



# III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência  
e Tecnologia da Madeira  
Florianópolis - 2017

## EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOARGILA NAS PROPRIEDADES DO ADESIVO UREIA FORMALDEÍDO PARA COLAGEM DE MADEIRA

Matheus Fernandes de Carvalho Reis<sup>1</sup>

Camila Batista da Silva Lopes<sup>1</sup>

Luciano Junqueira Costa<sup>1</sup>

Jéssica Dornelas Soares<sup>1</sup>

Thaís Pereira Freitas<sup>1</sup>

Larissa Carvalho Santos<sup>1</sup>

Gabriel Andrade Gomes de Assis<sup>2</sup>

Angélica de Cássia Oliveira Carneiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Viçosa - Departamento de Engenharia Florestal

<sup>2</sup> Universidade Federal de Viçosa - Departamento de Engenharia Civil



## III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência  
e Tecnologia da Madeira  
Florianópolis - 2017

### EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOARGILA NAS PROPRIEDADES DO ADESIVO UREIA FORMALDEÍDO PARA COLAGEM DE MADEIRA

**Resumo:** O adesivo ureia formaldeído apresenta resistência mecânica inferior quando comparada com adesivos fenólicos. Com isso, tem se buscado aditivos que melhorem suas características e o torne mais atrativo para a produção de painéis mais resistentes, e neste contexto as nanopartículas têm contribuído para o surgimento de uma nova geração de adesivos de alta performance. O objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito da adição de nanoargila (CLOISITE Na<sup>+</sup>) ao adesivo ureia formaldeído. Foi realizada a caracterização do adesivo por meio da determinação do teor de sólidos, viscosidade, gel time e pH. Para a viscosidade e pH o acréscimo na porcentagem de nanoargila ocasionou aumento dos valores destas propriedades, e comportamento contrário foi observado para o teor de sólidos e tempo de gelatinização. Conclui-se que a adição de até 4% de nanoargila proporciona propriedades adesivas aceitáveis tanto para produção de compensados quanto para painéis reconstituídos, acima desta porcentagem o aumento da viscosidade limita a aplicação do adesivo para esses usos.

**Palavras-chave:** Nanoargila, Ureia formaldeído, propriedades reológicas.

### EFFECT OF NANOCILAY ADDITION ON THE PROPERTIES OF UREA FORMALDEHYDE ADHESIVE

**Abstract:** The urea formaldehyde adhesive presents lower mechanical strength when compared with phenolic adhesive. As a result, it has been looking for additives that improve its characteristics and make it more attractive to produce more resistant panels, and in this context the nanoparticles have contributed to the emergence of a new generation of high performance adhesives. The objective of this work was to evaluate the effect of addition of nanoclay (CLOISITE Na<sup>+</sup>) in the urea formaldehyde adhesive. The characterization of the adhesive was carried out by determination of nonvolatile content, viscosity, gel time and pH. For the viscosity and pH, the increase in the percentage of nanoclay resulted the increase of the values of these properties, contrary behavior was observed for the nonvolatile content and gel time. It is concluded that the addition of up to 4% of nanoclay provides acceptable adhesive properties both for plywood and for reconstituted panels production, above this percentage the increase of the viscosity limits the application of the adhesive for such uses.

**Keywords:** Nanoclay, Urea formaldehyde, Rheological properties

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento da utilização de produtos à base de compostos de madeira exige a compreensão da interação entre a madeira e o adesivo utilizado em produtos colados (ALBINO; MORI; MENDES, 2010). A utilização de adesivos sintéticos contribuiu decisivamente para o desenvolvimento da indústria de painéis de madeira, permitindo a utilização eficiente de madeira de baixa qualidade e de resíduos da indústria madeireira, e estima-se que 80% dos produtos madeireiros atualmente comercializados utilizam adesivos (ZHAO et al., 2011). Entretanto, nos países em desenvolvimento, o custo do adesivo ainda é muito alto em relação ao custo total dos painéis, devido ao fato de que a maioria das matérias-primas para fabricação de adesivos são obtidas de produtos derivados do petróleo (GONÇALVES et al., 2016).

