

# ADESIVOS À BASE DE CREOSOTO VEGETAL DESMETILADO: EFEITO DOS COMPOSTOS NÃO FENÓLICOS NA EFICIÊNCIA DA COLAGEM DE MADEIRA

Alexandre Santos Pimenta<sup>1</sup>  
Flávia Reis Ganem<sup>2</sup>  
Solange de Oliveira Araújo<sup>2</sup>  
Benedito Rocha Vital<sup>1</sup>

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar adesivos à base de creosoto vegetal e creosoto livre de não-fenólicos (NF). O creosoto foi extraído com *n*-hexano para retirada dos NF. Amostras de creosoto e de creosoto extraído foram desmetiladas e usadas na síntese de adesivos. Foi montado um experimento envolvendo dois tipos de adesivos à base de creosoto desmetilado, *com NF* e *sem NF*. Foram coladas lâminas de Pinheiro do Paraná, avaliando-se a resistência da linha de cola no cisalhamento em tração, em condição seca e úmida. Os resultados mostraram que os NF não influenciam negativamente a resistência da linha de cola.

**Palavras-chaves:** Creosoto de eucalipto, adesivos fenólicos, colagem de madeira

## ABSTRACT

### DEMETHYLATED WOOD CREOSOTE BASED ADHESIVES: EFFECT OF NON PHENOLIC COMPOUNDS ON WOOD BONDING PERFORMANCE

This work aimed to evaluate wood creosote based adhesives by using crude creosote and free non-phenolics creosote. Crude creosote was extracted with *n*-hexane in order to remove non phenolic compounds (NP). Crude creosote and extracted creosote were demethylated and used to synthesize two types of adhesives, *with NP* and *without NP*. Paraná pine veneers were glued and assayed on shear strength in wet and dry condition. According to experimental results, non phenolic compounds had no negative effect on wood bonding performance.

**Key words:** Eucalyptus creosote, phenolic adhesives, wood bonding

## INTRODUÇÃO

O creosoto vegetal é obtido, no Brasil, a partir da destilação do alcatrão de eucalipto e sua composição química é bem conhecida. O creosoto

bruto compõe-se principalmente de guaiacol (2-metóxfenol), siringol (2,6-dimetóxfenol) e derivados desses compostos *para*-substituídos com grupamentos metil, etil ou propil (Figura 1), e também de uma pequena fração formada por

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa - Viçosa - MG - 36.571-000

<sup>2</sup> Bolsistas do CNPq - Programa RHAE - Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa - Viçosa - MG - 36.571-000

Recebido para publicação em 2002.

componentes não fenólicos (Carazza et al., 1991a; Pasa, 1994). Assim como os taninos vegetais e a lignina originada da polpação Kraft, os óleos derivados da pirólise da madeira também têm sido usados na formulação de adesivos para colagem de produtos de madeira. As primeiras tentativas de colagem de madeira com adesivos à base de óleos da pirólise levaram a resultados pouco satisfatórios em termos de resistência mecânica da linha de cola (Maciel, 1991). Apesar de terem sido produzidas chapas de partículas resistentes à umidade, uma considerável perda de desempenho na colagem ocorreu quando o fenol da formulação foi substituído por alcatrão anidro e creosoto bruto, em níveis superiores a 50 e 15%, respectivamente (Pimenta, 1995). O fraco desempenho mecânico da linha de cola de produtos de madeira colados com adesivos à base de creosoto bruto pode ser explicado comparando-se a estrutura química dos fenóis do creosoto com a estrutura do fenol.

O primeiro passo na síntese de adesivos fenol-formaldeído (resóis) é a hidroximetilação, quando o formaldeído reage com o fenol ocupando as posições *orto* (carbonos 2 e 6) e *para* (carbono 4) do anel aromático. Na segunda fase da síntese, ocorre a condensação, etapa na qual os monômeros hidroximetilados reagem entre si dando origem a oligômeros em solução. No momento da prensagem a quente dos produtos de madeira, os oligômeros reagem entre si formando uma rede tridimensional rígida, o que corresponde ao estado curado do adesivo fenólico ou resita. Se uma das posições reativas do anel aromático estiver substituída com algum grupamento funcional, a hidroximetilação irá ocorrer normalmente. Entretanto, o adesivo depois de curado dará origem a cadeias bidimensionais, o que diminui a eficiência da colagem. No caso do creosoto de eucalipto, existem grupos funcionais bloqueando posições reativas no anel aromático. O guaiacol (2-metóxfenol), por exemplo, possui uma metoxila no carbono 2 e os seus derivados *para*-substituídos apresentam um grupo alquila (metil, etil ou propil) bloqueando o carbono 4. Sendo assim, o guaiacol tem duas posições reativas livres

