

EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOARGILAS ORGANOFILIZADAS NAS PROPRIEDADES DO ADESIVO UREIA-FORMALDEÍDO

Nayara Franzini Lopes^{1*}; Matheus Fernandes de Carvalho Reis¹; Marcos Oliveira de Paula¹; Laura
Vitória Lopes Lima¹

¹ Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa/MG, Brasil.

* e-mail do autor correspondente: nayaraflopes@hotmail.com

Resumo: O objetivo do trabalho foi avaliar o efeito da adição de nanoargilas organofilizadas com sais de amônio quaternário nas propriedades do adesivo ureia-formaldeído. Os sais de amônio quaternários (brometo de tetradecil trimetilamônio – TTAB e de tetra-nbutilamônio – TBAB) foram utilizados para a organofilização da nanoargila e adicionados ao adesivo ureia-formaldeído na base de 0, 1.5, 3.0, 4.5 e 6.0% em relação ao teor de sólidos. O adesivo produzido foi caracterizado em relação ao pH, viscosidade e tempo de gelatinização. A adição de TTAB e TBAB, a partir de 3% de nanoargila organofilizada, reduziu o pH do adesivo, além disso o TTAB, também, aumentou a viscosidade, proporcionalmente, à sua porcentagem de nanoargila. A adição de 6.0% de TTAB ao adesivo reduziu em 37% o tempo de gelatinização.

Palavras-chave: Colagem de madeiras; Sais de amônio; Resinas

EFFECT OF ADDITION OF ORGANOPHILIZED NANOCCLAYS ON PROPERTIES UREA-FORMALDEHYDE ADHESIVE

Abstract: The objective of this work was to evaluate the effect of the addition of organophilized nanoclays with quaternary ammonium salts on the properties of the urea-formaldehyde adhesive. The quaternary ammonium salts (tetradecyl trimethylammonium bromide - TTAB and tetra-nbutylammonium - TBAB) were used for the organophilization of the nanoclay and added to the urea-formaldehyde adhesive at 0, 1.5, 3.0, 4.5 and 6.0% in relation to the solid content. The produced adhesive was characterized in relation to pH, viscosity and gelatinization time. The addition of TTAB and TBAB, from 3% organophilized nanoclay, reduced the pH of the adhesive, in addition, TTAB also increased the viscosity proportionally to its percentage of nanoclay. The addition of 6.0% TTAB to the adhesive reduced the gelatinization time by 37%.

Keywords: Wood bonding; Ammonium salts; Resins

1. INTRODUÇÃO

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 [1]. 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 [2].

Aditivos, como os utilizados para aumento da adesão, enchimento e *tackifiers* melhoram as propriedades de adesivos e, conseqüentemente, a qualidade final dos painéis de madeira [3]. Nanopartículas, principalmente à base de silicatos lamelares, óxidos de alumínio e nanocelulose podem aumentar as propriedades reológicas e mecânicas dos adesivos [4,5].

A montmorilonita, do grupo das esmectitas e abundante na natureza, se destaca entre as nanopartículas para reforçar polímeros [6]. Sais de amônio quaternários modificam argilas tornando-as organofílicas [7], aumentando a resistência de adesivos à umidade e diminuindo ou bloqueando a emissão de formaldeído e, por isto, podem melhorar a qualidade dos mesmos na colagem de madeira [2,5].

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da adição de nanoargila organofilizada com sais de amônio quaternários, em diferentes concentrações, nas propriedades do adesivo ureia-formaldeído.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Nanoargila

As nanoargilas organofílicas foram produzidas com montmorilonita sódica comercial – Cloisite® Na⁺ (Na-MMT) fornecida pela empresa Southern Clay Products Inc., com capacidade de troca catiônica (CTC) de 92.6 meq·100 g⁻¹ e densidade de 2.86 g·cm⁻³ [8].

2.2 Sais orgânicos

As nanoargilas foram modificadas com sais orgânicos brometo de tetradecil trimetilamônio (TTAB), C₁₇H₃₈NBr, (massa molar de 336.40 g·mol⁻¹) e brometo de tetra-n-butilamônio (TBAB), C₁₆H₃₂BrN, (massa molar de 322.28 g·mol⁻¹) fornecidas pela Dinâmica.