REALIZAÇÃO



APOIO



ORGANIZAÇÃO





# III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência  
e Tecnologia da Madeira  
Florianópolis - 2017

O adesivo ureia-formaldeído é o produto da reação de condensação entre o formaldeído e a ureia, e é considerado um dos adesivos de maior importância na indústria madeireira (ATES; UYANIK; KIZILCAN, 2013). Pertencente à classe das amino resinas, o adesivo ureia-formaldeído é o mais utilizado no contexto mundial de fabricação de painéis reconstituídos de madeira (BELINI et al., 2015). Estes adesivos agregam um desempenho satisfatório com uma vantagem em relação ao custo, entretanto, apresenta uma baixa resistência à umidade, resultado da baixa estabilidade das ligações amino-metilênicas (ROUMELI et al., 2012). Para aplicações onde se exigem uma maior resistência à umidade, outros adesivos são mais indicados como por exemplo os adesivos fenol-formaldeído e melamina-formaldeído, entretanto, apresentam a desvantagem do alto custo de produção quando se comparado com os adesivos ureia-formaldeído (IWAKIRI et al., 2005).

As alternativas para solucionar a baixa resistência à umidade dos adesivos ureia-formaldeído são modificações nos métodos de síntese do adesivo ou a utilização de aditivos (ROUMELI et al., 2012). Entretanto, a modificação no processo de síntese do adesivo é complexa e pode onerar o processo de produção do adesivo, sendo assim mais simples a utilização de aditivos. Os aditivos são substâncias que quando adicionadas ao adesivo podem modificar as suas propriedades. Os aditivos podem ser classificados como extensores ou como carga. Os extensores são substâncias derivadas do amido e das proteínas, com poder de adesão, que quando adicionadas ao adesivo, contribuem para melhorar a viscosidade dos mesmos. As cargas são substâncias inertes, desprovidas de propriedades de adesão, que são adicionadas aos adesivos com função de apenas aumentar o volume do adesivo e reduzir custo, não exercendo influência na viscosidade do adesivo (ASTM, 2015).

Atualmente, a melhoria alcançada nos adesivos por aditivos convencionais ainda limita o seu uso. Neste sentido, a introdução da nanotecnologia é promissora para a indústria madeireira, possibilitando maximizar os recursos e minimizar os custos (MOHAN, 2013). O desenvolvimento da nanotecnologia, especificamente das nanopartículas, têm contribuído para o surgimento de uma nova geração de adesivos de alta performance. Diversas nanopartículas como os silicatos, os óxidos de alumínio e as nanocelulose têm sido utilizadas para aumentar a performance de diversos adesivos para madeira (MOYA et al., 2015).

Dentre as nanopartículas, destaca-se a montmorilonita, uma nanoargila do grupo das esmectitas que está presente em abundância na natureza e é utilizada, principalmente, como material de reforço para polímeros (BASAK; BANDYOPADHYAY; BHOWMICK, 2011). A vantagem dos nanocompósitos poliméricos é que estes podem apresentar propriedades mecânicas e térmicas superiores mesmo em baixas quantidades, e este comportamento é devido à forte interação interfacial entre a matriz polimérica e as camadas do silicato (SINHA RAY; OKAMOTO, 2003).

Alguns pesquisadores têm relatado o bom desempenho das nanoargilas quando utilizadas como elemento de reforço quando usados em adesivos para madeira, obtendo ganhos significativos na resistência, além de aumentar a estabilidade térmica (LEI et al., 2008; KABOORANI; RIEDL, 2011; MOYA et al., 2015; ZHOU; PIZZI; DU, 2013). Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito da adição de nanoargila nas propriedades do adesivo ureia formaldeído.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Preparo dos adesivos

REALIZAÇÃO



APOIO



ORGANIZAÇÃO





# III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência  
e Tecnologia da Madeira  
Florianópolis - 2017

O adesivo comercial ureia-formaldeído e a nanoargila CLOISITE Na<sup>+</sup> (Na-montmorilonita) foram obtidos por doação das empresas Duratex e Colormix, respectivamente. As características da nanoargila foram:

- Umidade (b.s): 4-9%;
- Densidade: 2,86 g/cm<sup>3</sup>;
- pH: 9,00
- Tamanho das partículas secas: < 25 µm.