(carbonos 4 e 6), enquanto seus derivados possuem apenas o carbono 6 disponível para reação com formaldeído. O siringol (2,6-dimetóxfenol), por sua vez, possui metoxilas bloqueando os carbonos 2 e 6 e seus derivados *para*-substituídos possuem também o carbono 4 bloqueado. Dessa forma, o siringol apresenta apenas uma posição reativa (carbono 4) com formaldeído, enquanto seus derivados permanecem inertes durante a reação de hidroximetilação, uma vez que todas as três posições reativas estão bloqueadas.

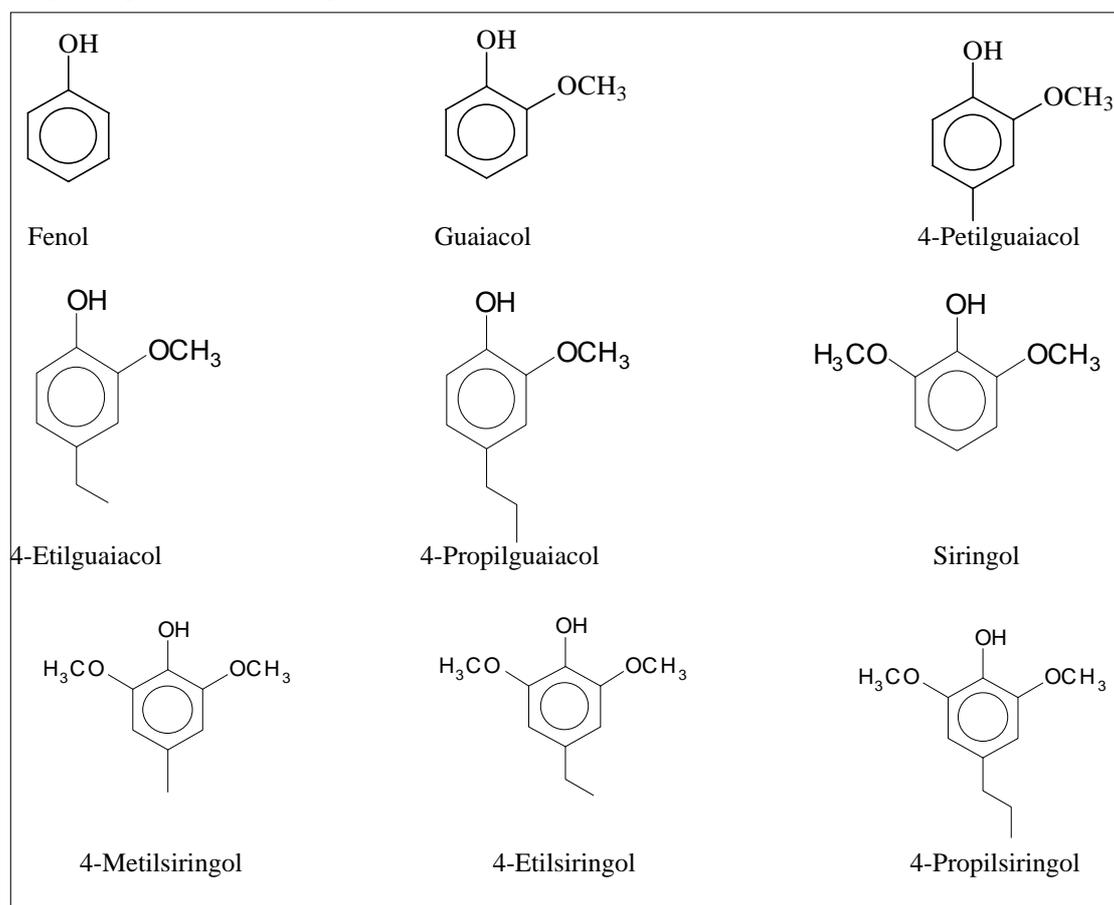
Chum *et al.* (1989) estimaram que, no creosoto obtido da pirólise rápida de partículas de madeira, o número médio de sítios reativos é de apenas 0,3, contra três no fenol propriamente dito. O baixo número de sítios reativos explica o fraco desempenho mecânico de adesivos produzidos à base de creosoto bruto. O número de sítios reativos do creosoto bruto pôde ser significativamente aumentado, reagindo-se o material com HBr 48%, conforme demonstrado por Santos (2001). Por meio da reação com HBr, os grupamentos metoxílicos dos fenóis do creosoto são desmetilados transformando-se em hidroxilas, que passam a contribuir para ativar posições no anel fenólico. Conforme ressaltam os autores, a reatividade do creosoto bruto é aumentada de tal forma, que foi possível a preparação de adesivos com creosoto desmetilado puro sem a necessidade de adição de fenol nas formulações.

