

ALCATRÃO OU CREOSOTO DE EUCALIPTO NA PRODUÇÃO DE ADESIVOS FENÓLICOS PARA COLAGEM DE MADEIRA

Alexandre Santos Pimenta e Benedito Rocha Vital

Departamento de Engenharia Florestal - Universidade Federal de Viçosa - UFV - 36571-000 - Viçosa - MG

Fred Yukio Fujiwara

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 27/6/96; aceito em 24/1/97

WOOD ADHESIVES FROM EUCALYPTUS TAR AND CREOSOTE. This study has shown that *Eucalyptus* tar and creosote can be used in phenolic adhesive formulations (resols) for wood products bonding. Some adhesives were prepared substituting 0; 17.7; 35.0 and 67.0% of the phenol by anhydrous tar and 0; 15.0 e 28.5% by creosote. In gluing Brazilian pine veneers, eucalypt tar and creosote based adhesives required longer pressing times for curing than conventional phenol-formaldehyde adhesives. By using ^{13}C NMR, the number of carbons in side chains and hydroxyl, carbonyl, carboxyl and methoxyl groups related to 100 aromatic rings could be estimated in tar and creosote. In creosote, after reaction with excess formaldehyde in alkaline medium, only 0,28 hydroxymethyl groups was detected per phenolic ring. This low amount of hydroxymethylation explains the lack of reactivity in curing observed when creosote was introduced in a standard adhesive formulation.

Keywords: tar and creosote from eucalypt; wood adhesives; ^{13}C -NMR spectroscopy.

INTRODUÇÃO

Em função da alta resistência à ação da umidade, os resóis fenólicos são os mais adequados para a colagem de produtos de madeira para uso exterior, principalmente compensados e chapas de aglomerado¹. No entanto, as matérias-primas empregadas na síntese dos adesivos fenólicos são derivadas de recursos não renováveis². De acordo com Lewis e Lantzy³, a pesquisa e o desenvolvimento de adesivos fenólicos renováveis deve visar, antes de tudo, a obtenção de produtos com propriedades similares aos adesivos fenólicos convencionais, principalmente, quanto ao tempo de prensagem a quente durante a colagem, ou seja, devem ser produzidos adesivos com propriedades tais que não impliquem em mudanças notáveis nas condições de colagem normalmente utilizadas na indústria florestal.

Três grupos de substâncias polifenólicas renováveis apresentam real potencial de substituir o fenol em formulações adesivas para colagem de produtos de madeira: as ligninas derivadas da polpação kraft e sulfito⁴, os taninos da casca ou da madeira de algumas espécies florestais⁵ e os alcatrões originados da carbonização da biomassa florestal⁶. No Brasil, algumas siderúrgicas produzem o alcatrão vegetal como subproduto da carbonização da madeira de eucalipto e, pesquisas vêm sendo conduzidas no sentido de viabilizar o aproveitamento industrial desse subproduto. O alcatrão de eucalipto é um óleo de cor escura e se compõe de três frações, a saber: uma fração aquosa, contendo ácido acético e compostos de baixo ponto de ebulição; uma fração composta por fenóis voláteis, denominada creosoto; e uma fração fenólica, polimérica, denominada piche. Mais de 50% do creosoto corresponde ao siringol (2,6-dimetóxi-fenol) e seus derivados 4-metil, etil e propil-siringol, o restante é formado por guaiacol e seus derivados 4-metil, etil e propil-guaiacol e ainda, em menores quantidades, fenol e o-cresol⁷. O piche possui alto conteúdo de oxigênio (17%) e é formado por oligômeros com peso molecular na faixa de 2300 a 3700⁸. A obtenção do piche do alcatrão de eucalipto por diversos métodos, bem como sua caracterização química foram descritas por Pasa⁹. Foi detectada a presença de hidroxilas, carbonilas e metoxilas no piche. Para que derivados de lignina possam ser usados em composições adesivas é interessante que seja obtida a proporção

desses grupos funcionais nos anéis aromáticos e nas cadeias laterais e, também, a proporção de sítios capazes de serem hidroximetilados após reação com formaldeído em meio alcalino¹⁰.

Poucos trabalhos fazem menção à utilização de derivados fenólicos da carbonização como base para produção de adesivos para colagem de produtos de madeira. Elder¹¹ e Maciel¹² utilizaram creosoto de madeira como substituto parcial do fenol em formulações adesivas, mas, os testes de colagem de lâminas de madeira não resultaram em produtos com resistência mecânica aceitável. Chum *et al.*⁶ afirmam ter obtido resóis e novolacas para colagem de produtos de madeira, substituindo, parcialmente, o fenol por fenólicos derivados da pirólise de madeira de *Pinus*. Entretanto, os autores não fazem referência à composição, às propriedades e tampouco ao desempenho mecânico desses adesivos.

O alcatrão de madeira é derivado, quase exclusivamente, da pirólise da lignina¹³. Sendo assim, parece que as mesmas abordagens utilizadas para produção de adesivos fenólicos com outros derivados de lignina podem ser aplicadas para o alcatrão e o creosoto de eucalipto. Quando se utiliza adesivos à base de derivados de lignina para colagem de produtos de madeira, a cura desses adesivos somente é efetivada com a aplicação de temperaturas mais altas e tempos de prensagem maiores do que aqueles requeridos para cura de adesivos fenólicos convencionais. A adição de diisocianatos é um recurso eficiente na redução do tempo de cura, ou seja, na redução da demanda de energia para cura, de adesivos à base de derivados de lignina. Para colagem de lâminas de madeira, esse recurso foi utilizado com sucesso por Gillespie¹⁴, através da adição de diisocianatos a algumas formulações adesivas.