Na preparação de cada adesivo, a nanoargila foi adicionada ao adesivo ureia formaldeído nas proporções de 0, 2, 4 e 6%, sobre o teor de sólidos da resina comercial, totalizando 4 tratamentos.

Foi adicionada água na proporção de 2:1 em relação à quantidade de nanoargila, evitando a formação de grânulos, visando melhor homogeneização.

Como catalisador, empregou-se o sulfato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em solução a 20%, na proporção de 2% sobre o teor de sólidos do adesivo.

## 2.2 Propriedades dos adesivos

Foram mensuradas as propriedades de viscosidade, teor de sólidos, tempo de gelatinização (gel time) e pH para os 4 tratamentos.

A viscosidade foi obtida de acordo com a norma americana ASTM D 1084-97 - método B (ASTM, 1998), através de um viscosímetro Brookfield-LV, empregando-se hastes (splinters). O “spindle” (agitador) utilizado para a determinação da viscosidade foi de número 3, com velocidade de rotação de 12 rpm e fator de conversão 100, em amostras de aproximadamente 150 mL.

O tempo de gelatinização foi obtido utilizando amostras de 1 g de adesivo de cada tratamento, colocadas em tubos de ensaio de 15 cm de altura e 2 cm de diâmetro. O conjunto tubo-bastão foi mergulhado em banho de glicerina sob agitação à 180 °C. O tempo de gelatinização de cada tratamento foi entre a imersão do tubo na glicerina e o endurecimento da amostra, conforme a norma ASTM D 2471-99 (ASTM, 1999).

A determinação do teor de sólidos foi realizada de acordo com a norma ASTM D 1490-01 (ASTM, 2013), pesando 1 g de amostra do adesivo e secando-o na estufa a 103 ± 2 °C até massa constante.

O pH dos adesivos foi determinado pelo pHmetro da marca Digimed, modelo DM-2P, à temperatura de 25 °C, em amostras de aproximadamente 100 mL.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 são apresentadas as propriedades dos adesivos em função da quantidade de nanoargila adicionada.

REALIZAÇÃO



APOIO



ORGANIZAÇÃO





Tabela 1. Valores médios das propriedades dos adesivos

Tratamento (% Na-MMT)	Teor de Sólidos (%)	Tempo de gelatinização (s)	pH
0	62,7 a	203 a	7,59 d
2	60,6 ab	156 b	8,35 c
4	58,2 bc	131 b	8,52 b
6	56,1 c	96 c	8,74 a

Nota: Médias seguidas pela mesma letra minúscula na coluna não diferem significativamente pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.

O teor de sólidos corresponde à porcentagem em massa do material não-volátil presente no adesivo (ALMEIDA et al., 2014). Houve uma redução significativa no teor de sólidos com a adição da nanoargila e o decréscimo deste está relacionado com a diluição em água devido a adição da mesma para dispersão de alguns grânulos formados.

O tempo de gelatinização é definido como o tempo necessário para a transformação do pré-polímero em uma estrutura tridimensional, o qual pode ser utilizado para avaliar a atividade molecular (ZHANG et al., 2013). Apesar de não se observar diferenças significativas, a adição da nanoargila ocasionou um ligeiro decréscimo no tempo de gelatinização dos adesivos. De acordo com Mahrholz et al. (2009), o acréscimo na proporção de nanoargila no adesivo resulta na diminuição do tempo de gelatinização devido ao aumento das interações entre as cadeias poliméricas do adesivo com a superfície da nanoargila.