Por meio da reação de desmetilação, o guaiacol e seus derivados têm as metoxilas convertidas em hidroxilas convertendo-se em catecol (1,2-dihidróxfenol) e seus respectivos derivados *para*-substituídos. O siringol e seus derivados são convertidos em pirogalol (1,2,6-trihidróxfenol) e seus respectivos derivados *para*-substituídos. Santos (2001) produziu adesivos cujo desempenho nos testes de cisalhamento em tração, em condição seca, foi estatisticamente igual ao adesivo fenólico de referência, todavia, os novos adesivos não resistiram à ação da água fria após imersão prolongada, nem resistiram ao teste de fervura (4 h) como o adesivo padrão. Essa baixa resistência à

ação da água, pode ser devida aos motivos discutidos a seguir.

Conforme comentado anteriormente, os derivados *para*-substituídos do siringol têm o carbono 4 bloqueado por grupamentos metil, etil ou propil e os carbonos 2 e 6 bloqueados com metoxilas. Assim, no estado original, esses compostos não reagem com formaldeído, permanecendo inertes durante a síntese de resóis. Com a reação de desmetilação com HBr, as metoxilas se transformam em hidroxilas que passam a ativar os carbonos 3 e 5, disponibilizando-os para a reação de hidroximetilação. Apesar destes compostos se tornarem

reativos com a desmetilação, somente duas posições no anel aromático estarão disponíveis (carbonos 3 e 5) o que limita a condensação a uma rede bidimensional no momento da cura, reduzindo a resistência do polímero à ação da água. Além disso, o creosoto bruto possui de 15 a 20% de sua composição formada por produtos não fenólicos (Carazza, 1991; Pasa, 1994) e, estes, poderiam estar agindo como diluentes reduzindo a resistência dos adesivos à ação da água. O objetivo do presente trabalho foi o de verificar o efeito da presença dos compostos não fenólicos na eficiência da colagem de lâminas de madeira.



**Figura 1-** Principais componentes fenólicos do creosoto vegetal.  
**Figure 1-** Main phenolic components of wood creosote.

## MATERIALE MÉTODOS

Todos os reagentes usados no presente trabalho foram de grau analítico, tendo sido empregados sem nenhuma purificação adicional. O creosoto foi obtido destilando-se alcatrão de eucalipto produzido pela Vallourec & Mannesmann Tubes do Brasil (Belo Horizonte, MG) até a temperatura máxima de 300 °C. A fração destilada até 180 °C, contendo água e compostos de baixo peso molecular, foi descartada, coletando-se o creosoto na faixa de 180 a 300 °C. Após destilação o creosoto foi estocado em frascos escuros à temperatura de -18 °C. Para extração dos compostos não fenólicos (NF), amostras de 100 g de creosoto bruto foram misturadas em um funil de separação com 100 mL de *n*-hexano, agitando-se mecanicamente a mistura por 3 minutos. Após decantação e separação das fases, a amostra de creosoto foi coletada e submetida a mais duas extrações (100 mL) com o mesmo solvente.