O presente trabalho teve como objetivos produzir adesivos fenólicos, a partir de uma formulação convencional utilizando alcatrão anidro ou creosoto de eucalipto como substitutos parciais do fenol em graus crescentes de substituição; testar a eficiência desses adesivos na colagem de produtos de madeira resistentes à umidade; observar a influência da adição de diisocianato de hexametileno sobre o tempo de cura de um adesivo de alcatrão; e caracterizar, por meio de RMN ^{13}C , o alcatrão e o creosoto de eucalipto em termos de número de grupamentos funcionais por grupo de 100 anéis aromáticos.

MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizado, no presente trabalho, um alcatrão produzido em escala industrial. Após desidratação, o alcatrão apresentou composição igual a 25% de creosoto e 75% de piche (composição determinada por destilação simples até temperatura final de 250°C). Foram produzidos dois tipos de adesivos, a saber: o primeiro, substituindo-se o fenol por alcatrão anidro de eucalipto; e o segundo, substituindo-se o fenol por creosoto de eucalipto. Partiu-se da formulação de um adesivo de fenol puro com relação formaldeído/fenol de 2:1, relação NaOH/fenol de 0,40 e água suficiente para ajustar o teor de sólidos na faixa de 42 a 45%, assim sintetizado:

Adesivo A₁: Num balão de reação, foram misturados o fenol fundido, o formaldeído (formalina a 37% m/m), a água e 50% da carga de álcali. A mistura foi aquecida a 80°C em 15 min e mantida nessa temperatura durante 90 min. O restante da carga de álcali foi dividido em duas partes iguais e adicionado aos 60 e aos 90 min a partir do início da reação. Após a adição da última carga de álcali, a mistura foi aquecida até 96°C e mantida sob refluxo durante 85 min ou até viscosidade de 350 cP a 25°C.

Para síntese dos adesivos fenol/alcatrão foram feitas substituições de fenol de 17,7; 31,0 e 67,0%, resultando em formulações que foram denominadas, respectivamente, A₂, A₃ e A₄. O adesivo A₁ de substituição correspondeu ao adesivo de fenol puro sintetizado em laboratório, cuja formulação foi utilizada como base para o preparo das outras formulações com substituição crescente de fenol. O processo de produção de resóis para madeira, através da substituição parcial de fenol por alcatrão ou creosoto de eucalipto e a partir de uma formulação convencional qualquer, foi patenteado¹⁵. O adesivo fenólico comercial usado como padrão de referência, foi denominado A₀. Com o uso do creosoto como substituto do fenol, apenas dois níveis de substituição puderam ser executados, 15,0 e 28,5%, tendo as formulações resultantes sido denominadas A₅ e A₆. O valor de 28,5 % foi o nível máximo de substituição de fenol conseguido sem que houvesse considerável deterioração do desempenho das formulações nos testes de colagem. Com a introdução do alcatrão ou do creosoto como substitutos do fenol, o consumo de formaldeído foi diminuído à medida que se aumentou o grau de substituição. Com a introdução dos substituintes, observou-se que a viscosidade de trabalho pôde ser obtida em tempos de reação que diminuíram conforme se aumentou a intensidade de substituição de fenol. A tabela 1 mostra a formulação em peso (g/100 g) do adesivo de fenol puro e dos adesivos fenol/alcatrão de eucalipto (A₁, A₂, A₃ e A₄, respectivamente). A tabela 2 mostra a formulação dos adesivos à base de creosoto de eucalipto (A₅ e A₆).

Foram determinadas as propriedades normalmente relacionadas para adesivos fenólicos para madeira, a saber, pH, teor de sólidos, viscosidade, densidade e tempo de gelificação a 130°C. A viscosidade foi determinada com o Copo Ford com furo de 4 mm de diâmetro. O teste para teor de sólidos foi adaptado a partir da norma ASTM¹⁶ D 1582 - 60 e o teste para tempo de gelificação a 130°C foi adaptado a partir dos procedimentos descritos por Chum *et al.*⁶ As propriedades pH, densidade e teor de sólidos foram feitas em duplicata, obtendo-se a média das duas repetições. O teste de tempo de gelificação foi feito com cinco repetições. Para testar os adesivos, foram coladas lâminas de pinheiro-brasileiro (*Araucaria angustifolia*) com 3,5 mm de espessura e densidade básica média igual a 0,47 g/cm³. Utilizou-se uma quantidade de adesivo igual a 350 g/m² em face dupla, tempo de montagem de 15 minutos, pressão de 12 kgf/cm² e temperatura de prensagem de 150°C. Todos os adesivos aplicados às lâminas de madeira possuíam viscosidade em torno de 600 cP. As lâminas foram coladas duas a duas e, os corpos de prova assim constituídos e após condicionamento em sala climatizada a 25°C e 50% de umidade relativa, foram submetidos à ruptura no cisalhamento em tração, em máquina universal de ensaios LOSENHAUSEN - Düsseldorf, segundo a norma ASTM D 2339, determinando-se a resistência ao cisalhamento e a porcentagem de falha na madeira. Para cada adesivo foram obtidos 50 corpos-de-prova. A porcentagem de falha na madeira foi obtida analisando-se uma das faces de cada corpo-de-prova cisalhado (a área rompida dos corpos-de-prova possui de 6,4 a 6,5 cm²), utilizando-se para medição um retículo com 6,45 cm² de área dividido em 25 quadrículas de igual tamanho). As leituras de porcentagem de falha foram feitas por dois operadores independentes. A porcentagem de falha na madeira expressa a eficiência da colagem, ou seja, uma alta porcentagem de quebra na madeira mostra que a linha de cola é mais resistente que a madeira.

Para os adesivos de fenol puro, A₀ e A₁ e para o adesivo combinado de fenol/alcatrão, A₂, foi empregado o tempo de prensagem de 5 minutos. As lâminas coladas com os adesivos A₄ e A₆ foram prensadas durante 9 minutos e as coladas com o adesivo A₃ e A₅, 7 minutos. Foram produzidas, ainda, lâminas coladas com o adesivo A₄ ao qual se adicionou 5% em peso de diisocianato de hexametileno, o que possibilitou a redução do tempo de prensagem de 9 para 5 minutos. O tempo de prensagem ideal para colagem das lâminas de madeira variou entre os adesivos. As formulações tiveram a resistência estatisticamente comparada, aplicando-se o teste t, a 95% de probabilidade aos dados observados de resistência de cisalhamento e porcentagem de falha na madeira.