O pH do adesivo aumentou à medida que se adicionou maiores proporções de nanoargila, devido ao caráter básico da montmorilonita, em que o adesivo produzido com 6% de nanoargila apresentou o maior valor de pH. É importante que o adesivo apresente valores de pH variando entre 2,5 e 11,0 uma vez que pH acima desta faixa pode causar degradação das fibras da madeira e valores abaixo pode provocar a formação de espuma, comprometendo a aplicação do mesmo (CARVALHO et al., 2016).

A viscosidade do adesivo aumentou à medida que se adicionou maiores porcentagens da nanoargila (figura 1).

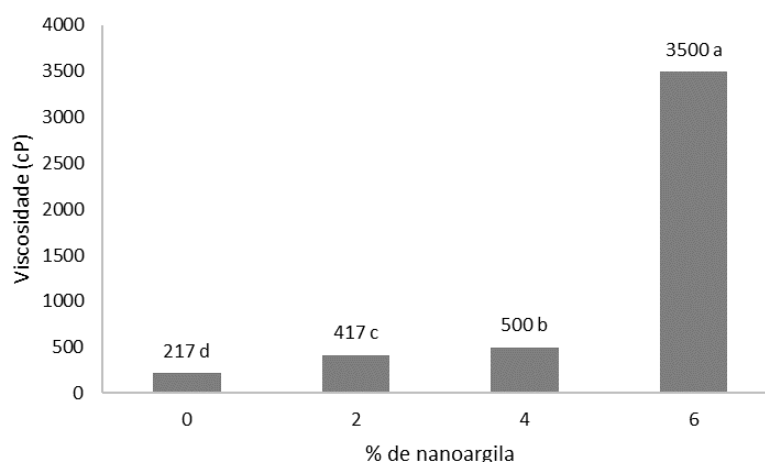


Figura 1. Valores médios de viscosidade dos adesivos



# III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência  
e Tecnologia da Madeira  
Florianópolis - 2017

O aumento da viscosidade pode ser o resultado da reação entre o adesivo e a nanoargila, levando a formação de uma estrutura complexa e reduzindo a mobilidade das cadeias de ureia-formaldeído na solução (QI et al., 2016). Observa-se uma relação entre o aumento da viscosidade e a adição de nanoargila, porém excesso de nanoargila pode resultar em absorção de água do meio pela sua estrutura aumentando, assim, a viscosidade (LI et al., 2015). Os valores obtidos até adição de 4% de nanoargila são aceitáveis tanto para produção de compensados quanto para painéis reconstituídos, acima desta porcentagem o aumento da viscosidade limita a aplicação do adesivo para esses usos.

## 4. CONCLUSÕES

A adição de nanoargila alterou significativamente a viscosidade, o teor de sólidos, o tempo de gelatinização e o pH do adesivo ureia formaldeído.

A adição de porcentagens superiores a 4% de nanoargila limita a aplicação do adesivo, pois apresenta um alto valor de viscosidade e pode causar entupimento dos bicos de aplicação.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, a Fapemig e a Capes pelo apoio financeiro, ao LAPEM (Laboratório de Painéis e Energia da Madeira), a Universidade Federal de Viçosa pelo apoio prestado ao desenvolvimento deste trabalho e às empresas Duratex S.A. e Colormix Ind. E Com. De Pigmentos Ltda. pela doação do material utilizado neste estudo.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBINO, V. C. D. S.; MORI, F. A.; MENDES, L. M. Estudo da interface madeira-adesivo de juntas coladas com resorcinol-formaldeído e madeira de *Eucalyptus grandis* w. Hill ex Maiden. *Scientia Forestalis/Forest Sciences*, n. 87, p. 509–516, 2010.

ALMEIDA, D. H. et al. Evaluation of Quality in the Adhesion of Glued Laminated Timber (Glulam) of Paricá and Lyptus Wood Species. *International Journal of Materials Engineering*, v. 4, n. 3, p. 114–118, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 907-15: Standard Terminology of Adhesives. West Conshohocken, PA, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM. D 1084-97: Standard Test Methods for Viscosity for Adhesives. West Conshohocken, PA, 1998.

