	ÁCIDO ACÉTICO	FORMALINA	REFLUXO	UTILIZAÇÃO
9-7	100,0	100,0	1,6	26,0	5,8	43,2	9,1	7,0
9-5	100,0	100,0	1,6	26,0	13,0	43,2	9,1	5,1
7-7	100,0	100,0	1,6	3,2	-	43,2	7,0	7,0
7-5	100,0	100,0	1,6	3,2	2,7	43,2	7,0	5,1

* As formulações são identificadas pelos pHs aproximados de refluxo e utilização.

As determinações de vida útil do adesivo (tempo gasto para que a viscosidade atinja 10.000 cps) foram efetuadas em um viscosímetro Colora tipo "falling ball". Neste aparelho, a viscosidade é obtida através do tempo gasto para que a esfera (aço ou vidro) percorra em queda, uma determinada quantidade de cola em tubo de vidro circundado por água à temperatura constante ($20 \pm 0,5^\circ\text{C}$).

2.2. Obtenção das partículas

As toras descascadas ficaram submersas em água

durante o período de 15 dias, para facilitar o picotamento. Em seguida, foram desdobradas em peças de 19 x 5 x 5 cm, e transformadas em partículas em uma máquina de disco tipo Bezner. As partículas foram pré-secadas em estufa a 110°C afim de possibilitar o peneiramento, onde usou-se uma malha de abertura 2,6 mm. O material obtido tinha a largura variando de 5 a 35 mm, comprimento de 19 a 21 mm na direção das fibras e espessura de 0,22 mm. O rendimento médio em partículas foi de 86% no peneiramento. O material que passou na malha (14%) foi desprezado.

2.3. Fabricação das chapas aglomeradas

As partículas foram secadas, a 110°C, até 3% de umidade, antes da fabricação da chapa, para que, com a aplicação da cola, a umidade do colchão ficasse em torno de 20% (12).

A cola (12% de sólidos resinosos sobre o peso de partículas a 3% de umidade), foi aplicada às partículas em um misturador tipo DRAIS, durante o tempo médio de 3,5 minutos. Parafina (1% sobre o peso de partículas a 3% de umidade) foi aplicada após a cola, para diminuir a absorção d'água. Em seguida, o colchão de uma só camada (9,5 cm de espessura média e 20% de umidade) foi preparado manualmente e prensado à temperatura de 160°C em duas etapas, com pressões de 70 e 25 Kg/cm², por 3 e 5 minutos, respectivamente. O tempo médio gasto para fechar a prensa foi 48 segundos. As chapas foram aparelhadas nas dimensões 57 x 54 cm, com espessura de 1,32 cm, determinada pelos suportes metálicos durante o processo de prensagem.

Ao todo, foram fabricadas 16 chapas, sendo 4 replicações para cada uma das 4 formulações de adesivo TF.

2.4. Avaliação da qualidade das chapas aglomeradas

Após o acondicionamento das chapas em sala climatizada a 18°C e 65% de umidade relativa para que a umidade das chapas alcançasse o nível de $9 \pm 3\%$ (5), foram obti dos seis corpos de prova de cada chapa de replicação para cada um dos seguintes testes e determinações:

- Conteúdo de umidade,
- densidade,
- flexão estática (MOR),
- tração perpendicular ao plano da chapa e
- inchamento após 2 e 24 horas de imersão em água a 20°C.

A avaliação da qualidade das chapas seguiu as especificações alemãs DIN 68 761 (1) - 1961, (3) - 1967 (16). Os testes de tração e flexão foram efetuados em máquina universal de testes INSTRON Modelo 1115.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 traz os resultados das determinações e testes efetuados. Estes resultados representam a média dos valores das 4 replicações feitas com cada formulação. Na mesma tabela são apresentados os valores exigidos pelas Normas DIN. Para comparação, são incluídas as porcentagens máximas permitidas para inchamento após 24 horas de imersão em água (20°C) para colas fenólicas (PF) e de uréia (UF).