Para determinação dos grupos funcionais existentes para cada grupo de 100 anéis fenólicos, foram analisadas amostras de alcatrão anidro e de creosoto puro, por RMN ¹³C. Foi analisada,

Tabela 1. Formulação do adesivo de fenol puro (A₁) e dos adesivos fenol/alcatrão de eucalipto.

| Tipo de Adesivo | Substituição de Fenol(%) | Fenol (g) | Formaldeído (g) | Alcatrão (g) | NaOH (g) | Água (g) |
|-----------------|--------------------------|-----------|-----------------|--------------|----------|----------|
| A ₁ | 0,0 | 26,0 | 45,0 | - | 17,0 | 12,0 |
| A ₂ | 17,7 | 21,4 | 40,0 | 7,1 | 18,6 | 12,9 |
| A ₃ | 35,0 | 16,9 | 33,9 | 16,9 | 17,0 | 15,3 |
| A ₄ | 66,2 | 8,8 | 31,5 | 26,4 | 17,5 | 15,8 |

(*) NaOH - solução 38% m/m

Tabela 2. Formulação dos adesivos fenol/creosoto de eucalipto.

| Tipo de Adesivo | Substituição de Fenol (%) | Fenol (g) | Formaldeído (g) | Creosoto (g) | NaOH (g) | Água (g) |
|-----------------|---------------------------|-----------|-----------------|--------------|----------|----------|
| A ₅ | 15,0 | 22,1 | 41,1 | 7,4 | 16,1 | 13,2 |
| A ₆ | 28,8 | 18,5 | 33,3 | 18,5 | 24,0 | 5,7 |

(*) NaOH - solução 38% m/m

também, uma amostra de creosoto após a mesma ter sido refluxada a 96°C, durante 30 minutos, em presença de excesso de formaldeído e em meio alcalino (pH 12). Os espectros de RMN ¹³C foram obtidos num espectrômetro Bruker AC300/P a 75,47 Mhz, em tubos de 10 mm com tubo coaxial de 5 mm contendo água deuterada para fornecer um sinal para travar o campo magnético/rádio frequência. O espectro de creosoto foi obtido com a amostra pura contendo algumas gotas de tetrametilsilano (TMS), e 11 e 23% de metanol foram adicionados às amostras de creosoto hidroximetilado e de alcatrão, respectivamente. O metanol foi adicionado como forma de reduzir a viscosidade das amostras, possibilitando a obtenção de espectros com picos melhor resolvidos em relação a espectros obtidos sem a diluição. O maior tempo de relaxamento, T₁, foi estimado e a técnica INVGATE (inverse gated decoupling) foi utilizada para eliminar o efeito Overhauser nuclear. Para amostras de creosoto hidroximetilado foram usados uma largura de pulso de 90°, tempo de aquisição de 1,77 segundos e um intervalo entre pulsos de 14 segundos. Para a amostra de alcatrão, foram usados uma largura de pulso de 45°, tempo de aquisição de 1,77 segundos e um intervalo de 3 segundos entre pulsos. Os espectros foram integrados para obtenção das áreas sob os picos, utilizadas para determinar as porcentagens de grupamentos substituintes, em 100 unidades fenil-propanóides.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 3 são mostrados os dados observados para as propriedades dos adesivos estudados: pH, densidade, teor de sólidos, tempo de gelificação a 130°C e tempo de reação. A carga de álcali utilizada para síntese de cada adesivo fenol/alcatrão foi equivalente à carga alcalina utilizada para síntese do adesivo fenólico padrão A₁, ou seja, a mesma quantidade de catalisador alcalino utilizada para a síntese de adesivos fenólicos convencionais pôde ser utilizada na síntese de adesivos combinados com alcatrão. Entretanto, como pode ser observado na tabela 3, o pH dos adesivos tendeu a diminuir, em certa extensão, quando se substituiu o fenol por alcatrão ou creosoto de eucalipto, apesar de não ter ocorrido variação drástica na carga de álcali entre as formulações adesivas, com exceção do adesivo A₆. A redução no pH em relação à formulação original, provavelmente se deve ao fato do alcatrão e do creosoto serem ácidos mais fortes que o fenol, ocorrendo neutralização de uma maior quantidade de álcali por esses dois produtos.

As densidades dos adesivos foram equivalentes em termos práticos, o mesmo acontecendo com o teor de sólidos, exceto para o adesivo A₆, que foi preparado com teor de sólidos superior a 50%. Isso foi necessário para se evitar separação de fases, que ocorreria em teores de sólidos inferiores a 50%. O tempo de gelificação foi a propriedade mais influenciada pela substituição de fenol por alcatrão e creosoto de eucalipto. Como pode ser visto na tabela 3, com o aumento da substituição de fenol, o tempo de gelificação aumenta, ou seja, o adesivo leva mais tempo para endurecer quando exposto ao calor, principalmente quando o substituinte é o creosoto.