2.3 Modificação química da nanoargila com sais orgânicos

Montmorilonita sódica (30 g) foi dispersa em béquer com 1000 mL de água destilada a 80° C por 30 minutos sob agitação constante e sais quaternários de amônio nas concentrações de 50, 100 e

150% da capacidade de troca de cátions (CTC) das argilas adicionados. O material foi mantido por 24 h em repouso e centrifugado a 5000 RPM por cinco minutos. O sobrenadante foi descartado, o béquer completado com água deionizada e agitado para a lavagem dos íons brometo provenientes dos sais quaternários. Esse procedimento foi repetido por cinco vezes para garantir a eliminação dos íons brometo. As nanoargilas, após a centrifugação foram secas em estufa por 48 h à 60 °C, moídas em moinho de bola com câmara fechada e peneiradas (200 mesh).

As nanoargilas organofilizadas com TTAB e com TBAB a 150% e 100% da CTC, respectivamente, foram selecionadas para a adição ao adesivo de ureia-formaldeído devido ao aumento do espaçamento basal e também a quantidade de surfactante a ser utilizado e os seus custos.

2.4 Adesivo ureia-formaldeído

O adesivo comercial à base de ureia-formaldeído foi fornecido pela indústria Duratex S/A.

As formulações adesivas foram preparadas adicionando-se 0; 1.5; 3.0; 4.5 e 6.0% de nanoargilas organofílicas em pó, absolutamente seca, em relação ao teor de sólidos, ao adesivo comercial à base de ureia-formaldeído.

2.5 Propriedade dos adesivos

O teor de sólidos do adesivo foi determinado de acordo com ASTM D 1490-01 [9], o pH em pHmetro digital com soluções tampão padronizadas a temperatura de 25 °C, calibrado a pH 4 e 7, segundo ASTM E70-07 [10]. A viscosidade foi determinada com ASTM D 1084-16 – método B [11] em viscosímetro Brookfield-LV (cp) com haste (splinder) número 3, velocidade de 12 rpm e fator de conversão de 100 em amostras de, aproximadamente, 200 mL.

Adesivos (1 g) foram colocados em tubos de ensaio (15 cm de altura x 2 cm de diâmetro) e um bastão de vidro foi mergulhado no interior dos mesmos para se determinar o tempo de gelatinização do adesivo. O conjunto tubo-bastão foi mergulhado em banho de glicerina a 180 °C e o tempo para a polimerização do adesivo cronometrado de acordo com a norma ASTM D 2471-18 [12].

O tempo de trabalho dos adesivos foi determinado com cronômetro entre a adição do catalisador até o endurecimento (cura) dos mesmos com três repetições [13].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de sólidos do adesivo foi semelhante com os diferentes teores de nanoargilas e em

relação ao controle. A adição acima de 3% de nanoargila organofilizadas com TTAB diminuiu o pH das argilas. A viscosidade do adesivo aumentou com a porcentagem de ambas as argilas organofilizadas. O tempo de gelatinização do adesivo foi reduzido com as nanoargilas, independentemente do sal utilizado para a organofilização (Tabela 1).

Tabela 1. Teor de sólidos (Sólidos), pH, viscosidade (Visc.) e tempo de gelatinização (Tempo) dos adesivos (média \pm erro padrão) de ureia-formaldeído sem e com adição de nanoargilas

Tratamento	Sólidos (%)	pH	Visc. (cP)	Tempo (s)
Testemunha	64.8 \pm 0.51 a	7.39 \pm 0.24 a	553 \pm 5.77 f	20.3 \pm 1.15 a
1.5% TTAB	64.7 \pm 0.43 a	7.20 \pm 0.02 ab	653 \pm 2.89 f	19.3 \pm 4.04 a
3.0% TTAB	65.0 \pm 0.17 a	7.14 \pm 0.15 ab	967 \pm 28.87 e	20.3 \pm 0.58 a
4.5% TTAB	65.2 \pm 0.32 a	7.04 \pm 0.05 b	1250 \pm 50.0 bc	16.0 \pm 1.73 ab
6.0% TTAB	65.5 \pm 0.20 a	7.01 \pm 0.04 b	1550 \pm 50.0 a	12.7 \pm 2.08 b
1.5% TBAB	64.6 \pm 0.20 a	7.38 \pm 0.08 a	900 \pm 0 e	16.3 \pm 1.15 ab
3.0% TBAB	64.7 \pm 0.25 a	7.39 \pm 0.03 a	1100 \pm 0 d	15.3 \pm 0.58 ab
4.5% TBAB	65.0 \pm 0.27 a	7.39 \pm 0.01 a	1183 \pm 28.87 cd	12.7 \pm 0.58 b
6.0% TBAB	65.3 \pm 0.30 a	7.39 \pm 0.02 a	1333 \pm 76.38 b	15.3 \pm 0.58 ab

