



Adição de nanoargilas organofilizadas nas propriedades do adesivo ureia-formaldeído para colagem de madeira

Matheus Fernandes de Carvalho Reis; Émilly Wakim de Almeida; Isabella Santana Sampaio; Angélica de Cássia Oliveira Carneiro; João Gilberto Meza Ucella Filho; Marcos Oliveira de Paula

Resumo: Visando melhorar as características do adesivo, a nanotecnologia vem demonstrando grande potencial de promover aumentos significativos de resistência mecânica e melhorias nas suas propriedades. Dentre as nanopartículas, destacam-se as nanoargilas, pois são relativamente de baixo custo e tem apresentado resultados promissores, inclusive para modificações nas propriedades reológicas dos adesivos. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de nanoargilas modificadas com sais de amônio quaternário ao adesivo ureia-formaldeído. O pH e a viscosidade do adesivo foram influenciadas pela adição da nanoargila modificada. O tempo de gelatinização, em geral, reduziu com a adição das nanoargilas. Somente as formulações adesivas com a adição de 1,5 e 3,0 % da nanoargila organofilizada com brometo de tetradecil trimetilamônio e a 1,5 % da nanoargila organofilizada com brometo de tetra-n-butilamônio se enquadram nos padrões aceitáveis para a aplicação por aspersão, sem impactar a produtividade fabril.

Palavras-chave: Nanotecnologia, Adesão, Propriedades reológicas.

Addition of organophilized nanoclays on the properties of urea-formaldehyde adhesive for wood bonding

Matheus Fernandes de Carvalho Reis; Émilly Wakim de Almeida; Isabella Santana Sampaio; Angélica de Cássia Oliveira Carneiro; João Gilberto Meza Ucella Filho; Marcos Oliveira de Paula

Abstract: Aiming to improve the characteristics of the adhesive, nanotechnology has shown great potential to promote significant increases in mechanical resistance and improvements in its properties. Among nanoparticles, nanoclays stand out because they are relatively low-cost and have shown promising results, including for modifications in the rheological properties of adhesives. The main objective of this work was to evaluate the effect of adding nanoclays modified with quaternary ammonium salts to urea-formaldehyde adhesive. The pH and viscosity of the adhesive were influenced by the addition of modified nanoclay. Gel time generally decreased with the addition of nanoclays. Only adhesive formulations with the addition of 1.5 and 3.0% of organophilized nanoclay with tetradecyltrimethylammonium bromide, and 1.5% of organophilized nanoclay with tetra-n-butylammonium bromide, meet the acceptable standards for spray application, without impacting factory productivity.

Keywords: Nanotechnology, Adhesion, Rheological properties.

1. INTRODUÇÃO

Os adesivos desempenham um papel importante, pois são usados para alcançar a força e rigidez desejadas por meio da colagem em elementos de madeira (Jiang et al., 2018). Entretanto, o custo dos adesivos ainda é alto devido a

dependência de matérias-primas derivadas do petróleo na fabricação dos mesmos (Gonçalves et al., 2016).

O adesivo de maior importância pela sua utilização na indústria madeireira é o ureia-formaldeído (Ateş et al., 2013; Belini et al., 2015). Esse adesivo tem baixo custo, facilidade de uso sob grande variedade de condições de cura, porém, as suas ligações amino-metilênicas tem baixa resistência em ambientes com elevadas umidades, além da emissão de formaldeído (Ferreira, 2017; Roumeli et al., 2012). Existem algumas alternativas para contornar esses problemas, tais como a adição de adesivos de maior resistência à umidade em sua formulação, modificações nos métodos de síntese e/ou a utilização de aditivos. Entretanto, algumas dessas alternativas resultam no aumento do custo final dos produtos na indústria madeireira (Iwakiri et al., 2015) e a utilização de aditivos torna-se uma opção mais viável (Roumeli et al., 2012).

