
PROCEDIMENTO PARA EXTRAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE FENOIS DO ALCATRAO VEGETAL NA PRODUÇÃO DE ADESIVOS FENOLICOS

ANTÔNIO DA SILVA MACIEL
Mestre, Eng^o Florestal, DEF - UFV

AZARIAS MACHADO DE ANDRADE
Dr., Prof. Adjunto, DPF - IF - UFRRJ

CARLOS EDUARDO CAMARGO DE ALBUQUERQUE
Mestre, Prof. Assistente, DPF - IF - UFRRJ

RESUMO

A destilação simples do alcatrão vegetal gera uma fração oleosa obtida entre 120 °C e 250 °C. Esta fração, após redistilação na mesma faixa de temperatura e tratamento com soluções diluídas de hidróxido de sódio 10%, ácido sulfúrico 10%, bicarbonato de sódio 10% e éter metílico, dará origem aos fenóis brutos, que serão submetidos à destilação simples, aproveitando-se os vapores condensados entre 160 °C e 230 °C para a produção dos adesivos fenólicos. Sugere-se a elaboração de três formulações, substituindo-se 0%, 50% e 100% de fenol comercial por fenóis do alcatrão. Os adesivos produzidos terão sua viscosidade, pH e teor de sólidos avaliados e, então, empregados para colar madeira sólida cujos corpos de prova serão submetidos a ensaios de ruptura sob tração, segundo especificações contidas na norma ASTM D 904-40, inerentes a estes ensaios.
Palavras-chave: Alcatrão vegetal, adesivos fenólicos, destilação da madeira.

ABSTRACT

EXTRACTION AND UTILIZATION PROCEDURE OF WOOD TAR PHENOLS IN PHENOLICS ADESIVES PRODUCTION

The wood tar distilling results an oily fraction between 120°C to 250°C. This fraction, after redistillation in the same range of temperature and treatment with ten per cent aqueous sodium hydroxide, ten per cent aqueous sulphuric acid, ten per cent aqueous sodium bicarbonate and metilic ether solutions, will result in gross phenols which will be distilled again, using the condensed vapor between 160°C to 230°C to the phenolic adesives production. It is recommended the elaboration of three formulations, substituting zero, fifty and a hundred per cent of commercial phenol by wood tar phenols. The adesives produced will be evaluated in relation to its viscosity, pH and solid content and used to glue solid wood which will be evaluated by tensile testing in conformity to ASTM D 904-40 norm, inherent to these tests.
Key words: Wood tar, phenolics adesives, wood distillation.

INTRODUÇÃO

A madeira, ao sofrer transformações parciais, gera substâncias totalmente diferentes daquelas presentes originalmente em seu corpo estrutural. Assim é no processo de carbonização controlada da madeira, quando os seus principais constituintes químicos, a celulose, as hemiceluloses e a lignina, originam como produto final o carvão e como um dos produtos intermediários o alcatrão vegetal.

O alcatrão vegetal é parte da fumaça condensada em sistemas apropriados, no curso da destilação seca da madeira. Após

condensado e separado do líquido pirolenhoso, o alcatrão apresenta-se como uma substância escura, de elevada viscosidade, mais densa que a água, com cheiro característico e composição química bastante complexa. Estudos já realizados com este composto demonstram seu potencial como substância preservante e carburante. Alguns de seus constituintes, já isolados, apresentam possibilidades econômicas de uso, principalmente os constituintes fenólicos, que recentes pesquisas indicam como apropriados

para a fabricação de adesivos fenólicos (MACIEL, 1989; PIMENTA, 1995). A importância destes compostos como fonte alternativa de matéria-prima, para a elaboração destas resinas, pode ser melhor compreendida se considerarmos que no processo de carvoejamento o alcatrão vegetal é uma substância gerada em quantidades significativas e que a produção brasileira de fenol é insuficiente para atender o consumo deste produto.

O presente trabalho visa elaborar uma marcha para a obtenção dos componentes fenólicos do alcatrão vegetal e sua utilização na produção de adesivos fenólicos.

REVISÃO DE LITERATURA

OBTENÇÃO DO ALCATRÃO VEGETAL

A madeira é composta basicamente de celulose, hemicelulose e lignina na proporção aproximada de 50:20:30, respectivamente. Estes constituintes não se encontram isolados na parede celular, ao contrário, existe uma inter-relação significativa entre eles. A celulose e as hemiceluloses se mantêm unidas por forças mútuas de ordem secundária (pontes de hidrogênio e forças de Van Der Waals), enquanto a lignina se associa intimamente às hemiceluloses por meio de misturas físicas e ligações primárias que ocorrem entre átomos destas duas substâncias (ERIKSSON et alii, 1980).