Amostras de 300 g dos creosotos com NF e sem NF foram desmetiladas reagindo-se o material com 225 mL de HBr 48% em um balão de reação bitubulado. O sistema foi montado em modo de destilação e a reação foi aquecida até a ebulição, mantendo-se a fervura por aproximadamente 2 horas e 30 minutos até a temperatura de 135 °C ser atingida e todo o excesso de ácido ser removido. O produto de reação pastoso e de cor violeta foi resfriado até a temperatura ambiente e armazenado em frascos escuros a -18 °C.

### 1. Síntese do Adesivo Fenólico de Referência

Em um balão bitubulado foram misturadas 48,5 g de fenol fundido, 100,3 g de solução de formaldeído a 37% (p/p). Adicionou-se água suficiente para ajustar o teor de sólidos em 48% e, sob agitação mecânica contínua, foram acrescentadas 10,3 g de solução de NaOH a 50% (p/p) e a mistura foi aquecida e mantida 17 minutos em refluxo. Após esse tempo, a mistura foi resfriada até 85 °C, adicionou-se a segunda carga de NaOH (4,8 g de solução 50% p/p). Após 35 minutos, adicionou-se

a terceira carga de NaOH (4,8 g) e, passados mais 25 minutos de reação, adicionou-se a quarta carga de NaOH (4,8 g). Após 60 minutos de reação a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente e armazenado sob refrigeração.

### 2. Síntese dos Adesivos à base de Creosoto Desmetilado

Foi montado um experimento com delineamento inteiramente casualizado, envolvendo dois tipos de adesivo à base de creosoto desmetilado, *com NF* e *sem NF*, e quatro níveis de pH, a saber, 12,0; 12,5; 13,0 e 13,5. Foram produzidos oito tipos de adesivos, sendo quatro deles sintetizados com o creosoto bruto desmetilado e outros quatro com o creosoto sem NF desmetilado. Em um balão de reação bitubulado foram misturadas 80 g de creosoto bruto desmetilado e 80 mL de água deionizada. O balão foi imerso em um banho de gelo adicionando-se solução de NaOH a 50% (p/p) até que o pH desejado fosse atingido. A mistura foi retirada do banho de gelo e aquecida até 45 °C, quando então foram adicionadas 38 g de paraformaldeído. Com a adição do paraformaldeído, a temperatura se eleva quase instantaneamente para 65 °C, mantendo-se, então, a reação nessa temperatura por 10 minutos, sob agitação mecânica contínua. Após esse tempo, o adesivo foi resfriado à temperatura ambiente e utilizado. O mesmo procedimento foi repetido com o creosoto sem NF desmetilado.

### 3. Colagem de Lâminas de Madeira

Para avaliação do desempenho dos adesivos, foram coladas lâminas de pinheiro do Paraná (*Araucaria angustifolia*) com 38,0 cm de comprimento, 10 cm de largura e 0,5 cm de espessura e teor de umidade na faixa de 8 - 9% (base seca). Foi aplicada uma quantidade de adesivo igual a 300 g/m<sup>2</sup>, em face dupla, sendo então coladas duas a duas (grã com grã) e prensadas a 170 °C e 1,2 MPa durante 8 minutos. Foram coladas lâminas suficientes para produzir 72 corpos-de-prova por adesivo. Após 14 dias de condicionamento a 25 °C e 65% de umidade relativa, os corpos-de-prova foram cortados e

avaliados em máquina de ensaio, quanto a resistência ao cisalhamento em tração, de acordo com a norma ASTM D 2339-70 (1994). Assim, com um adesivo fenólico e oito tipos de adesivos à base de creosoto, foram produzidos 648 corpos de prova. Do total de corpos-de-prova 70% foram ensaiados em condição seca e 30% foram imersos em água fria por 48 horas e ensaiados em condição úmida. Três tipos de avaliação estatística do desempenho dos adesivos à base de creosoto desmetilado foram conduzidos, tendo como base a resistência ao cisalhamento em tração:

- a. Foram feitas análises de regressão para os dois tipos de adesivos produzidos com creosoto desmetilado, *com NF* e *sem NF*, a fim de se conhecer o efeito do pH da formulação sobre a resistência ao cisalhamento;
- b. Os adesivos à base de creosoto desmetilado foram comparados entre si pelo Teste t, a 5% de probabilidade;
- c. Os adesivos à base de creosoto foram comparados diretamente com o adesivo fenólico de referência pelo Teste t, a 5% de probabilidade.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O rendimento em compostos não fenólicos (NF) obtido a partir do creosoto bruto foi de 15%, considerando-se a média de 10 repetições. O procedimento de extração empregado no presente trabalho teve como base, um método utilizado por Mico (1989), no qual os compostos fenólicos foram precipitados com hidróxido de sódio aquoso e os NF foram extraídos com *n*-hexano. O precipitado assim obtido foi dissolvido com solução aquosa de ácido sulfúrico, permitindo a recuperação do creosoto. Todavia, o método utilizado no presente trabalho, em comparação com o método preconizado por Mico (1989), forneceu rendimentos similares em creosoto e NF. Dessa forma, optou-se pela extração simples do creosoto bruto com *n*-hexano por ser o método de mais rápida execução além de exigir menor consumo de

reagentes.

As análises de regressão efetuadas para os dois tipos de adesivos, com NF e sem NF, mostraram que a variação de pH não tem efeito significativo sobre a resistência da linha de cola no cisalhamento em tração, uma vez que todos os modelos estatísticos ajustados apresentaram coeficientes não significativos. Na Tabela 1 é mostrada a comparação entre as formulações para cada valor de pH, tendo como base as médias de resistência ao cisalhamento obtidas com os corpos-de-prova em condição seca. O adesivo à base de creosoto bruto, com pH 12,0 mostrou uma resistência mecânica superior àquela do adesivo produzido com creosoto cujos compostos não fenólicos foram extraídos com *n*-hexano. Por outro lado, para o pH 13,5, o adesivo *sem NF* apresentou resistência mecânica estatisticamente superior ao adesivo à base de creosoto bruto.

Na Tabela 2 é mostrada a comparação entre as formulações de adesivos à base de creosoto desmetilado e o adesivo fenólico de referência, tendo como base a resistência ao cisalhamento em tração obtida em condição seca. É interessante observar que três formulações de adesivos à base de creosoto desmetilado apresentaram resistência mecânica estatisticamente igual àquela do adesivo fenólico de referência. Como não houve diferença significativa entre os adesivos *com* e *sem* não fenólicos nos níveis de pH estudados, não há justificativa para a retirada dos compostos neutros do creosoto bruto antes da desmetilação e preparo de adesivos à base de creosoto desmetilado.

Na Tabela 3 é mostrada a comparação entre as formulações de adesivos à base de creosoto desmetilado sintetizadas em cada valor de pH, tendo como base as médias de resistência ao cisalhamento obtidas com os corpos de prova que permaneceram imersos em água por 48 horas. Para pH 13,0, pode-se observar que o adesivo à base de creosoto extraído com *n*-hexano mostrou uma resistência mecânica superior àquela do adesivo produzido com creosoto bruto extraídos. Todavia, nenhuma das formulações apresentou desempenho similar ao

**Tabela 1.** Comparação entre as médias de resistência ao cisalhamento (MPa) dos adesivos à base de creosoto desmetilado para cada pH (condição seca)

**Table 1 .** Comparison among shear strength means of the demethylated creosote based adhesives, within each pH level (dry condition).

<b>Resistência ao Cisalhamento em Tração (MPa)</b>		
<b>Tipo de Adesivo</b>		
<b>PH</b>	<b>Adesivos com NF</b>	<b>Adesivos sem NF</b>
12,0	5,10 A	4,54 B
12,5	4,10 A	4,28 A
13,0	4,00 A	4,38 A
13,5	4,18 B	4,84 A

Em cada linha (pH) A > B pelo Teste t a 5% de probabilidade

**Tabela 2.** Comparação entre as médias de resistência ao cisalhamento (MPa) dos adesivos à base de creosoto desmetilado com o adesivo fenólico de referência (condição seca).

**Table 2.** Comparison among shear strength means of the demethylated creosote based adhesives and the phenolic standard formulation (dry condition).