Dentre os aditivos utilizados, as nanopartículas se destacam, e a sua utilização tem promovido aumentos significativos de resistência mecânica e melhorias nas propriedades, quando comparado aos aditivos tradicionalmente utilizados (Mohan, 2013; Moya et al., 2015; Ismita e Lokesh, 2017).

Neste contexto, o objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da adição de nanoargila organofilizada com sais de amônio quaternário em diferentes concentrações ao adesivo ureia-formaldeído.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 *Adesivo ureia-formaldeído*

Utilizou-se o adesivo comercial à base de ureia-formaldeído fornecido pela indústria Duratex S/A. Para a produção das nanoargilas organofílicas utilizou-se a montmorilonita sódica comercial – Cloisite® Na⁺ (Na-MMT), fornecida pela empresa Southern Clay Products Inc. Os sais orgânicos brometo de tetradecil trimetilâmônio (TTAB) e brometo de tetra-n-butilâmônio (TBAB), ambos fornecidos pela Dinâmica, foram utilizados para realizar a modificação orgânica das nanoargilas.

2.2 *Preparo dos adesivos*

As formulações adesivas foram preparadas adicionando-se ao adesivo comercial à base de ureia-formaldeído 0; 1,5; 3,0; 4,5 e 6,0% de nanoargilas organofílicas em pó, absolutamente seca, em relação ao teor de sólidos.

2.3 *Delineamento experimental*

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado (DIC), com nove tratamentos e em triplicata para a caracterização do adesivo. Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors e Cochran, para testar a normalidade e homogeneidade das variâncias, respectivamente, e então realizou-se a análise de variância (ANOVA). Quando estabelecido efeito significativo, os tratamentos foram comparados entre si, por meio do teste de Tukey. Os testes foram aplicados a 95% de probabilidade.

2.4 *Propriedades dos adesivos*

Após o preparo dos adesivos, determinou-se a caracterização dos mesmos pelos procedimentos analíticos apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização dos adesivos ureia-formaldeído adicionados com nanoargilas organofilizadas

Análise	Norma
Teor de sólidos	ASTM D 1490-01 (ASTM, 2013)
pH	ASTM E70-07 (ASTM, 2015)
Viscosidade	ASTM D 1084-16 – método B (ASTM, 2016)
Tempo de gelatinização	ASTM D 2471-99 (ASTM, 1999)
Tempo de trabalho	(Bianche, 2014)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adição das nanoargilas alterou significativamente as propriedades dos adesivos, exceto o teor de sólidos. Observa-se, de acordo com a Tabela 2, uma tendência de aumento do teor de sólidos com adição das nanoargilas, porém tal variável não foi significativa. Esta tendência demonstra que as nanoargilas não atuaram como carga. É possível que na ocorrência da ligação entre as nanopartículas com a cadeia de moléculas do adesivo ureia-formaldeído sejam liberadas moléculas de água pela ocorrência de reação de condensação (Pizzi, 2017), e com isso não houve alteração significativa no teor de sólidos entre os tratamentos.



Observa-se que a adição superior de 3% de nanoargila organofilizadas com TTAB, diminuiu significativamente o pH. Isso se deve ao pH ácido da nanoargila organofilizada com esse sal ($\text{pH}=4,72\pm0,12$). Os adesivos aditivados com a nanoargila organofilizada com TBAB não apresentaram diferenças significativas, o que pode ser resultado de o pH delas ($\text{pH}=6,26\pm0,05$) estarem próximo ao pH do adesivo ureia-formaldeído comercial.