A celulose apresenta-se como o principal polissacarídeo da parede celular. É um polímero linear formado exclusivamente de unidades 1-4, anidroglicopiranosose, apresentando uma estrutura organizada onde se diferenciam zonas cristalinas e amorfas.

As hemiceluloses, ao contrário da celulose, são constituídas por outros monossacarídeos além da glicose, sendo os mais comuns a D-xilose, D-manose, D-galactose, L-arabinose, ácidos hexaurônicos e menos frequentes a L-ramnose e L-fucose. Cada hemicelulose apresenta propriedades peculiares.

As unidades componentes das hemiceluloses podem possuir cinco ou seis átomos de carbono em sua molécula, sendo denominadas, respectivamente, pentoses e hexoses. Os polímeros formados pela condensação de pentoses são chamados pentosanas, comuns em folhosas, e as formadas por hexoses são as hexosanas, predominantes nas coníferas. As

hemiceluloses são geralmente polímeros amorfos constituídos por uma cadeia central de unidades repetitivas e com ramificações laterais curtas.

A lignina, outro componente da madeira, é um polímero amorfo de estrutura tridimensional de caráter fenólico, constituído de unidades de fenil propano, unidas por ligações do tipo COC e CC. Sua constituição é diferente entre coníferas e folhosas. Origina-se da polimerização dehidrogenativa dos precursores primários: álcool sinapílico e álcool trans-para-cumárico, conferindo rigidez à parede celular.

A celulose, as hemiceluloses e a lignina, como substâncias individuais, deixam de existir se forem submetidas a condições capazes de afetar suas estruturas moleculares. É o que ocorre com a madeira, quando submetida à sua decomposição térmica. Neste processo a madeira sofre profundas alterações físico-químicas, que levam à formação de produtos que podem ser considerados como derivados do somatório das transformações térmicas sofridas por cada um de seus constituintes primários (GOLDSTEIN, 1977).

A madeira, quando decomposta termicamente, entra em combustão a uma temperatura de aproximadamente 275 °C. As reações químicas ocorridas durante sua degradação são altamente complexas e, até o presente, não eficientemente elucidadas. Sabe-se, porém, que são reações do tipo oxidação-redução de natureza endotérmica ou exotérmica e que ocorrem, no corpo em carbonização, segundo um gradiente de temperatura gerado por algumas propriedades inerentes a este material tais como: sua pequena condutividade térmica e sua densidade. Até o momento de sua autoignição as reações ocorridas são fundamentalmente de origem endotérmica, necessitando de fornecimento de energia para iniciar o processo. Esta energia, de origem interna ou externa, cedida ao leito de carbonização, é consumida, inicialmente, na remoção da água livre ou capilar e água de adesão e, à medida que se eleva a temperatura, no rompimento e desorganização das estruturas moleculares da peça carbonizada. Nesta fase há, basicamente, desprendimento de vapor d'água e gases não combustíveis. Iniciada a combustão as reações passam a ter caráter exotérmico e a pirólise da madeira se auto mantém graças à energia liberada na quebra das unidades moleculares da celulose,

das hemiceluloses e da lignina, além da energia oriunda de reações secundárias, ocorridas na recombinação de constituintes liberados no sistema. Nesta fase o material em combustão sofre profundas alterações em sua estrutura elementar, com reduções significativas nos seus teores de oxigênio e hidrogênio e um consequente aumento no seu teor de carbono. Em função destas alterações são liberados do sistema quantidades significativas de gases combustíveis e microgotículas de alcatrão insolúvel.

Na pirólise da madeira as hemiceluloses são as substâncias menos estáveis ao efeito térmico, decompondo-se em temperaturas entre 200 °C e 260 °C. A celulose, quando comparada às hemiceluloses, apresenta maior resistência ao calor, porém, é rapidamente degradada a temperaturas entre 240 °C e 350 °C. A lignina é o componente de maior resistência térmica, decompondo-se gradualmente entre 250 °C e 500 °C. Como resultado das alterações sofridas por estes constituintes, somadas às dos demais elementos estruturais da madeira, obtém-se, ao longo do processo controlado da carbonização da madeira, quatro tipos de produtos: gases não condensáveis (GNC); ácido pirolenhoso; alcatrão e carvão.