TABELA 2: Propriedades das chapas aglomeradas

FORMULAÇÕES	CONTEÚDO DE UMIDADE %	DENSIDADE g/cm^3	FLEXÃO ESTÁTICA (MOR) Kg/cm^2	TRAÇÃO PERPENDICULAR (IB) Kg/cm^2	INCHAMENTO %	
					2 hs	24 hs
9-7	10,24	0,71	365	6,12	10,0	13,3
9-5	10,10	0,73	395	6,37	7,8	11,4
7-7	9,04	0,73	394	3,40	11,3	13,3
7-5	9,00	0,73	405	3,42	12,5	14,7
NORMAS DIN	9 ± 3	0,75 máx.	180 mín.	3,50 mín.	6 máx.	12 (PF) 15 (UF) máx.

Na análise de variância através do teste F de Snedecor ao nível de 5% de probabilidade, ou seja, 95% de confiabilidade, verificou-se haver diferenças significativas entre as médias para cada tipo de teste realizado. Aplicou-se então o teste de Duncan, ao mesmo nível, para se verificar dentre quais destas médias se encontravam tais diferenças.

Para os resultados de resistência à flexão estática, a análise estatística mostrou que somente a formulação 9-7 diferiu das demais. Na tração perpendicular ao plano da chapa, não existe diferença significativa entre as colas refluxadas a um mesmo pH, enquanto os refluxos da solução de tanino a diferentes pHs produziram resultados de tração que diferiram significativamente. No inchamento após 2 horas de imersão em água a 20°C pode-se detectar diferença significativa entre as quatro formulações, enquanto em 24 horas, as formulações 9-7 e 7-7 produziram resultados iguais, que diferiram significativamente dos demais.

Os dados da Tabela 2 mostram que as chapas produzidas com todos os adesivos estavam conforme às Normas DIN para a realização dos testes e determinações com respeito a conteúdo de umidade e densidade. Todos os resultados de flexão sobrepassaram o mínimo de 180 Kg/cm^2 exigidos pelas especificações. As chapas com formulações 9-7 e 9-5 produziram resultados de tração bastante superiores à norma, enquanto as chapas com formulações 7-7 e 7-5 aproximaram-se dos valores da especificação. No inchamento em 2 horas, a formulação 9-5 aproximou-se da norma, enquanto, após 24 horas todos os resultados estavam segundo especificações para adesivos UF (Uréia), mas somente a formulação 9-5 produziu chapas dentro das especificações para adesivos fenólicos.

As formulações 9-7 e 9-5 foram as que apresentaram melhor conjunto de resultados para os testes efetuados, o que mostrou a influência do refluxo alcalino ($\text{pH} = 9,1$) a que estiveram submetidas as duas colas. Este refluxo tem sido apontado como responsável pela diminuição da viscosidade inicial e aumento da vida útil dos adesivos TF (16); contudo os resultados apresentados na Tabela 3 - Viscosidade inicial e vida útil das formulações utilizadas - mostram que a viscosidade inicial de todas as formulações propostas estão dentro da faixa (100 a 500 centipoise a 21°C) recomendada para a produção de aglomerados (8).

A vida útil variou mais em função do pH de utilização do que em função das condições de refluxo, como pode ser com provado pelos resultados das formulações 9-5 e 7-5 que, com pH final de 5,1, apresentaram os melhores resultados para o tempo de vida útil, sendo que ambas foram submetidas a refluxos em diferentes condições de pH. Entretanto, é importante ressaltar que o refluxo alcalino proporcionou resultados muito superio res para a propriedade de tração perpendicular ao plano da chapa, independente do pH de utilização, como pode ser constatado pela Tabela 2, onde os resultados mostram que o refluxo alca lino influencia significativamente as propriedades adesivas das colas TF.

TABELA 3 - Viscosidade inicial e vida útil das formulações utilizadas.

FORMULAÇÕES	VISCOSIDADE INICIAL cps	VIDA ÚTIL horas
9-7	233	3,5
9-5	116	18,0
7-7	193	4,0
7-5	155	22,0

As formulações 7-7 e 7-5 só apresentaram resultados satisfatórios para a propriedade de flexão estática, que é in fluenciada mais por parâmetros como densidade da chapa, configuração e orientação das partículas (7), do que propriamente ' pela qualidade do adesivo aplicado.