Tabela 2. Valores médios das propriedades dos adesivos em função dos tratamentos

Tratamento	Teor de sólidos (%)	pH	Viscosidade (cP)	Tempo de gelatinização (s)
T0	64,8 a	7,39 a	553 f	20,3 a
T1	64,7 a	7,20 ab	653 f	19,3 a
T2	65,0 a	7,14 ab	967 e	20,3 a
T3	65,2 a	7,04 b	1250 bc	16,0 ab
T4	65,5 a	7,01 b	1550 a	12,7 b
T5	64,6 a	7,38 a	900 e	16,3 ab
T6	64,7 a	7,39 a	1100 d	15,3 ab
T7	65,0 a	7,39 a	1183 cd	12,7 b
T8	65,3 a	7,36 a	1333 b	15,3 ab

Em que: T0: testemunha; T1: 1,5 % de adição da nanoargila TTAB; T2: 3,0 % de adição da nanoargila TTAB; T3: 4,5 % de adição da nanoargila TTAB; T4: 6,0 % de adição da nanoargila TTAB; T5: 1,5 % de adição da nanoargila TBAB; T6: 3,0 % de adição da nanoargila TBAB; T7: 4,5 % de adição da nanoargila TBAB e T8: 6,0 % de adição da nanoargila TBAB. Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($\alpha > 0,05$).

A viscosidade é uma propriedade importante na escolha do tipo de utilização e no processo de aplicação do adesivo. Observa-se que a viscosidade aumentou significativamente com o aumento da porcentagem de nanoargila adicionado ao adesivo para ambas as argilas organofilizadas. O aumento na viscosidade pode ser explicado pela esfoliação ou mesmo pela intercalação das nanoargilas no adesivo (Moya et al., 2015). O tamanho reduzido das nanopartículas favorece a formação de ligações de hidrogênio e/ou forças de van der Waals entre as nanoargilas e o adesivo, levando à formação de uma estrutura complexa, reduzindo a mobilidade das cadeias de ureia-formaldeído no adesivo e proporcionando um aumento na viscosidade (Yang et al., 2004; Doosthoseini e Zarea-Hosseinabadi, 2010; Qi et al., 2016; Reis et al., 2017).



Todos os adesivos apresentaram valores de viscosidade adequados para a aplicação por pincel, aplicadores de rolo e de cortina na produção de compensados. No entanto, para a produção de painéis particulados, apenas os tratamentos T1, T2 e T5 se enquadram nos padrões aceitáveis para a aplicação, por aspersão na produção de painéis particulados, uma vez que a faixa de viscosidade aceitável para aplicação de adesivo em painéis particulados deve ser inferior a 1000 cP (Iwakiri et al., 2005; Carvalho et al., 2015).

Observa-se uma diminuição do tempo de gelatinização dos adesivos com a adição das nanoargilas, independentemente do tipo de sal utilizado para a organofilização da nanoargila. Isso se deve, provavelmente, à redução do pH do adesivo e ao aumento da viscosidade à medida em que se aumentou a porcentagem de adição da nanoargila e também pela alta reatividade e superfície específica das nanoargilas.

A adição das nanopartículas ao adesivo promove uma intercalação das partículas na matriz polimérica, o que reduz os movimentos moleculares, favorecendo as reações de reticulação entre os grupos ativos presentes no adesivo de ureia-formaldeído e as nanoargilas (Lin et al., 2006; Cai et al., 2010). Nota-se que a maior porcentagem de adição da nanoargila organofilizada com TBAB (T8) promoveu um aumento de 20% no tempo de gelatinização em relação ao tratamento com 4,5% (T7). Esse aumento no tempo pode ser resultado de uma maior concentração de nanopartículas no adesivo, o qual reduz as reações de reticulação devido a formação de ligações de hidrogênio entre nanopartículas e a cadeia polimérica do adesivo, promovendo um maior gasto energético para que ocorra a reticulação (Roumeli et al., 2012).