Os gases não condensáveis são constituídos por gases inflamáveis e não inflamáveis. Como gases inflamáveis destacam-se o monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂) e o metano (CH₄). Da fração condensável obtém-se um produto líquido de composição química complexa denominado, genericamente, de líquido pirolenhoso. Este fluido de aspecto aquoso e coloração marrom apresenta duas frações, fisicamente distintas quando decantado. Uma fração, sobrenadante ou ácido pirolenhoso constituída, principalmente, por compostos resultantes da degradação térmica dos carboidratos, tais como: ácido acético, acetona, metanol, ácido fórmico, alcatrão solúvel ou tipo B e água e, outra fração decantada, de cor escura e oleosa, de densidade maior que a da água, constituída pelo alcatrão insolúvel ou tipo A, derivado, principalmente, da lignina e rico em compostos fenólicos, ácidos orgânicos e substâncias neutras. Os compostos fenólicos, presentes nesta fração, podem corresponder a 50% do seu volume, destacando-se dentre estes constituintes o fenol, o cresol, o guaiacol, o pirocatecol, o creosol, o 2,4 xilenol, o 2,6 dimetoxi-fenol e seus homólogos superiores (PIMENTA, 1991; WENZL, 1970). Os fenóis,

por sua possibilidade de uso, são considerados os constituintes mais importantes do alcatrão vegetal (WENZL, 1970). O alcatrão solúvel, quando separado mecanicamente do ácido pirolenhoso, apresenta a mesma composição química do alcatrão insolúvel.

Pela importância que o alcatrão vegetal apresenta como possível fonte de matéria-prima para os mais diversos fins, vários trabalhos têm sido desenvolvidos com o propósito de aperfeiçoar técnicas e determinar novos tipos de recuperadores, que proporcionem um maior rendimento para o alcatrão coletado. Entretanto, sabe-se, que a quantidade e a qualidade do alcatrão produzido não depende somente destas condições mas, também, de outros fatores, ligados ao processo, tais como: umidade da madeira, temperatura de carbonização, tempo de carbonização, espécie carbonizada, sistemas empregados para a carbonização, etc. A estes parâmetros deve-se somar, ainda, os princípios físico-químicos, que regem a coleta das substâncias liberadas na queima da madeira. Estes princípios baseiam-se nos fenômenos da condensação, da coalescência e da separação líquido-gás (SIQUEIRA e SCHARLÉ, 1982) e, quando bem administrados em recuperadores acoplados a fornos de alvenaria, levam a rendimentos de aproximadamente 6% para o alcatrão solúvel e 3,5% para o alcatrão insolúvel, quantidades estimadas em relação ao peso seco da madeira enforada. Em se tratando de qualidade dos alcatrões produzidos, trabalhos realizados indicam que carbonizações efetuadas lentamente a altas temperaturas geram alcatrão mais denso e mais rico em compostos fenólicos (YANTORNO, 1933).

Ao término do processo de carbonização controlada da madeira, obtém-se o carvão vegetal, material poroso, friável, de cor escura e bem mais leve do que a madeira que lhe deu origem.

ADESIVOS FENÓLICOS

São resinas fenólicas em estado solúvel e fundível, derivadas da reação do fenol ou fenóis modificados com formol, em presença de catalisadores ácidos ou alcalinos e temperaturas controladas (ULLMANN, 1953; HOUWINK e SALOMON, 1965). Os fenóis mais empregados são: fenol, m-cresol, resorsinol e 2,4-xilenol. Todos estes fenóis apresentam

livres os carbonos 2, 4 e 6, condição indispensável para obter adesivos com predominância de cadeias tridimensionais fundamentais para o completo endurecimento do adesivo quando submetido à ação do calor.

A reação, entre o fenol e o formol, caracteriza-se pela formação de grupos metilol (CH_2OH), nas posições orto, meta e para do núcleo fenólico. Estes grupos reagem entre si formando pontes metilênicas (CH_2), entre moléculas de fenol, dando origem ao polímero (SKEIST, 1977). Em meio alcalino, as reações de adição e de condensação ocorrem conforme ilustrado na Figura 1 (ULLMANN, 1953).

As pontes metilênicas formadas entre os grupos fenólicos resultam da molécula de

formol, após liberar o átomo de oxigênio para a formação das moléculas de água desprendidas no processo de condensação.