O tanino obtido da casca da acácia negra é composto de polifenóis, gomas e açúcares nas proporções aproximadas de 75, 20 e 5%, respectivamente (9). Os compostos polifenólicos ' sofrem as reações de polimerização com o formaldeído, que tor

nam a resina insolúvel em água e são fundamentais neste processo de colagem. As gomas são moléculas de alto peso molecular e são responsáveis pela alta viscosidade característica do extrato de tanino (14). Como outras gomas naturais, podem contribuir para a adesão, mas resultam em ligações fracas e sem resistência à água. Os açúcares pelo seu baixo peso molecular e pequena porcentagem no tanino não devem ter grande influência na viscosidade e adesividade do tanino. Como um todo, o sistema tanino-água é melhor descrito como uma dispersão de polifenóis e carboidratos em água do que como uma verdadeira solução (14).

Com o refluxo alcalino, pretendia-se uma quebra das gomas de alto peso molecular, o que diminuiria a viscosidade da solução e aumentaria, portanto, a vida útil do adesivo. No entanto, uma grande modificação nas propriedades ligantes dos adesivos TF não era associada ao refluxo alcalino. Esta modificação pode ser atribuída às mudanças nas características físicas da dispersão, tais como, peso molecular médio, tensão superficial, tamanho das partículas, etc. Uma outra hipótese, no entanto menos provável, é a atuação do refluxo alcalino nas características químicas dos polifenóis que constituem o tanino. Após o refluxo as moléculas fenólicas estariam mais reativas e com possibilidade de polimerizar mais rapidamente e a uma maior extensão. Os dois tipos de modificações, físicas e químicas, poderiam teoricamente, melhorar tanto a adesividade como as características de viscosidade dos adesivos TF. Apenas com os resultados deste trabalho, não é possível elucidar qual o tipo de influência que tem o refluxo alcalino sobre o tanino. No entanto, podem ser propostos experimentos específicos para determinar e quantificar as modificações ocorridas com a dispersão tanino-água durante o refluxo.

4. CONCLUSÃO

O presente trabalho evidenciou a possibilidade de utilizar-se adesivos TF e partículas de Pinus elliottii var. elliottii para fabricar aglomerados com características físicas e mecânicas segundo as especificações das Normas DIN. Aglomerados deste tipo teriam os usos normais dos aglomerados com adesivos UF produzidos comercialmente, como móveis,

divisórias, etc, com as vantagens de serem menos sensíveis a grandes variações de umidade ambiente.

Com relação à preparação do adesivo, este trabalho, nas condições em que foi realizado, mostrou que o refluxo alcalino ' tem marcante influência nas propriedades ligantes do adesivo TF, e não tanto na vida útil que é governada preferencialmente pelo pH de utilização da cola. As diferenças significativas obtidas ' nos resultados dos testes de tração e inchamento sugerem que o refluxo alcalino modificou as qualidades adesivas do tanino.

Os resultados deste trabalho demonstram que existem tratamentos que podem melhorar as qualidades adesivas do tanino e as propriedades de viscosidade das colas TF. Este trabalho, associado ao fato de já existir utilização industrial do tanino como adesivo em outros países, reforça a possibilidade da fabricação ' de aglomerado no Brasil a partir de adesivos à base de tanino-formaldeído. No entanto, para que esta introdução industrial se efetive, alguns estudos mais fazem-se necessários. Dentre estes, destacam-se os estudos para diminuir o tempo de prensagem para cerca de 50% do tempo utilizado neste trabalho, aproximando-se assim, do ciclo de prensagem utilizado na indústria. Também as partículas tipo "flakes" utilizados neste projeto diferem dos cavacos utilizados pela maioria das fábricas de aglomerado. Para trabalhos futuros será adquirido material da própria indústria para confecção em laboratório de chapas de três camadas.