Médias seguidas de mesma letra por coluna não diferem pelo teste de Tukey ($\alpha= 0.05$). (TTAB - brometo de tetradecil trimetilamônio e TBAB - brometo de tetra-n-butilamônio)

O teor de sólidos semelhante entre tratamentos indica que as nanoargilas não atuaram como cargas, uma vez que este não foi alterado indicando que as mesmas não permaneceram inertes [14]. A redução do pH com adição acima de 3% de TTAB se deve à acidez da nanoargila organofilizada com esse surfactante. A maior viscosidade com a adição das nanoargilas com 3% TTAB e 1.5% TBAB pode ser explicado pela intercalação ou esfoliação das nanoargilas no adesivo, uma vez que o grau deste último está altamente relacionado à viscosidade [5]. A redução no tempo de gelatinização com 6% TTAB e 4.5% TBAB pode ser explicado pelo aumento das interações entre as cadeias poliméricas do adesivo com a superfície de nanoargila [15] a redução do pH do adesivo com aumento da viscosidade à medida em que se aumentou a porcentagem de adição da nanoargila.

4. CONCLUSÕES

Os surfactantes TTAB e TBAB reduziram o pH e aumentaram a viscosidade e a espessura da linha de cola e transformaram as nanoargilas montmorilonita sódica para caráter organofílico.

5. REFERÊNCIAS

- [1] Ates, E.; Uyanik, N.; Kizilcan, N. Preparation of urea formaldehyde resin/layered silicate nanocomposites. *Pigment & Resin Technology*. 2013; 42 (5): 283-287.
- [2] Roumeli, E. et al. Synthesis, characterization and thermal analysis of urea-formaldehyde/nanoSiO₂ resins. *Thermochimica Acta*. 2012; 527: 33-39.
- [3] Ismita, N.; Lokesh, C. Effects of different nanoclay loadings on the physical and mechanical properties of *Melia composita* particle board. *Bois & Forets Des Trop*. 2018; 334: 7-12.
- [4] 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*. 2011; 42: 1031-1039.
- [5] 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*. 2015; 59: 62-70.
- [6] Basak, G.C.; Bandyopadhyay, A.; Bhowmick, A.K. Influence of nanoclay on adhesion of EPDM vulcanizate. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2011; 31: 209-219.
- [7] Ganguly, S.; Dana, K.; Mukhopadhyay, T.K.; et al. Organophilic Nano Clay: A Comprehensive Review. *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 2011; 70 (4): 189-206.
- [8] Byk Additives & Instruments (BYK). São Paulo; 2017. Disponível em: <https://www.byk.com/en/products/additives-by-name/cloisite-na>.
- [9] American Society for Testing and Materials. ASTM D 1490-01 (2018). Standard Test Method for Nonvolatile Content of Urea-Formaldehyde Resin Solutions. West Conshohocken, PA.
- [10] American Society for Testing and Materials. ASTM E70-07 (2007). Standard test method for pH of aqueous solutions with the glass electrode. West Conshohocken, PA.
- [11] American Society for Testing and Materials. ASTM D1084-16 (2016). Standard Test Methods for Viscosity of Adhesives. West Conshohocken, PA.
- [12] American Society for Testing and Materials. ASTM D 2471-99 (2018). Standard test method for gel time and peak exothermic temperature of reacting thermosetting resins. West Conshohocken, PA.
- [13] Bianche, J.J.; Teixeira, A.P.M.; Ladeira, J.P.S.; et al. Cisalhamento na Linha de Cola de Eucalyptus sp. Colado com Diferentes Adesivos e Diferentes Gramaturas. *Floresta e Ambiente*. 2017; 24.
- [14] Iwakiri, S.; Andrade, A.S. de; Cardoso, A.A.; et al. Production of high density particleboard using melamine-urea-formaldehyde resin. *Cerne*. 2015; 11: 323-328.
- [15] 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*. 2009; 40: 235-243.