O método de preparo e a qualidade das resinas fenólicas produzidas estão intimamente relacionados com a razão estequiométrica e com o tipo de catalisador empregado na sua elaboração. Em função destes dois parâmetros, as resinas de fenol / formol podem ser classificadas em resinas termofixas ou de um estágio e resinas termoplásticas ou de dois estágios. Se a razão molar fenol / formol for de 1:1 ou menor e a reação ocorrer em meio alcalino, obter-se-ão produtos de estrutura tridimensional, resultantes da formação de pontes metilênicas transversais e pontes de oxigênio entre hidroxilas alcoólicas.

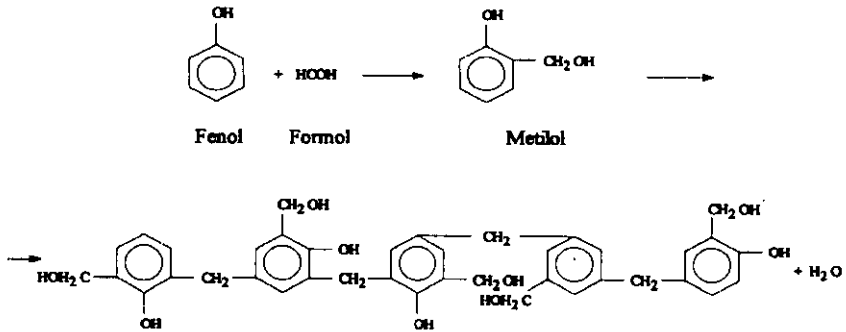


FIGURA 1 - Reações de adição e de condensação, entre o fenol e o formol, em meio alcalino (ULLMANN, 1953).

Esta resina, por ainda possuir grupos metilol reativos, necessita apenas de calor para se transformar num produto infusível e insolúvel. Se, por outro lado, a razão molar fenol / formol for maior que 1:1 e a reação de condensação é dirigida em meio alcalino, obtém-se como produto de condensação um polímero de estrutura linear, solúvel em líquidos orgânicos e fusível pela ação do calor. Se a reação ocorrer em meio ácido obtém-se um polímero com as mesmas características do anterior, denominado Novolaca. Este produto, pela ausência de grupos reativos disponíveis, necessita de agentes endurecedores que sejam capazes de liberar excesso de formol, para dar continuidade à reação de condensação. Comumente são utilizados para este fim substâncias derivadas do formol como a hexametilenotetramina (HMTA) e o paraformaldeído. A HMTA, quando empregada, tem a vantagem de não liberar água durante o processo de cura, além de ceder amônia que atua como catalisador no processo de transformação da fase termoplástica para a fase termoestável (SANTOS et alii, 1988).

Na produção de adesivos fenólicos emprega-se, normalmente, uma relação estequiométrica, fenol-formol, variando de 1:1,4 a 2,0. Esta relação permite a obtenção de polímeros com grande número de moléculas tridimensionais.

Na evolução das reações de condensação de uma resina fenólica, evidenciam-se três estágios conhecidos como fase inicial ou resol, fase intermediária ou resitol e fase final ou resita. Na fase resol, a resina apresenta-se líquida, com estrutura tridimensional, solúvel em álcool etílico e acetona e fundível. Para que a resina apresente estas características torna-se necessário um controle rigoroso da temperatura, não devendo ultrapassar 90 °C, para que o condensado não passe à fase termoestável. As fases subsequentes, resitol e resita, são atingidas por simples elevação de temperatura.

Na fase intermediária ou resitol obtêm-se produtos de condensação parcial, de cadeias tridimensionais e características termoplásticas, enquanto na fase final ou resita, obtida entre 140 °C e 180 °C, a resina apresenta-se insolúvel e infundível, de caráter termofixo e irreversível (BÜHRER, 1966; GINZEL e PERAZA, 1966).

No processo de endurecimento, as três fases aparecem simultaneamente. Desta forma, em um produto semi-condensado sempre se encontram moléculas de tamanhos distintos.

Em se tratando de adesivos para madeira, a reação de condensação deve ser interrompida no estágio resol, quando a resina se apresenta líquida e solúvel. Neste estágio, avalia-se a excelência do adesivo produzido através de algumas de suas propriedades, dentre as quais destacam-se a sua viscosidade, o teor de sólidos e o pH da solução elaborada.

A viscosidade indica o grau de fluidez do adesivo e este não deverá ser nem muito líquido nem muito denso. Viscosidade elevada prejudica sua capacidade de esparramento, umectação e adesão. Existem diversos sistemas para avaliar a viscosidade de uma resina produzida, os mais empregados são: Stomer, Brookfield, Gradner e Copo graduado.