Conforme mostra a tabela 3, o tempo de reação necessário

para atingir a viscosidade de 350 cP tendeu a diminuir com o aumento da substituição de fenol, tanto para os adesivos produzidos com alcatrão quanto para aqueles produzidos com creosoto. O consumo de formaldeído tendeu a se reduzir com o aumento do grau de substituição de fenol, porque o alcatrão e o creosoto possuem menor grau de funcionalidade que o fenol, ou seja, não possuem três posições reativas para hidroximetilação por anel aromático. Durante a síntese desses adesivos, a viscosidade pôde ser facilmente controlada, obtendo-se adesivos com a viscosidade final desejada. Foram produzidos, também, adesivos com substituição de 80 a 90% de fenol por alcatrão anidro; entretanto, as propriedades se alteraram muito em relação àquelas apresentadas pelas formulações obtidas com substituição de até 70% de fenol. Acima desse valor de substituição, os adesivos não apresentaram bom desempenho na colagem de lâminas de madeira. Conforme mostrado na tabela 3, a substituição de fenol por creosoto de eucalipto, na proporção de 15%, acarretou o aumento do tempo de gelificação do adesivo A₅ para 11,6 min, ou seja, 2 minutos a mais em relação ao adesivo de referência A₁. O aumento do tempo de gelificação com a introdução de alcatrão ou creosoto na formulação adesiva padrão está relacionado com a perda de reatividade que ocorre ao se introduzir matérias-primas com grau de funcionalidade inferior ao fenol, conforme já comentado por outros autores¹⁴. Com a substituição de 28,5% de fenol ficou ainda mais clara a baixa reatividade do creosoto de eucalipto em relação ao fenol.

Nas tabelas 4 e 5 são mostradas as comparações estatísticas do desempenho dos adesivos na colagem de lâminas de madeira. Para se conseguir linhas de colagem de resistência mecânica aceitável, ou seja, similar ao desempenho dos dois adesivos fenólicos convencionais A₀ e A₁, os adesivos à base de alcatrão e creosoto tiveram que ser curados com maiores tempos de prensagem a quente. Entretanto, até níveis de substituição de fenol por alcatrão, da ordem de 17-20%, a reatividade do adesivo não se altera, podendo o mesmo ser curado com 5 minutos de tempo de prensagem. Com a adição de 5% de diisocianato de hexametileno, o adesivo A₄ pôde ser curado com o mesmo tempo de prensagem utilizado para a colagem de lâminas de madeira com os adesivos fenólicos convencionais A₀ e A₁. Ou seja, com a adição do ligante, o tempo de prensagem necessário para cura do adesivo A₄ foi reduzido de 9 para 5 min. Conforme mostrado na tabela 4, a porcentagem de falha na madeira de 83%, obtida para as lâminas coladas com o adesivo A₄, com o tempo de prensagem de 9 min, não difere estatisticamente do valor de 85%, obtido para as lâminas coladas com o adesivo A₄ enriquecido com o diisocianato. Esses dois valores, por sua vez, são estatisticamente iguais aos valores de porcentagem de falha obtidos com o adesivo fenólico comercial A₀. O mesmo comportamento foi observado, conforme mostrado na tabela 5, quando se utilizou o critério da resistência ao cisalhamento. De acordo com esse comportamento, pode-se estabelecer que, lâminas de madeira podem ser coladas com o adesivo fenólico obtido com substituição de 67,0% de fenol por alcatrão de eucalipto, em condições operacionais similares àquelas utilizadas para os adesivos fenólicos convencionais, desde que seja feita a adição do agente ligante.

Tabela 3. Propriedades dos adesivos.

| Tipo de Adesivo | pH | Densidade (g/cm ³) | Teor de Sólidos (%) | Tempo de Gelificação (minutos) | Tempo de Reação (horas) |
|-----------------|------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|-------------------------|
| A ₀ | 12,1 | 1,19 | 44,0 | 9,2 | - |
| A ₁ | 11,7 | 1,17 | 42,0 | 9,6 | 2,9 |
| A ₂ | 11,3 | 1,18 | 42,0 | 9,6 | 2,2 |
| A ₃ | 10,7 | 1,16 | 44,7 | 12,7 | 1,9 |
| A ₄ | 10,5 | 1,17 | 45,8 | 11,1 | 1,4 |
| A ₅ | 11,1 | 1,16 | 42,0 | 11,6 | 2,3 |
| A ₆ | 11,2 | 1,19 | 50,4 | 16,7 | 1,2 |

Tabela 4. Desempenho dos adesivos em relação à porcentagem de falha na madeira.

| Tipos de Adesivo | Porcentagem de Falha na Madeira (%) | Tempo de Prensagem (min.) |
|----------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| A ₀ | 92 a | 5 |
| A ₆ | 88 ab | 9 |
| A ₅ | 87 ab | 7 |
| A ₄ (D) * | 85 ab | 5 |
| A ₃ | 84 ab | 7 |
| A ₄ | 83 ab | 9 |
| A ₁ | 80 b | 5 |
| A ₂ | 80 b | 5 |

Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t, a 5% de probabilidade. (*) A₄ (D) - Adesivo A₄ com 5% (m/m) de diisocianato de hexametileno.

A figura 1 mostra o espectro de RMN ¹³C obtido para o creosoto. A figura 2 mostra o espectro do creosoto após reação com formaldeído, em meio alcalino. A figura 3 mostra o espectro do alcatrão. As tabelas 6 e 7 mostram as faixas dos espectros (ppm) que foram analisadas para o creosoto e o alcatrão de eucalipto, os tipos de carbonos existentes e suas porcentagens e, ainda, as integrais dos picos correspondentes aos diferentes tipos de carbonos. A partir dos resultados discriminados nas tabelas 6 e 7, foram obtidas as quantidades dos substituintes presentes no creosoto e no

Tabela 5. Desempenho dos adesivos em relação à resistência ao cisalhamento.

| Tipos de Adesivo | Resistência ao Cisalhamento (kgf/cm ²) | Tempo de Prensagem (min.) |
|---------------------|--|---------------------------|
| A ₆ | 39,4 a | 9 |
| A ₀ | 37,0 ab | 5 |
| A ₂ | 36,0 abc | 5 |
| A ₅ | 34,1 bc | 7 |
| A ₁ | 32,5 bc | 5 |
| A ₄ (D)* | 32,2 bc | 5 |
| A ₃ | 32,2 bc | 7 |
| A ₄ | 31,4 bc | 9 |

Médias seguidas de pelo menos uma mesma letra não diferem entre si pelo teste t, a 5% de probabilidade. (*) A₄ (D) - Adesivo A₄ com 5% (m/m) de diisocianato de hexametileno.

