

INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO DO pH NAS PROPRIEDADES DA RESINA TANINO-FORMALDEÍDO

MARTINS, Márcio da Fonseca¹; CORRÊA, Leonardo Weinert¹; FERREIRA, Érika da Silva²; KOSBY, Roseméri Vieira³

¹Acadêmico do curso de graduação em Engenharia Industrial Madeireira, Centro de Engenharias, UFPel-RS; marciofm88@gmail.com; leu_weinert@hotmail.com

²Orientadora, Eng^a. Florestal, Dra., Professora do Curso de Engenharia Industrial Madeireira, Centro de Engenharias, UFPel-RS; erikaferreira@yahoo.com

³Técnica em Química, Laboratorista do Laboratório de Painéis de Madeira (LAPAM), Centro de Engenharias, UFPel-RS; rosekosby@hotmail.com

1 INTRODUÇÃO

De acordo com Iwakiri et al. (2000), os adesivos apresentam papel fundamental na colagem de produtos de madeira, especialmente na manufatura de móveis e painéis reconstituídos, visto que, além de participarem da composição dos custos de produção, são responsáveis pela ligação entre as peças de madeira e pela transferência das tensões geradas na linha de cola durante a sua utilização.

Oliveira e Freitas (1995) afirmam que os adesivos para colagem de madeira podem ser de dois tipos: naturais e sintéticos. Os adesivos naturais podem ser à base de amido, caseína do leite, peles e ossos de gado abatido, peixe, albumina do sangue, soja, tanino, entre outros. Os adesivos sintéticos, por apresentarem propriedades de resistência ao ataque de microorganismos, são amplamente utilizados na indústria madeireira e dividem-se em adesivos termofixos e termoplásticos.

Conforme Iwakiri (2005), os adesivos sintéticos termofixos comportam-se, quando submetidos ao aquecimento, com modificações químicas e físicas irreversíveis, que os tornam rígidos e insolúveis, através de reações de policondensação. Dentre os adesivos sintéticos termofixos, destaca-se a resina tanino-formaldeído.

Sellers (2001) menciona que, nos países em desenvolvimento, o custo das resinas sintéticas é muito elevado em relação ao custo total dos painéis reconstituídos, em virtude destas resinas serem oriundas de subprodutos derivados do petróleo. Desta forma, tornam-se necessárias pesquisas a fim de se encontrar matérias-primas alternativas e economicamente viáveis para a produção de resinas. Neste contexto, dispõem-se as resinas obtidas de fontes renováveis, como os taninos.

Ferreira (2004) caracterizou os taninos como substâncias polifenólicas que aparecem em quase todas as plantas superiores em diferentes quantidades, sendo obtidos geralmente da madeira e da casca de certas folhosas, já que as coníferas, com exceção de suas cascas, apresentam um reduzido teor de tanino. De acordo com Pizzi (1983), os taninos classificam-se em hidrolisáveis e condensáveis, porém apenas os taninos condensáveis são quimicamente e economicamente mais interessantes para a preparação de adesivos e resinas. Os taninos reagem com o formaldeído em meio ácido, dando origem à resina tanino-formaldeído.

Iwakiri (2005) relata que a resina tanino-formaldeído apresenta algumas limitações, como a baixa resistência coesiva e à umidade, que podem ser minimizadas com a adição de pequenas quantidades de outras resinas como resorcinol, fenol sintético e uréia-formaldeído.

Os adesivos utilizados para colagem de produtos de madeira são avaliados de acordo com as suas propriedades físicas (teor de sólidos, densidade e viscosidade) e químicas (pH e tempo de formação de gel). O pH de uma resina é uma de suas propriedades químicas mais importantes, pois afeta consideravelmente outras propriedades, tais como viscosidade e tempo de formação de gel. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da modificação do pH nas propriedades da resina tanino-formaldeído.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O presente estudo foi realizado no Laboratório de Painéis de Madeira (LAPAM) do Centro de Engenharias (CENG) da Universidade Federal de Pelotas (UFPel). Para preparação das soluções foi utilizado o tanino na forma de pó, fornecido pela Empresa TANAC S/A, com nome comercial de Phenotan AP. De acordo com a empresa a resina Phenotan AP é obtida de extratos da casca de acácia negra (*Acacia mearnsii*) e foi desenvolvida para a produção de painéis aglomerados, MDF (*Medium Density Fiberboard*) e OSB (*Oriented StrandBoard*).

Para produção da solução de tanino, foi necessário dissolver o tanino em pó em água destilada a 60°C de temperatura, na proporção de 45% de sólidos. A solução foi homogeneizada com auxílio de um misturador mecânico, evitando-se a formação de grumos. A resina tanino-formaldeído foi obtida através da adição de 20% de formaldeído (solução a 37%) em cima do teor de sólidos da solução de tanino.

As soluções tiveram seus pHs modificados através da adição de ácido clorídrico P.A., para a redução dos valores, e micropérolas de hidróxido de sódio P.A., para aumento dos valores.

A Tab. 1 apresenta os tratamentos utilizados no experimento.

Tabela 1 - Caracterização dos tratamentos utilizados para a resina à base de tanino a 45% de sólidos

Tratamento	Proporção de HCl (%)	Proporção de NaOH (%)
01	1,7	-
02	3,4	-
03 testemunha	-	-
04		0,5
05		1,0

Percentual de ácido e base adicionados em cima do peso absoluto da resina tanino a 45%.

Para cada resina foram determinadas suas propriedades físicas (teor de sólidos <apenas para aferição>, densidade e viscosidade) e químicas (tempo de formação de gel e pH) de acordo com metodologia descrita por Ferreira (2010). As análises foram realizadas em triplicata.