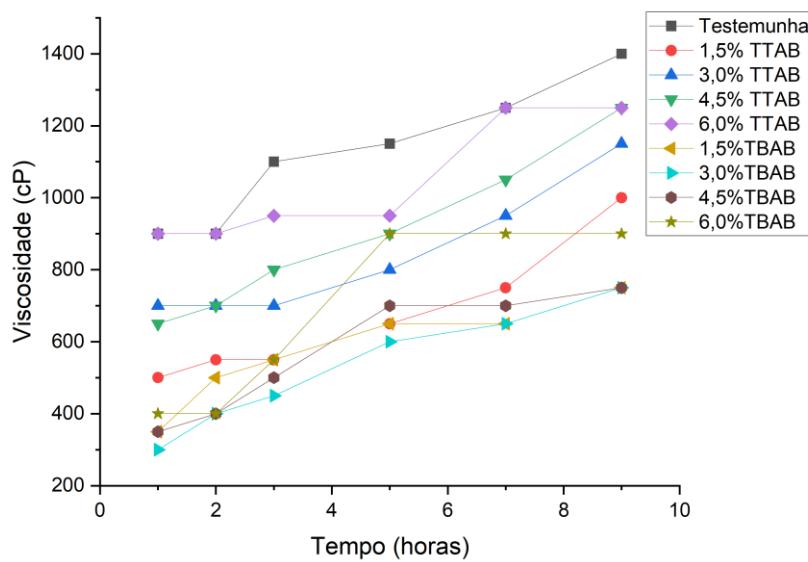
A redução do tempo de gelatinização é importante, pois afeta a produtividade das fábricas, uma vez que o tempo de prensagem é definido pelo tempo de gelatinização somado ao tempo de aquecimento de todo o painel. Assim, a redução no tempo de prensagem, pelo resultado da adição das nanoargilas, resulta em uma maior produtividade da fábrica e uma redução no custo energético do processo. Entretanto, o tempo de gelatinização não pode ser muito baixo para não ocorrer a pré-cura do adesivo, o que pode resultar em perda de resistência mecânica (Ferreira, 2017).

Na Figura 1 são apresentados os tempos de trabalho dos adesivos formulados sem e com adição de nanoargilas. Observa-se que o adesivo ureia-formaldeído, de



modo geral, demanda um longo período de tempo para alterar a sua viscosidade, mesmo com a adição de catalisador.

Figura 1. Tempo de trabalho dos adesivos em função dos tratamentos.



Fonte: Os autores.

O aumento da viscosidade em função do tempo foi menor para formulações com a adição das nanoargilas. Com a adição da nanoargila organofertilizada com TBAB houve um efeito ainda menor do aumento da viscosidade ao longo do tempo, resultado este possivelmente devido ao menor peso molecular do sal utilizado, o que fez com que a viscosidade inicial apresentasse menores valores e com isso proporcionando uma menor reatividade da nanoargila.

4. CONCLUSÃO

Pode concluir-se com a realização deste trabalho que:

- As propriedades do adesivo, com exceção do teor de sólidos, foram influenciadas pela adição das nanoargilas;
- Quanto a viscosidade, somente as formulações adesivas com a adição de 1,5 e 3,0% da nanoargila organofertilizada com TTAB e a 1,5% da nanoargila organofertilizada com TBAB se enquadram nos padrões aceitáveis para a aplicação por aspersão para a produção de painéis;
- O tempo de gelatinização, em geral, apresentou redução nos valores encontrados conforme se adicionou as nanoargilas.



5. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Universidade Federal de Viçosa (UFV), ao Departamento de Engenharia Florestal (DEF/UFV) e à Sociedade de Investigações Florestais (SIF).

6. REFERÊNCIAS

American Society for Testing and Materials – **ASTM. D-1084-16**: Standard test methods for viscosity of adhesives. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2016.

American Society for Testing and Materials – **ASTM. D-1490-01**: Standard test method for nonvolatile content of urea-formaldehyde resin solutions. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2013, 2 p.

American Society for Testing and Materials – **ASTM. D-2471-99**: Standard test method for gel time and peak exothermic temperature of reacting thermosetting resins. West Conshohocken, 1999.

American Society for Testing and Materials – **ASTM. E-70-07**: Standard test method for pH of aqueous solutions with the glass electrode. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2015.

Ateş, E.; Uyanık, N.; Kızılcan, N. Preparation of urea formaldehyde resin/layered silicate nanocomposites. **Pigment & Resin Technology**, v. 42, n. 5, p. 283-287, 2013.