alcatrão de eucalipto em relação a 100 anéis aromáticos (tabela 8). Como exemplo, são mostrados a seguir, os cálculos feitos a partir das integrais dos picos do espectro do creosoto de eucalipto para obtenção da quantidade de hidroxilas, metoxilas, carbonilas, carboxilas e carbonos em cadeia lateral. Cálculos similares foram feitos com as integrais dos picos dos espectros do creosoto hidroximetilado e do alcatrão anidro de eucalipto. Na região de 145 a 160 ppm estão os picos dos carbonos aromáticos ligados a hidroxilas e metoxilas, cuja área integrada corresponde a 143. Esse valor

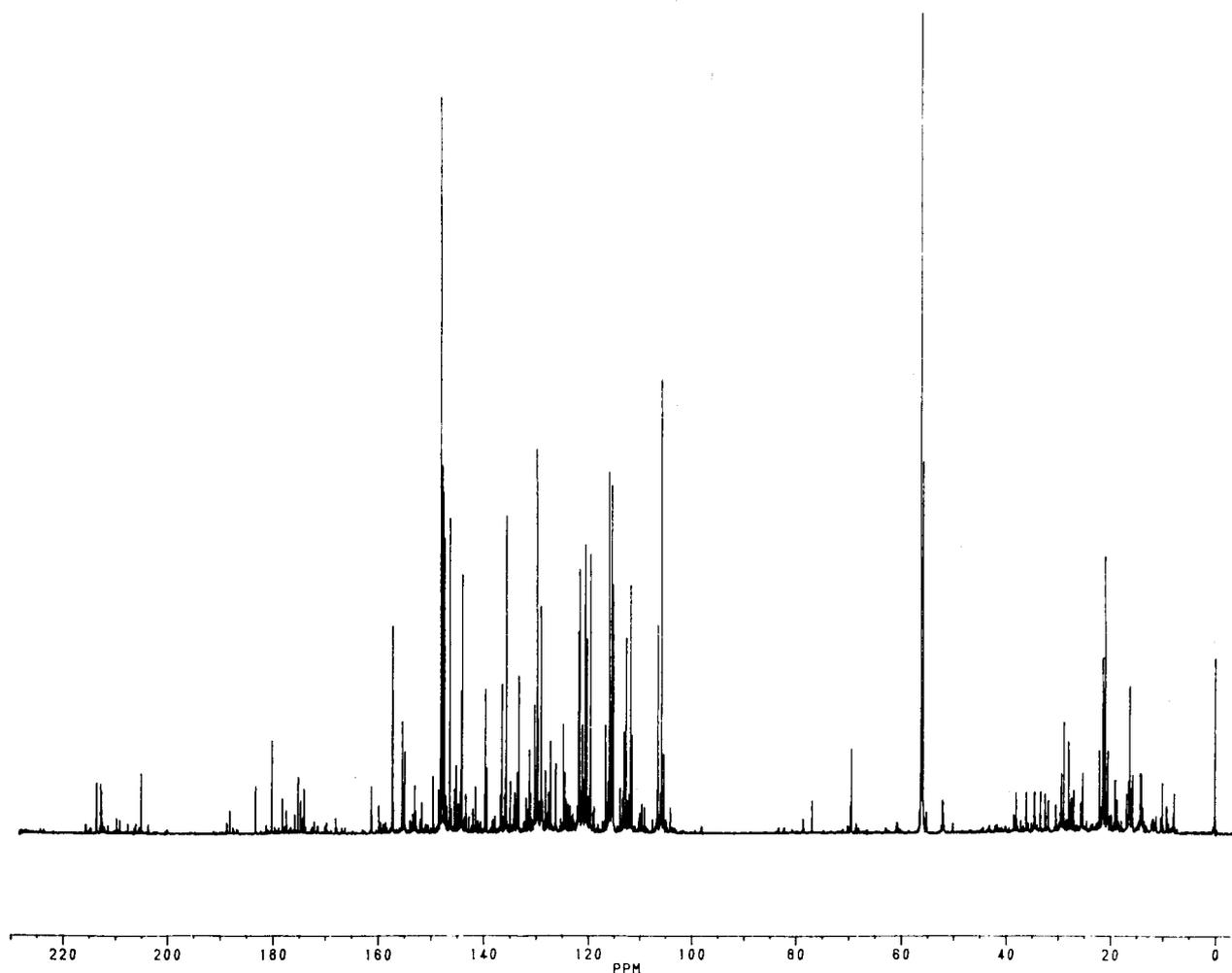


Figura 1. Espectro de RMN ¹³C do Creosoto de Eucalipto.