<b>Resistência ao Cisalhamento em Tração (MPa)</b>		
<b>Tipo de Adesivo</b>		
<b>PH</b>	<b>Adesivos com NF</b>	<b>Adesivos sem NF</b>
12,0	5,10 *	4,54 *
12,5	4,10	4,28
13,0	4,00	4,38
13,5	4,18	4,84 *
<b>Adesivo Fenólico</b>	4,95	

Médias seguidas por um asterisco são estatisticamente iguais ao adesivo fenólico de referência, pelo Teste t a 5% de probabilidade.

adesivo fenólico de referência, tendo ocorrido inclusive um descolamento total dos corpos de prova do adesivo sintetizado em pH 12,5. Conforme mostra a Tabela 3, os adesivos sintetizados em pH

12,0 apresentaram uma resistência superior à ação da umidade em comparação às formulações sintetizadas em outros pH's o que provavelmente pode ser devido a seu menor conteúdo de NaOH.

**Tabela 3.** Comparação entre as médias de resistência ao cisalhamento (MPa) dos adesivos à base de creosoto desmetilado dentro de cada pH (condição úmida).

**Table 3.** Comparison among shear strength means of the demethylated creosote based adhesives, inside each pH level (wet condition).

PH	Resistência ao Cisalhamento em Tração (MPa)	
	Tipo de Adesivo	
	Adesivos <i>com NF</i>	Adesivos <i>sem NF</i>
12,0	2,53 A	2,84 A
12,5	-	-
13,0	1,88 B	2,43 A
13,5	1,25 A	1,20 A
<b>Adesivo Fenólico</b>		4,02

Em cada linha (pH) A > B pelo Teste t a 5% de probabilidade.

## CONCLUSÕES

O procedimento de extração com *n*-hexano foi capaz de remover de maneira satisfatória os compostos não fenólicos (NF) presentes no creosoto vegetal bruto, o que permitiu a síntese de duas famílias de adesivos: *com NF* e *sem NF*. Isso possibilitou a avaliação da influência desses compostos no desempenho das formulações adesivas produzidas. Os testes de resistência ao cisalhamento, mostraram que os compostos não fenólicos presentes no creosoto vegetal, não influenciaram negativamente na qualidade do adesivo à base deste material.

Para os níveis de pH estudados, algumas formulações produzidas tiveram a resistência da linha de cola, em condição seca, estatisticamente igual à do adesivo fenólico de referência. Todavia, em condições úmidas todas as formulações adesivas apresentaram-se muito inferior ao adesivo de referência, isto torna necessário que futuras pesquisas venham a ser feitas avaliando o efeito da variação do tempo de reação, do teor de sólidos, do conteúdo de formaldeído e da viscosidade na resistência à ação da umidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM D 2333-70). 1994. Annual Book of ASTM Standards: Adhesives. Washington, 608 p.
- CARAZZA, F.; REZENDE, E.A.; PASA, V.M.D.; LESSA, A. Fractionation of wood tar. In: Conference Advances in Thermochemical Biomass Conversion, **Proceedings...** Interlaken, Switzerland, 1991.
- CHUM, H.; DIEBOLD, J.; SCAHILL, J.; THOMPSON, D.; BLACK, S.; SCHROEDER, H.; KREIBICH, R.E. 1989. Biomass pyrolysis oil feedstocks for phenolic adhesives. In: HEMINGWAY, R.W. et al. **Adhesives from Renewable resources**. American Chemical Society Symposium Series, n. 385, p. 135-151.
- MACIEL, A.S. **Phenolic adhesives from wood tar**. 1991. 89f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestal), Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

**MIECO, M.O. Contribuição ao Estudo Químico do Alcatrão de Eucalyptus grandis.** 1989, 247f. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG.

**PASA, V.M.D. Wood tar pitch: obtainment, characterization and development of applications.** 1994. 92f. Tese (Doctor), Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte – MG

**PIMENTA, A.S. Obtenção de adesivos fenólicos por copolimerização de fenol com alcatrão ou creosoto de eucalipto.** 1995. 108f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG.

**SANTOS, C.B. Efeito da variação do pH e da temperatura de síntese no desempenho de adesivo à base de creosoto vegetal desmetilado.** 2001. 431f. Dissertação ( Mestrado em Ciência Florestal), Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa- MG.