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, PA, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 1490-01. Standard Test Method for Nonvolatile Content of Urea-Formaldehyde Resin Solutions. West Conshohocken, PA, 2013

REALIZAÇÃO



APOIO



ORGANIZAÇÃO





## III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência  
e Tecnologia da Madeira  
Florianópolis - 2017

ATES, E.; UYANIK, N.; KIZILCAN, N. Preparation of urea formaldehyde resin/layered silicate nanocomposites. *Pigment & Resin Technology*, v. 42, n. 5, p. 283–287, 2013.

BASAK, G. C.; BANDYOPADHYAY, A.; BHOWMICK, A. K. Influence of nanoclay on adhesion of EPDM vulcanizate. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 31, n. 4, p. 209–219, 2011.

BELINI, U. L. et al. Formaldeído Livre em Painéis de Eucalipto e Cana-de-Açúcar. *Revista Ciência da Madeira - RCM*, v. 6, n. 2, p. 94–99, 2015.

CARVALHO, A. G. et al. Adesivos Naturais e Sintéticos em Painéis Compensados. *Revista Ciência da Madeira - RCM*, v. 7, n. 1, p. 28–35, 2016.

GONÇALVES, F. G. et al. Avaliação da Resistência ao Cisalhamento da Madeira de Pinus sp. Coladas em Temperatura Ambiente. *Revista Ciência da Madeira - RCM*, v. 7, n. 1, p. 42–50, 2016.

IWAKIRI, S. et al. Produção de painéis aglomerados de alta densificação com uso de resina melamina-ureia-formaldeído. *Cerne*, v. 11, n. 4, p. 323–328, 2005.

KABOORANI, A.; RIEDL, B. Effects of adding nano-clay on performance of polyvinyl acetate (PVA) as a wood adhesive. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 42, n. 8, p. 1031–1039, 2011.

LEI, H. et al. Influence of nanoclay on urea-formaldehyde resins for wood adhesives and its model. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 109, p. 2442–2451, 2008.

LI, Z. et al. Effects of montmorillonite addition on the performance of starch-based wood adhesive. *Carbohydrate Polymers*, v. 115, p. 394–400, 2015.

MAHRHOLZ, T.; STÄNGLE, J.; SINAPIUS, M. Quantitation of the reinforcement effect of silica nanoparticles in epoxy resins used in liquid composite moulding processes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 40, n. 3, p. 235–243, 2009.

MOHAN, P. A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 52, n. October, p. 107–125, 2013.

MOYA, R. 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.

QI, G. et al. Development of High-Strength Soy Protein Adhesives Modified with Sodium Montmorillonite Clay. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 93, n. 11, p. 1509–1517, 2016.

ROUMELI, E. et al. Synthesis, characterization and thermal analysis of urea-formaldehyde/nanoSiO<sub>2</sub> resins. *Thermochimica Acta*, v. 527, p. 33–39, 2012.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, 2003.

REALIZAÇÃO



APOIO



ORGANIZAÇÃO





## III CBCTEM

Congresso Brasileiro de Ciência  
e Tecnologia da Madeira  
Florianópolis - 2017

ZHANG, H. et al. Particulate reinforcement and formaldehyde adsorption of modified nanocrystalline cellulose in urea-formaldehyde resin adhesive. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 27, n. 9, p. 1023–1031, 2013.

ZHAO, L. et al. State of research and trends in development of wood adhesives. *Forestry Studies in China*, v. 13, n. 4, p. 321–326, 2011.

ZHOU, Xiaojian; PIZZI, A.; DU, G. The effect of nanoclay on melamine-urea-formaldehyde wood adhesives. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 26, n. 10-11, p. 1341-1348, 2012.



REALIZAÇÃO



APOIO



ORGANIZAÇÃO