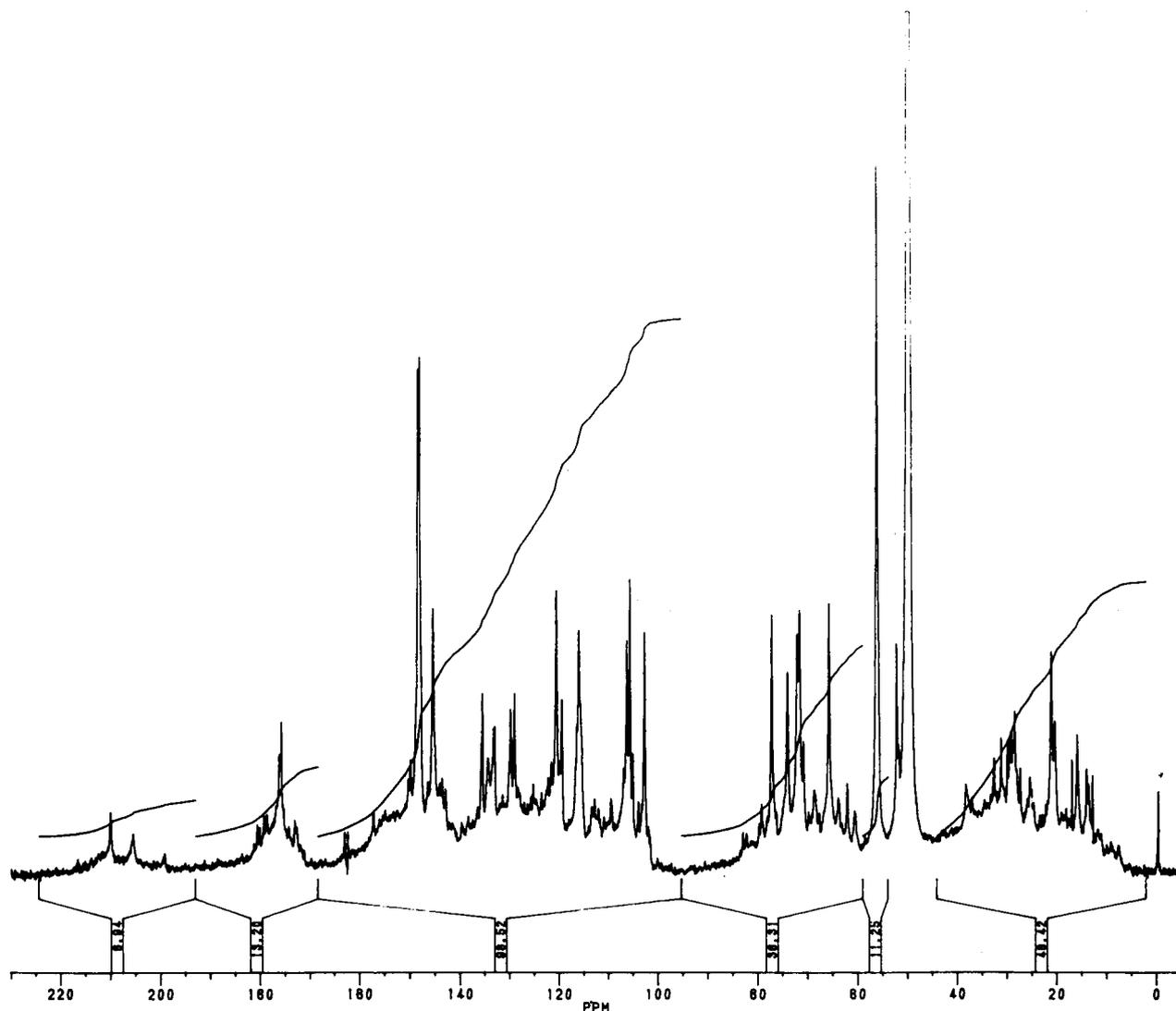


Figura 2. Espectro de RMN ^{13}C do Creosoto Hidroximetilado.

foi somado com a área integrada do pico existente a cerca de 133 ppm, que foi igual a 9 e corresponde ao sinal dos carbonos ligados às hidroxilas no siringol e 4-metil, etil e propil-siringol. Assim, obteve-se:

- Área de C-OH e C-OCH₃ = 143
- Área de C-OH do siringol e seus derivados = 9
- Total: 152

Todavia, desse valor (152), deve ser subtraída a parte correspondente aos carbonos ligados às metoxilas, que foi igual a 68. Após a subtração, foi obtido o valor de 84 para a área parcial do espectro, correspondente aos carbonos ligados às hidroxilas. A seguir, dividiu-se esse valor pela área correspondente aos carbonos aromáticos, que foi igual a 492/6, encontrando-se:

- a. número de hidroxilas por anel aromático = $84/(492/6) = 1,02$
- b. número de metoxilas = $68/(492/6) = 0,83$
- c. número de carbonilas = $12,5/(492/6) = 0,15$
- d. número de carboxilas = $13/(492/6) = 0,15$
- e. número de carbonos em cadeia lateral (exceto carbonos ligados a metoxilas):

- Área = 12,5 (carbonilas) + 13 (carboxilas) + 5 (éter alifático) + 163 (carbonos alifáticos) = 193,5

Número de carbonos = $193,5/(492/6) = 2,36$

O número de grupamentos hidroximetila adicionados por anel

fenólico após reação do creosoto com excesso de formaldeído em meio alcalino foi calculado a partir das áreas dos picos obtidas no espectro do creosoto hidroximetilado:

- f. Número de grupamentos hidroximetila = $5/(107,4/6) = 0,28$

Conforme mostrado na tabela 8, o creosoto de eucalipto pode ser definido como um fenol que, para cada 100 anéis aromáticos, possui 100 hidroxilas, 83 grupos metoxílicos, 15 grupos carboxílicos, 15 carbonilas e 6 C-O alifáticos. A posição *para* das unidades fenólicas encontra-se substituída por cadeias alifáticas com tamanho médio de 2,4 carbonos. A reação do creosoto de eucalipto com formaldeído, em meio alcalino resultou na introdução de apenas 0,28 grupamentos hidroximetila para cada anel aromático. Esse baixo grau de hidroximetilação provavelmente explica a baixa reatividade e o aumento do tempo de gelificação dos adesivos onde foi feita a substituição parcial do fenol por creosoto (vide tabela 3).