Belini, U. L.; Fiorelli, J.; Savastano Júnior, H. et al. Free formaldehyde in eucalypt and sugarcane panel boards. **Ciência da Madeira**, v. 6, n. 2, p. 94-99, 2015.

Bianche, J. J. **Interface madeira-adesivo e resistência de juntas coladas com diferentes adesivos e gramatura**. 2014. 85p. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2014.

Cai, X.; Riedl, B.; Wan, H. et al. A study on the curing and viscoelastic characteristics of melamine–urea–formaldehyde resin in the presence of aluminium silicate nanoclays. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 5, p. 604-611, 2010.

Carvalho, A. G.; Pires, M. R.; Zanuncio, A. J. V. et al. Desempenho de painéis OSB com adesivos comerciais e tântico de barbatimão. **Revista Árvore**, v. 39, n. 6, 2015.

Doosthoseini, K.; Zarea-Hosseinabadi, H. Using Na⁺ MMT nanoclay as a secondary filler in plywood manufacturing. **Journal of the Indian Academy of Wood Science**, v. 7, n. 1-2, p. 58, 2010.



Ferreira, J. C. **Sínteses de adesivos de ureia-formaldeído com adição de lignina kraft e celulose nanocristalina.** 2017. 107p. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2017.

Gonçalves, F. G.; Segundinho, P. D. A.; Schayder, L. F. et al. Shear strength of *Pinus* sp. wood glued at room temperature. **Ciência da Madeira**, v. 7, n. 1, p. 42-50, 2016.

Ismita, N.; Lokesh, C. Effects of different nanoclay loadings on the physical and mechanical properties of *Melia composita* particle board. **Abstracts & Articles**, n. 4, v. 334, p. 7-12, 2017.

Iwakiri, S.; Albuquerque, C. E. C.; Mendes, L. M. et al. **Painéis de madeira aglomerada.** In: **Painéis de madeira reconstituída.** Curitiba, Fupef, p. 123-158, 2005.

Iwakiri, S.; Andrade, A. S.; Junior, A. A. C. et al. Production of high-density particleboard using melamine-urea-formaldehyde resin. **Cerne**, v. 11, n. 4, p. 323–328, 2015.

Jiang, W.; Tomppo, L.; Pakarinen, T. et al. Effect of cellulose nanofibrils on the bond strength of polyvinyl acetate and starch adhesives for wood. **BioResources**, v. 13, n. 2, p. 2283-2292, 2018.

Lin, Q., Yang, G.; Liu, J. et al. Property of nano-SiO₂/urea formaldehyde resin. **Frontiers of Forestry in China**, v. 1, n. 2, p. 230, 2006.

Mohan, P. A critical review: the modification, properties, and applications of epoxy resins. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 52, n. 2, p. 107-125, 2013.

Moya, R.; Rodríguez-Zúñiga, A.; Vega-Baudrit, J. et al. Effects of adding nano-clay (montmorillonite) on performance of polyvinyl acetate (PVAc) and urea-formaldehyde (UF) adhesives in *Carapa guianensis*, a tropical species. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 59, p. 62-70, 2015.

PIZZI, A. Urea and melamine aminoresin adhesives. In: **Handbook of Adhesive Technology.** CRC Press, p. 283-320, 2017.

Qi, G.; Li, N.; Wang, D.; Sun, X. S. Development of High-Strength Soy Protein Adhesives Modified with Sodium Montmorillonite Clay. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, n. 11, 2016.

Reis, M. F. C.; Lopes, C. B. S.; Soares, J. D. et al. Effect of the addition of nanoclay (Na⁺ montmorillonite) on the urea formaldehyde adhesive in wood bonded joints of *Eucalyptus* sp. **Australian journal of basic and applied sciences**, v. 11, n. 12, 2017.

Roumeli, E.; Papadopoulou, E.; Pavlidou, E. et al. Synthesis, characterization, and thermal analysis of urea-formaldehyde/nanoSiO₂ resins. **Thermochimica Acta**, v. 527, p. 33-39, 2012.