O teor de sólidos representa o resíduo seco do adesivo, após um período de aquecimento no qual são evaporadas todas as substâncias voláteis. É consenso que, para um mesmo tipo de adesivo, aquele que apresenta maior teor de sólidos proporciona juntas mais resistentes e permite uma maior diluição no momento do uso.

O pH do adesivo indica o valor da acidez ou alcalinidade da solução produzida. Sua avaliação indica a compatibilidade adesiva entre as substâncias. Sabe-se que os produtos da mesma faixa de pH, geralmente, são compatíveis entre si e que substâncias de faixas diferentes de pH, geralmente, reagem entre si originando colagem de baixa resistência.

Os adesivos de fenol-formaldeído, quando utilizados em colagem de madeira, conferem às juntas coladas excelentes propriedades mecânicas que podem ser avaliadas por meio de testes que registram esta qualidade. Para a madeira colada, os principais ensaios efetuados são: resistência à tração, resistência à flexão e resistência à ação de água fria e quente.

Na utilização de adesivos é comum o emprego de substâncias que melhoram a sua capacidade aderente ou barateiam o seu custo de produção. São usadas, com estas finalidades, substâncias extensoras e cargas inertes ou fillers, respectivamente. As substâncias extensoras são, geralmente, responsáveis pelo aumento da capacidade aderente do adesivo. Entretanto, quando empregadas em excesso, tais substâncias

podem prejudicar algumas das características mecânicas do adesivo, bem como reduzir a sua resistência à umidade e ao ataque de fungos. Entre as substâncias extensoras destacam-se algumas proteínas presentes no sangue e algumas farináceas, como farinha de trigo, e determinados extratos vegetais como o tanino (NOCK e RICHTER, 1978).

Cargas ou fillers são substâncias inertes, geralmente sem poder adesivo, cuja função é baratear o custo do adesivo produzido e, eventualmente, melhorar algumas de suas propriedades. Quantidades de cargas, previamente determinadas, reduzem a absorção de água do adesivo pela madeira, neutralizam tensões formadas na linha da cola durante o processo de cura e esfriamento da madeira colada e aumentam a viscosidade do adesivo. Deve-se, porém, tomar certas precauções para que estas substâncias, quando adicionadas em excesso, geralmente valores superiores a 10% do peso do adesivo, não afetem sua qualidade. Destacam-se como cargas o caulim, a serragem da madeira, a farinha de cascas de determinados frutos (coco, nozes, etc.) e baquelite pulverizada.

MATERIAL E MÉTODOS

O alcatrão utilizado para a obtenção das frações fenólicas pode ser aquele produzido em retortas de laboratório ou em fornos de alvenaria. O alcatrão bruto será submetido a destilações simples.

DESTILAÇÃO DO ALCATRÃO INSOLÚVEL

Para efetuar as destilações simples do alcatrão vegetal, sugere-se o emprego de uma panela de pressão de 4,5 litros de capacidade, devidamente adaptada. A válvula de escape deve ser retirada e, em seu lugar, será colocado um pequeno tubo de alumínio, cujo interior será convenientemente torneado em forma de um cone, para receber um adaptador de juntas esmerilhadas, com orifício para a colocação de um termômetro de graduação máxima igual a 400 °C. O termômetro deve ser disposto de tal forma que seu bulbo de mercúrio fique localizado na saída dos gases para o condensador. Na outra junta do adaptador acopla-se um condensador de Liebig, refrigerado a água. O aquecimento do sistema poderá ser conduzido a gás.

O conjunto sugerido está esquematizado na Figura 2.

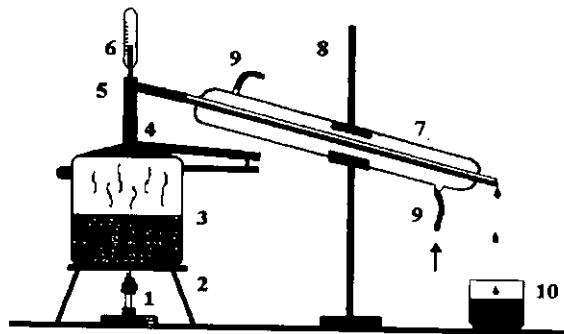


FIGURA 2 - Esquema do sistema utilizado para destilação do alcatrão vegetal, em que:

- | | |
|------------------------|----------------------------|
| 1. Bico de Bunsen | 6. Termômetro de 400 °C |
| 2. Tripé | 7. Condensador de Liebig |
| 3. Panela de pressão | 8. Suporte do Condensador |
| 4. Tubo de alumínio | 9. Entrada e saída de água |
| 5. Adaptador de juntas | 10. Recipiente de coleta. |

Pela tendência que o alcatrão tem ao borbulhamento e transbordamento quando levado à ação do fogo direto, recomenda-se não admitir uma carga superior a 1000 ml de alcatrão para cada destilação efetuada. Do alcatrão fracionado, obter-se-ão duas frações líquidas e um resíduo sólido (piche). A primeira fração deverá ser coletada até uma temperatura de 120 °C e a outra entre 120 °C e 250 °C. Para evitar o transbordamento do alcatrão vegetal, quando aquecido, seu fracionamento deve ser efetuado em duas etapas. Deve ser iniciado a fogo brando e dirigido deste modo até que o termômetro registre aproximadamente 120 °C. Nesta temperatura todo o ácido pirolenhoso residual presente no alcatrão e alguns óleos leves já foram destilados, não havendo mais, a partir daí, perigo de transbordamento. Desliga-se, então, o sistema por cerca de cinco minutos ao fim dos quais reinicia-se o processo, agora a fogo um pouco mais vigoroso para que os constituintes de ponto de ebulição mais elevado sejam carreados.

A fração coletada até a temperatura de 120 °C apresenta aspecto aquoso e turvação leitosa e, devido à ausência de quantidades significativas de constituintes fenólicos (CALVET, 1931), será descartada. Entre 120 °C e 250 °C recolhe-se a segunda fração, que apresenta aspecto oleoso e coloração amarelo-claro, que se acentua até o término da destilação. Por sua riqueza em compostos fenólicos será aproveitada (CALVET, 1931; WENZL, 1970). O destilado, condensado nesta faixa de temperatura, deverá ter, ao fim de cada destilação efetuada, seu pH avaliado. Após essa avaliação, deverá ser armazenado em vidros escuros, bem lacrados e guardados em lugar fresco de pouca luz, para evitar que os constituintes fenólicos se oxidem. As frações armazenadas serão, posteriormente, purificadas através de outra destilação simples. Ao final de cada destilação, deixa-se resfriar o sistema por aproximadamente 10 minutos e evacua-se o piche da retorta.

Sugere-se efetuar um número de destilações suficientes para obter 2000 ml de destilado.

DESTILAÇÃO DOS ÓLEOS ARMazenADOS

Os óleos leves e pesados coletados, após homogeneizados, terão seus pHs avaliados,

sendo então submetidos a uma nova destilação simples, para que sejam purificados.

Para fracionar estes produtos emprega-se o mesmo equipamento usado na destilação simples do alcatrão insolúvel, entretanto, deve-se lavar a retorta com uma solução de soda cáustica comercial, para se remover os resíduos de alcatrão. Como os óleos a serem destilados não apresentam facilidade de transbordamento, sob ação do fogo direto, pode-se destilar, de uma só vez, todo o líquido armazenado (2000 ml). As frações obtidas serão recolhidas nas mesmas faixas de temperatura empregadas na destilação do alcatrão e apresentam as mesmas características, só diferenciando o resíduo da retorta, agora, não mais o piche e sim uma fração oleosa de cor escura e relativamente viscosa.

A fração aproveitada é aquela representada pelos destilados condensados entre 120 °C e 250 °C. Esta fração terá seu pH avaliado e será armazenada nas mesmas condições observadas para as frações obtidas do alcatrão, para a posterior extração dos compostos fenólicos.

OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS FENÓLICOS OU CRESOTO BRUTO

Os óleos armazenados, após homogeneizados, terão seu pH medido e passarão por um tratamento com soluções diluídas de hidróxido de sódio 10%, ácido sulfúrico 10%, bicarbonato de sódio 10% e éter etílico. Sugere-se tratamento sobre alíquotas de 200 ml de destilado.

Inicialmente, deposita-se o destilado (200 ml) em um becker de 1000 ml posicionado sobre um agitador magnético com placa aquecedora. Liga-se, então, o sistema e regula-se o mesmo para fornecer uma rotação e temperatura suficientes para homogeneizar o destilado com a solução cáustica adicionada e mantendo-o ligeiramente aquecido até o fim do tratamento. Quando o destilado estiver levemente aquecido, adiciona-se a solução de NaOH 10% de forma lenta e contínua, deixando a mistura em agitação por trinta minutos. Nesta operação os constituintes fenólicos, presentes no destilado, passam à solução sódica e os hidrocarbonetos e outras substâncias não saponificadas sobem à superfície. A quantidade de soda necessária para efetuar o tratamento será previamente determinada.