No experimento utilizou-se delineamento inteiramente casualizado, considerando cinco tratamentos com 3 repetições. Procedeu-se a análise de variância e havendo diferença significativa, as médias foram comparadas através do Teste Tukey ao nível de 5% de significância. O programa estatístico utilizado para o processamento das variáveis foi o *Statgraphics Centurion* versão XV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados médios para as propriedades físicas (densidade e viscosidade) e químicas (pH e tempo de formação de gel - TFG) das resinas tanino-formaldeído a 45% de sólidos com pH modificado são apresentados na Tab. 2.

Tabela 02 - Valores médios das propriedades físicas e químicas das resinas tanino-formaldeído a 45% de sólidos com pH modificado

Tratamento	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (mPa.s)	pH	TFG (min.)
01	1,19 ^a	1377,5 ^b	4,3 ^a	3,93 ^d
02	1,19 ^a	495,0 ^a	5,3 ^b	3,88 ^d
03	1,20 ^a	449,2 ^a	6,3 ^c	2,60 ^c
04	1,21 ^a	1547,7 ^b	7,3 ^d	2,25 ^b
05	1,21 ^a	1357,5 ^b	8,3 ^e	1,68 ^a

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

Através da análise da Tab. 2 pode-se observar que a adição de hidróxido de sódio, em diferentes percentuais, a resina à base de tanino provocou uma tendência de aumento nos valores de densidade – tratamentos 04 e 05. Em contrapartida, os tratamentos 01 e 02, com adição de ácido clorídrico, apresentaram uma tendência inversa com redução dos valores médios observados. Estatisticamente a variação entre os tratamentos para a variável densidade não foi significativa.

Em relação aos valores médios de viscosidade encontrados para as resinas tanino-formaldeído foram observados diferenças estatisticamente significativas. Pode-se constatar que a redução do pH a 5,3 – tratamento 02 demonstrou o mesmo comportamento do que a viscosidade observada para a testemunha – tratamento 03. Entretanto, foi evidente que os tratamentos 01, 04 e 05 proporcionaram um aumento considerável desta variável, podendo de certa forma inviabilizar o uso desta resina para produção de painéis de fibras e partículas de madeira. Este desempenho justifica o fato de que a variação do pH pode influenciar diretamente a qualidade da resina, aumentando sua reatividade e conseqüentemente a sua viscosidade.

O comportamento encontrado neste estudo se difere ao observado por Falqueto (2008) e Ferreira (2010), em experimentos com a mesma resina comercial e teores de sólidos, em valores de pH máximos de 8,12 (735,60 mPa.s) e 8,02 (660 mPa.s), respectivamente. A grande diferença frente aos resultados de viscosidade observados pelos autores citados e o atual estudo, pode estar relacionada à origem vegetal do tanino e o difícil controle da variação dos extrativos (não taninos) localizados na casca de acácia em função das condições do sítio de desenvolvimento da espécie.

Para Ferreira (2004) o tempo de formação de gel é um parâmetro de qualidade da resina que está intimamente relacionado com sua reatividade. Neste estudo a adição progressiva de hidróxido de sódio nos tratamentos 04 e 05 contribuíram significativamente para o aumento da reatividade das resinas, reduzindo desta forma os valores médios observados para o tempo de formação de gel. Comportamento divergente ocorreu nos tratamentos 01 e 02, onde a adição de ácido reduziu consideravelmente a reatividade das resinas aumentando os tempos de formação de gel observados.

Nock e Richter (1978) mencionaram que valores de pH abaixo de 3,0 ou acima de 7,0 favorecem a reatividade das resinas à base de tanino facilitando sua reação frente ao formaldeído, fato constatado neste estudo para valores de pH acima de 7. Entretanto, as resinas à base de tanino comercializadas mundialmente sempre são disponibilizadas em pH próximo 6,0 devido a redução da reatividade e aumento de sua vida útil. Falqueto (2008) constatou em sua pesquisa com tanino de acácia a mesma tendência observada no presente trabalho e mencionada por Nock e Richter (1978).

4 CONCLUSÕES

A variação dos valores de pH influenciaram diretamente na viscosidade das resinas, onde pH mais alcalinos não foram satisfatórios para a faixa de viscosidade indicada para produção de painéis de fibras ou partículas de madeira;

De modo geral, o meio ácido (pH 4,3 – 5,3) favoreceu a geração de maiores tempos de formação de gel, reduzindo a reatividade da resina e facilitando o aumento de sua vida útil.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FALQUETO, E. B. **Propriedades de colagem de soluções de taninos Phenotan AG e Phenotan AP sob diferentes valores de pH**. 25f. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2008.

FERREIRA, É. S. **Utilização dos polifenóis da casca de pinus para produção de adesivos para compensados**. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2004.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF, 2005. 247p.

IWAKIRI, S.; CUNHA, A.B.; ALBURQUERQUE, C.E.C.; GORNIK, E.; MENDES, L.M. Utilização de extensores alternativos na produção de compensados multilaminados. **Ciência Florestal**, 10, n.1, p.77-83, 2000.

NOCK, H. P., RICHTER, H. G. **Tópicos de tecnologia da madeira: adesão e adesivos**. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 1978, 93 p.

OLIVEIRA, J.T.S.; FREITAS, A.R. **Painéis à base de madeira**. São Paulo: EPUSP, Departamento de Engenharia da Construção Civil. 1995. 41p. (Boletim Técnico nº149)

PIZZI, A. **Wood Adhesives: Chemistry and Technology**. New York: Marcel Dekker, 1983. 364p.

SELLERS, T. Wood adhesive innovations and applications in North America. **Forest Products Journal**, v. 51, n.6, p.12-22, 2001.