O presente trabalho, não obstante ter sido realizado em condições específicas de laboratório, abre novas perspectivas para a pesquisa dos adesivos TF. O tanino vegetal, tradicionalmente produzido para o curtimento de couro, pode ter suas propriedades modificadas para sua utilização como adesivo. Neste sentido, as hipóteses levantadas na discussão dos resultados sobre a mudança que o refluxo alcalino provoca no tanino, serão estudadas ' em outros trabalhos do LPF. Uma vez conhecidas as influências físicas e químicas deste tratamento sobre o extrato vegetal, será possível formular adesivos com características mais específicas, melhor adesividade e com propriedades mais constantes e repetitiviveis, o que não acontece com os adesivos TF até o presente mento.

5. LITERATURA CITADA

1. Anônimo. 1978. Diagnóstico do mercado de madeira e derivados. Volume I. Análise da oferta e demanda. p. 270 e 271. Ministério da Agricultura, Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal - IBDF - Coordenad. Planej. COPLAN. MA - Secret. Nac. Plan. Agrícola. Subsistema ' de Plan. Florestal.
2. Coppens, H. 1979. Adesivo à base de tanino resorcinol para laminados de pinheiro do Paraná para uso exterior. DPq - Série Técnica nº 3 - IBDF, Brasília, pp. 17.
3. Coppens, H., Santana, M.A.E. and Pastore Jr. F. 1980. Tannin-formaldehyde adhesive for exterior-grade ' plywood and particleboard manufacture. Forest. Prod. J. 30 (4) p. 38-42.
4. Drlje, R.M. 1975. El extracto de quebracho como matéria pri ma para adhesivos de paneles basados en madera. FAO World Consultation on Wood Based Panels, New Delhi, ' India, Feb. 1975, pp. 6.
5. George, J. 1975. Tannin adhesives for wood based panels. FAO World Consultation on Wood Based Panels. New Delhi , India, Feb. 1975. pp. 6.
6. German Standards Committee (Deutschen Normenausschuss). Taschenbuch 31, Holz. 1971. Specifications for ' particleboard. DIN 68761 (1) - 1961, (3) - 1967.
7. Kelly, M.W. 1977. Critical literature review of relationships between processing parameters and physical properties of particleboard. General Technical Report. FPL - 10. USDA Forest Service - Forest Products Laboratory, Madison - USA. pp. 69.

8. Maloney, T.M. 1977. Modern particleboard and dry-process fiberboard manufacturing. Miller Freeman Publ. San Francisco. p. 384.
9. Pastore Jr., F. 1978. Tannin adhesives. MSc Dissertation and Research Project. The City University - London. pp. 118.
10. Pizzi, A. 1978. Utilizing wattle based adhesives in making particleboard. Adhesives Age, 21 (8) p. 32-33.
11. Pizzi, A. and Scharfetter, H.O. 1978. The chemistry and development of tannin-based adhesives for exterior plywood. J. Appl. Polymer Science, 22 (6), p. 1745 - 1761.
12. Plomley, K.F. 1975, The development of wattle tannin - formaldehyde adhesives for wood by CSIRO. FAO World Consultation on Wood Based Panel, New Delhi, India, Feb. 1975. pp. 8.
13. Plomley, K.F. 1976. Tannin resins in use in Australia. World Wood, 17 (3) p. 21-22.
14. Roux, D.G. 1965. Composition of the tannins of wattle extract. Leather Industries Research Intitute. p. 52-64.
15. Roux, D.G., Ferreira, D. Hundt, H.K.L. and Malan, E. 1975. Structure, stereochemistry, and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application. Appl. Polymer Symp. 1975, 28 (Proc. Cellul. Conf. 8th, 1975, Vol. 1) p. 335 - 353.
16. Saayman, H.M. and Oatley, J.A. 1976. Wood adhesives from wattle bark extract. Forest. Prod. J. 26 (12) p. 27 - 33.

17. Santana, M.A.E., Coppens, H.A., Pastore Jr., F. e Nakamura R.M. 1979. Adesivo de tanino-formaldeído para fabricação de compensado e aglomerado para uso interior e exterior. DPq - Série Técnica nº 2 - IBDF, Brasília, pp. 23.
18. Scharfetter, H., Pizzi, A. and Rossouw, D.T. 1977. Some new ideas on tannin adhesives for wood. Presented at the IUFRO meeting of Wood Processing Subject Group, oct. 1977. Merida, Venezuela, pp. 11.