Para tal, depositam-se 100 ml de destilado em uma proveta graduada, adicionando-se, lentamente, sob agitação, a solução de hidróxido de sódio, até que a fase sobrenadante se mantenha estável em seu volume. Terminada a neutralização, transfere-se o produto tratado para um funil de separação de 1000 ml e deixa-se o sistema em repouso por, aproximadamente, 30 minutos, ao fim dos quais distinguem-se duas fases, uma aquosa, de coloração avermelhada, constituída pelos fenatos e outra fase sobrenadante, formada pelos óleos não saponificados. A fase aquosa é recolhida e tratada com éter metílico (três lavagens) para eliminar substâncias neutras e outros contaminantes, presentes na solução. Após cada lavagem, deixa-se o produto em repouso por algum tempo em funil de separação, recolhendo-se a fração orgânica para nova operação de purificação. Na última lavagem recolhe-se a fase aquosa e trata-se a mesma, sob agitação, com uma solução diluída de ácido sulfúrico a 10%. O produto tratado será deixado em repouso, em funil de separação, distinguindo-se, passado algum tempo, duas fases: uma aquosa, constituída pelo sulfato de sódio e outra sobrenadante de aspecto oleosa e coloração avermelhada, representada pelos fenóis regenerados. Esta fração será recolhida e tratada com NaHCO_3 a 10% (três lavagens) para eliminação de ácidos carboxílicos sendo, em seguida, armazenada em vidros escuros, bem vedados e guardados em local fresco de pouca luz.

Concluída a operação, homogeneiza-se o produto obtido e avalia-se o seu pH. Usando a mesma retorta, isenta de impurezas, submete-se os fenóis brutos a uma destilação simples, aproveitando o líquido condensado entre 160 °C e 230 °C, para a produção dos adesivos fenólicos.

PRODUÇÃO DOS ADESIVOS FENÓLICOS

Os adesivos fenólicos serão formulados, substituindo-se 0%, 50% e 100% de fenol comercial por fenóis do alcatrão. Para efeito de cálculos estequiométricos, considerar-se -á este produto como sendo da mesma qualidade do fenol comercial.

Existem várias formulações e marchas para elaborar uma resina fenólica. No presente estudo seguir-se-á a metodologia citada por ULLMANN (1953), com modificações na quantidade de reagentes químicos e nos equipamentos utilizados. A quantidade de reagentes químicos empregada nas formulações à serem elaboradas estão especificadas no Quadro 1.

Para a preparação dos adesivos, os reagentes serão pesados e misturados, sob agitação, em balão volumétrico de 1000 ml. A reação de condensação será efetuada em evaporador rotatório a 90 °C, sob vácuo. Esta temperatura deverá ser atingida gradualmente, num período de 90 minutos após iniciado o processo. Nesta etapa as reações de condensação são exotérmicas, liberando calor e água. Deve-se ficar atento para que a temperatura não ultrapasse 90 °C. Passados os noventa minutos, deixa-se o condensado nesta temperatura por mais duas horas e meia. Decorrido este tempo, a solução é resfriada rapidamente, dando-se por encerrada a reação, obtendo-se um adesivo líquido do tipo resol. O tempo total da reação de condensação será de quatro horas. Logo após ser produzido, o adesivo deverá ter sua viscosidade (ASTM 1084. 63), teor de sólidos (ASTM 01579. 60 e 01582. 60) e pH avaliados, sendo depois armazenados em recipientes de vidro escuro, hermeticamente fechados e guardados em refrigerador à temperatura de 10 °C, até o momento da sua aplicação.

QUADRO 1 - Formulações à serem elaboradas com as respectivas massas de reagentes químicos.

Reagentes Químicos	Formulações (g)		
	1	2	3
Fenol Comercial	94,80	47,40	0,00
Fenol de Alcatrão	0,00	47,40	94,80
Formol (Solução 37%)	121,20	121,20	121,20
NaOH (Solução 50%)	35,00	35,00	35,00

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O adesivo produzido terá a sua qualidade avaliada, sendo para isto utilizado em colagem de madeira sólida, cujos corpos de prova serão submetidos aos testes de ruptura sob tração, seguindo-se especificações contidas na norma ASTM D 904-40. Os resultados obtidos deverão ser comparados com aqueles registrados na norma ASTM D 3110-72.