Para o alcatrão de eucalipto, determinou-se que, para cada 100 anéis aromáticos, estão presentes 150 hidroxilas fenólicas, 42 carboxilas, 80 carbonilas e 68 metoxilas. A quantidade de carbonos do tipo C-O, praticamente 2 por anel, sugere que o piche do alcatrão seja formado de anéis fenólicos ligados entre si por cadeias alifáticas contendo oxigênio. O creosoto, conforme também mostrado na tabela 8, possui apenas 6 ligações tipo C-O para cada grupo de 100 anéis. Observou-se, ainda,

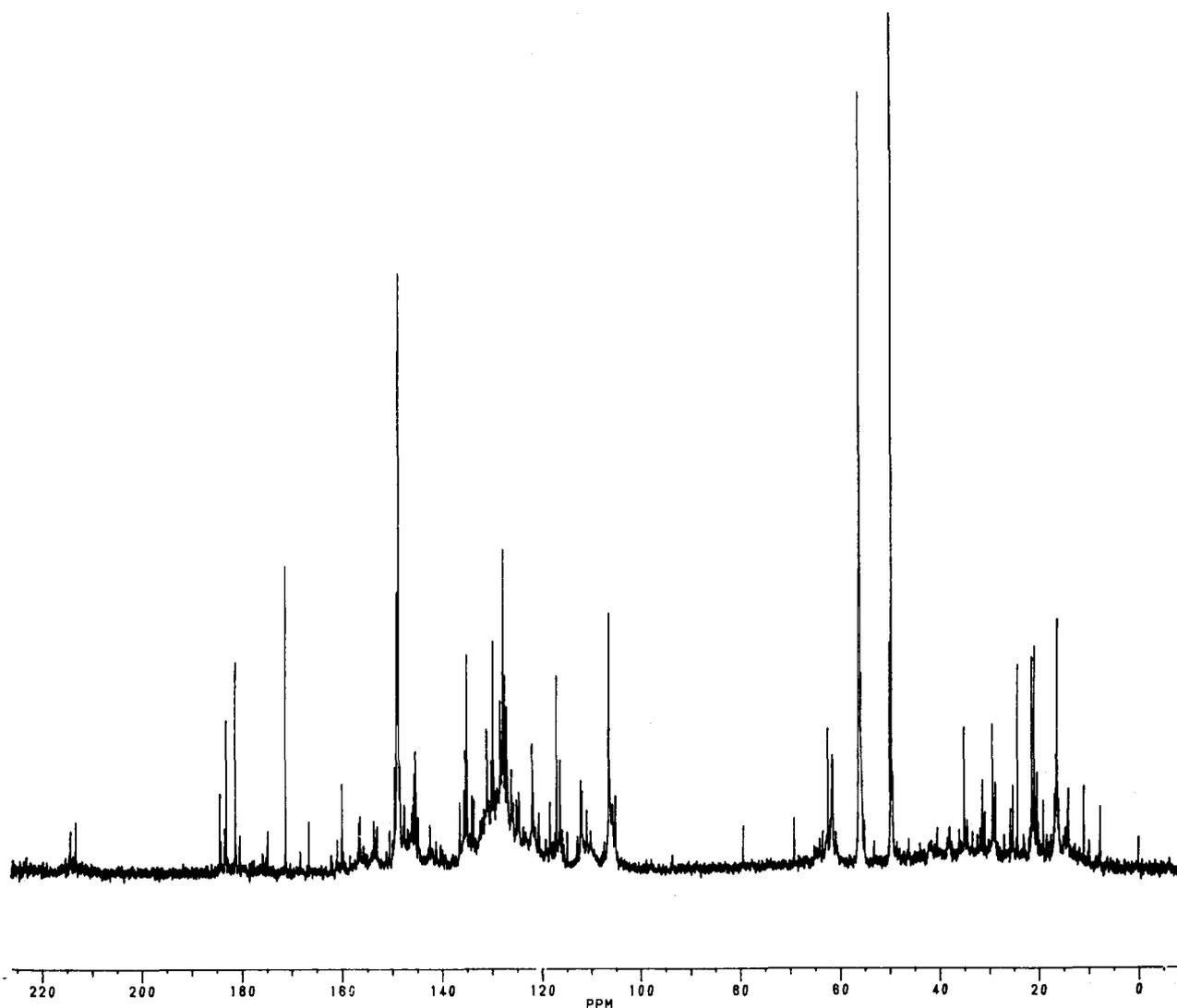


Figura 3. Espectro de RMN ^{13}C do Alcatrão de Eucalipto.

Tabela 6. Dados obtidos por RMN ^{13}C para o creosoto de eucalipto.

| Região do Espectro (ppm) | Tipos de Carbonos | Integral | Porcentagem dos Carbonos |
|--------------------------|--------------------|----------|--------------------------|
| 203-217 | Carbonilas | 12,5 | 1,7 |
| 165-190 | Carboxilas | 13,0 | 1,7 |
| 100-165 | Aromáticos | 492,0 | 65,0 |
| 75-80 | C-O Alifáticos | 5,0 | 0,6 |
| 50-57 | Grupos Metoxílicos | 68,0 | 9,0 |
| 5-40 | Alifáticos | 163,0 | 22,0 |
| Total | | 753,5 | 100,0 |

Tabela 7. Dados obtidos por RMN ^{13}C para o alcatrão de eucalipto.

| Região do Espectro (ppm) | Tipos de Carbonos | Integral | Porcentagem dos Carbonos |
|--------------------------|--------------------|----------|--------------------------|
| 200-220 | Carbonilas | 6,9 | 3,0 |
| 170-185 | Carboxilas | 13,2 | 6,2 |
| 100-160 | Aromáticos | 98,5 | 46,0 |
| 60-90 | C-O Alifáticos | 36,1 | 17,0 |
| 50-57 | Grupos Metoxílicos | 11,2 | 5,2 |
| 5-40 | Alifáticos | 48,4 | 22,6 |
| Total | | 214,3 | 100,0 |

Tabela 8. Grupos funcionais do creosoto e do alcatrão de eucalipto (nº por 100 anéis aromáticos).

| Grupos Funcionais | Creosoto | Alcatrão |
|---------------------------|----------|----------|
| Hidroxilas | 100 | 150 ** |
| Carboxilas | 15 | 42 |
| Carbonilas | 15 | 80 |
| C-O Alifáticos | 6 | 200 |
| Grupos Metoxílicos | 83 | 68 |
| C em Cadeia | | |
| Lateral por Anel | 2,4 | 6,4 |
| Hidroximetilas por Anel * | 0,28 | - |

* Após reação com formaldeído em meio alcalino (pH 12).