BIBLIOGRAFIA

- ABRACAVE - ANUÁRIO ESTATÍSTICO ABRACAVE. Belo Horizonte, MG, 1994.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Annual book of A. S. T. M. Standards, part 22. Philadelphia, A. S. T. M., 1974. 948 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Annual book of standards, Washington, 1994.
- BLASS, A. Processamento de polímeros. Florianópolis, UFSC, 1985. 254 p.
- BÜHRER, E. N. Química e tecnologia dos plásticos. 2ª ed. Curitiba, Universidade do Paraná. 1966. 128 p. (monografia).
- CALVET, E. Química general aplicada a la industria. Barcelona, Salvat Editores S. A., 1931.
- CHUM, H.; DIEBOLD, J.; SCAHILL, J.; THOMPSON, D.; BLACK, S.; SCHROEDER, H.; KREIBICH, R. E. Biomass pyrolysis oil feedstocks for phenolic adhesives. In: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Adhesives from renewable resources. ACS, Washington, p. 135- 151, 1989. (ACS symposium series).
- 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 Ph. D.)
- ERIKSSON, Ö.; GÖRING, D. A.; LINDGREN, B. O. Structural studies on the chemical bands between lignine and carbohydrates in spruce wood. Wood Sci. Technology, 14: 267-279. 1980.
- GILLESPIE, R. H. Durable wood adhesives from kraft lignin. In: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Adhesives from renewable resources. Washington, 1989. p. 110-125. (ACS symposium series).
- GINZEL, W.; PERAZA, C. Tecnologia de tableros de particula. Instituto florestal de Investigaciones y experiencias. Madrid, 1966. p. 59-82.
- GOLDSTEIN, I. S. Ed. Wood technology: chemical aspects. Washington, American Chemical Society, 1977. 372 p.
- GOLLOB, L.; KRAHMER, R. L.; WELLONS, J. D.; CHRISTIANSEN, A. W. Relationship between chemical characteristics of phenol-formaldehyde resins and adhesive performance. For. Prod. J., 35: 42-8, 1985.
- HERGERT, H. L. Condensed tannins in adhesives. In: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Adhesives from renewable resources. Washington, 1989. p. 155-171. (ACS symposium series).
- HOUWINK, R.; SALOMON, G. Adhesion and adhesives. 2ª ed. New York, Elsevier Publishing Company, 1965. 548 p.
- HSE, C. Y. e HONG, Q. Q. H. Effects of phenol-formaldehyde copolymer on gluebond performance of lignin-phenolic resin sustems. In: AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. Adhesives from renewable resources. Washington, 1989. p. 96-109. (ACS symposium series).
- MACIEL, A. S. Produção de adesivos a partir de derivados fenólicos do alcatrão vegetal. Viçosa, MG, UFV, Imprensa Universitária, 1989. 32 p. (Tese M. Sc.).
- NOCK, H. P. e RICHTER, H. G. Adesão e adesivos. In: Tópicos de tecnologia da madeira. Curitiba, Universidade Federal do Paraná, 1978. np.
- PIMENTA, A. S. Fracionamento e análise de alcatrão e creosoto de eucalipto por cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Viçosa, MG, UFV. Impr. Univ., 1991. 92 p. (Tese M. Sc.).
- PIMENTA, A. S. Obtenção de adesivos fenólicos por copolimerização de fenol com alcatrão ou creosoto de eucalipto. Viçosa, MG, UFV, Imprensa Universitária, 1995. 108 p. (Tese D. S.).
- SANTOS, C. G.; LARANJEIRA, A. D.; CARAZZA, F. Utilização de alcatrão vegetal na produção de resinas fenólicas. Rev. Química Nova, 11 (2) : 284-8. 1988.

- SIQUEIRA, A. B.; SCHARLÉ, E. A. Processos de recuperação de alcatrão vegetal em fornos de alvenaria. In: Produção e utilização de carvão vegetal, Belo Horizonte, CETEC, 1982 p. 181-7.
- SKEIST, I. Handbook of adhesives. New York, ed. Van Nostrand Reinhold, 1977. 921 p.
- ULLMANN, F. Enciclopédia de química Industrial. 2ª ed. Barcelona, Editorial Gustavo Celi S. A., 1953. 867 p.
- WENZL, H. F. J. The chemical technology of wood. New York, Academic Press, 1970. 692 p.
- YANTORNO, J. A. La industria de la destilacion de lena y sus derivados. Buenos Aires, Imp. Isely e Cia., 1933. 661 p.