** Não inclui hidroxilas ligadas ao siringol e seus derivados 4-metil, 4-etil e 4-propil-siringol.

que no alcatrão existem 6,4 carbonos alifáticos para cada anel. O conteúdo de carbonilas no alcatrão é mais de cinco vezes a quantidade presente no creosoto. A maior reatividade apresentada pelos adesivos à base de alcatrão em relação àqueles produzidos com creosoto, sugere a possibilidade de ocorrência de hidroximetilação nas cadeias laterais do piche, como observado em outros derivados de lignina⁴ após reação com formaldeído em meio alcalino. Entretanto, utilizando-se a técnica de RMN ¹³C não foi possível estimar o número de grupamentos hidroximetila após reação com formaldeído porque a análise da fase resinosa obtida após reação, apresentou espectros com picos largos o que impediu a análise quantitativa. A maior reatividade do alcatrão nas composições adesivas testadas pode ser explicada, também, em função da presença de unidades catecol, cuja existência foi indicada pelo número de 150 hidroxilas ligadas a C aromático, para cada grupo de 100 anéis. Ou seja, em 100 anéis fenólicos, 50 são do tipo catecol e 50 do tipo guaiacil. As unidades catecol de derivados de lignina podem ser hidroximetiladas nos carbonos 2, 5, e 6 após reação com formaldeído, enquanto as unidades guaiacil possuem somente a posição 5 capaz de reagir¹⁷. Sendo assim, pode-se estimar que existem por volta de 200 sítios nos anéis aromáticos passíveis de hidroximetilação por grupo de 100 anéis fenólicos (50 nas unidades guaiacil e 150 nas unidades catecol). Com a possibilidade de existência de sítios reativos nas cadeias laterais, esse valor provavelmente pode ser maior.

CONCLUSÕES

O alcatrão de eucalipto pôde ser satisfatoriamente utilizado como substituto parcial do fenol em formulações adesivas para colagem de madeira, em níveis de substituição de fenol próximos a 70%. Podem ser produzidos adesivos combinados fenol-alcatrão similares a adesivos fenol-formaldeído convencionais, em propriedades, tais como, solubilidade em água, densidade, teor de sólidos, pH e viscosidade. Entretanto, com a substituição crescente de fenol por alcatrão, observou-se perda de reatividade nas formulações que, além de apresentarem tempos de gelificação maiores que aqueles obtidos para os adesivos fenólicos convencionais, também necessitaram de tempos maiores de prensagem a quente para a cura, na colagem de lâminas

de madeira. Para adesivos com substituição de 65-70% de fenol por alcatrão é necessária a aplicação de tempo de prensagem igual a 9 minutos na colagem de lâminas, contra 5 minutos quando se utiliza adesivos fenólicos convencionais. Com a adição de 5% de diisocianato de hexametileno a esse adesivo, o tempo de prensagem pôde ser reduzido de 9 para 5 minutos.

O alcatrão de eucalipto, ao ser incorporado a formulações convencionais substituindo 65-70% do fenol, acarreta reduções de até 50% no tempo de síntese do adesivo e redução de até 40% no consumo de formaldeído em relação às quantidades gastas na síntese da formulação básica. Os adesivos à base de creosoto não apresentaram bom desempenho na colagem de lâminas de madeira, devido à perda acentuada de reatividade das formulações, sendo aceitáveis somente substituições máximas da ordem de 30%.

REFERÊNCIAS

- Christiansen, A. W. e Gollob, L.; *J. Appl. polymer sci.* **1985**, *30*, 2279.
- Keinert Jr., S. e Wolf, F.; *Alternativas de adesivos à base de taninos para madeira*. Curitiba, FUPEF, 1984. 25 (Série Técnica)
- Lewis, N. G. e Lantzy, T. In: American Chemical Society. *Adhesives from renewable resources*. Washington, 1989. p. 96-109. (ACS symposium series).
- Dolenko, A. J. e Clarke, M. R.; *Forest Products Journal* **1978**, *28*, 41.
- Pizzi, A.; *Advanced wood adhesives technology*. New York, Marcel Dekker, 1994.
- Chum, H.; Diebold, J.; Scchill, J.; Thompson, D.; Black, S.; Sdhroeder, H.; Kreibich, R. E.; In: American Chemical Society.; *Adhesives from renewable resources*. ACS, Washington, p. 135-151, 1989. (ACS symposium series).
- Santos, C. G.; Laranjeira, A. D.; Carazza, F.; *Quím. Nova* **1988**, *11*, 284.
- Pasa, V. M. D.; Otani, C.; Carazza, F.; In: *Proceedings of the 3^o Brazilian Symposium of lignins and other wood components*, vol. 4. Belo Horizonte, 1993.
- Pasa, V. M. D.; *Piche do alcatrão de Eucalyptus: obtenção, caracterização e desenvolvimento de aplicações*. Imprensa Universitária - UFMG, Belo Horizonte, 1994. (Tese de Doutorado).
- Campbell, A. G. e Walsh, A. R.; *J. Adhesion*, **1985**, *18*, 301.
- Elder, T. J. J.; *The characterization and potential utilization of the phenolic compounds found in a pyrolytic oil*. Texas, A & M University, 1979, 91 p. (Tese de Doutorado).
- Maciel, A. S.; *Produção de adesivos a partir de derivados fenólicos de alcatrão vegetal*. Viçosa, MG, UFV, 1989, 89 p. (Dissertação de Mestrado).
- Wenzil, H. F. J.; *The chemical technology of wood*. John Wiley e Sons, New York, 1970.
- Gillespie, R. H.; In: American Chemical Society. *Adhesives from renewable resources*. ACS, Washington, p. 135-151, 1989. (ACS symposium series).
- Pimenta, A. S. e Vital, B. R.; *Brazilian Patent*. INPI - PI 9502117-5, publicada 19/05/95.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) - Annual book of standards, Washington, 1994.
- Maarton, J.; Marton, T.; Falkehag, S. I.; Adler, E.; *Adv. Chem. Ser.* **1966**, *59*, 125.