

PRODUÇÃO DE ADESIVO A PARTIR DE DERIVADOS FENÓLICOS DO ALCATRÃO VEGETAL ^{1/}

Antonio da Silva Maciel ^{2/}
Benedito Rocha Vital ^{2/}
Osvaldo Ferreira Valente ^{2/}
José Gabriel de Lelles ^{2/}
João Sabino de Oliveira ^{3/}

1. INTRODUÇÃO

O Brasil consumiu cerca de nove milhões e 250 mil toneladas de carvão vegetal em 1988, conforme dados da ABRACAVE (1). Esse carvão foi utilizado como termorreductor, na siderurgia, e como fonte energética, para os mais variados fins (12). Paralelamente à produção de carvão, ocorre a formação de quantidade significativa de subprodutos, condensáveis e não-condensáveis. Dentre os condensáveis, destaca-se o alcatrão vegetal, líquido viscoso, de cor escura, que, por sua constituição química, quantidade produzida e facilidade de coleta, apresenta condições promissoras para substituir, total ou parcialmente, alguns derivados do petróleo (2). Apesar de ainda pouco produzido, o alcatrão tem grande potencialidade no Brasil. Basta que se considere o rendimento técnico de 100 kg de alcatrão por tonelada de carvão (11) para chegar ao total de 925 mil toneladas de alcatrão que poderiam ter sido obtidas em 1988.

Apesar desses números, ainda há limitações ao uso de alcatrão, pelo pouco conhecimento acumulado sobre sua composição química. Alguns trabalhos mostram, entretanto, que derivados fenólicos aparecem com destaque na constituição

^{1/} Parte do trabalho de tese do primeiro autor, para a obtenção do título de M.S. em Ciência Florestal.

Aceito para publicação em 1.º.09.1989.

^{2/} Departamento de Engenharia Florestal da UFV. 36570 Viçosa, MG.

^{3/} Departamento de Química da UFV. 36570 Viçosa, MG.

do produto, podendo atingir 50%, incluindo compostos de interesse comercial, como fenol, o, m e p-cresol, xilenol, guaiaacol, resorcinol e pirocatecol (8, 15).

A importância dos componentes fenólicos do alcatrão pode ser mais bem compreendida se se considerar que a produção brasileira de fenol, cerca de 110 mil toneladas, ainda é insuficiente para formar as 204 mil toneladas de resinas fenólicas consumidas anualmente no país (7, 10).

O grande consumo de resinas fenólicas e a possibilidade de obtenção de alcatrão vegetal com baixo custo (5, 14) e com aproveitamento da produção, já consolidada, de carvão vegetal mostram a conveniência e a oportunidade de dar continuidade aos estudos, tanto no aspecto de sua constituição química quanto no de isolamento e utilização prática dos compostos derivados.

Os objetivos específicos deste trabalho foram desenvolver um método de separação da fração fenólica do alcatrão e produzir adesivo de fenol-formaldeído testado na colagem de madeira.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizado alcatrão proveniente de recuperadores acoplados a fornos de alvenaria das empresas Acesita Energética S.A. e Companhia Agrícola e Florestal Santa Bárbara.

O alcatrão foi submetido a destilação simples, para separação de compostos fenólicos, utilizando uma panela de pressão doméstica, de quatro litros e meio, e um condensador de vidro Liebig, ligado ao orifício da válvula da panela. O aquecimento foi obtido com bico de Bunsen.

A marcha utilizada na destilação foi baseada em testes preliminares, que, por sua vez, levaram em consideração a constituição química e os pontos de ebulição dos compostos do alcatrão, encontrados na literatura.

A formulação dos adesivos de fenol-formaldeído foi baseada na substituição de 100, 75, 50 e 0% de fenol comercial por fenóis do alcatrão. Em cada carga de adesivo produzida foram consumidos 40 g de constituintes fenólicos e 64 g de formaldeído, correspondendo a uma relação molar de 1:1,85. Empregaram-se, ainda, 20 g de água destilada e, como catalisador, 26g de solução de hidróxido de sódio, a 50% P/P. O hidróxido de sódio foi adicionado em três etapas: um terço no início da reação, um terço 60 minutos depois de atingidos 60°C e o restante no final da reação. Os reagentes foram misturados, com ligeira agitação, até formarem uma solução homogênea, momento em que era feita a medição do pH.

A reação de condensação foi efetuada em sistema de refluxo e com agitação constante. O sistema foi parcialmente imerso em banho-maria e mantido à temperatura de 60°C durante 30 minutos. Decorrido esse tempo, aumentou-se gradualmente a temperatura, de modo que, passados mais 30 minutos, foi atingida a temperatura de ebulição da água. Nesse momento, acrescentou-se a segunda parcela do catalisador. A reação foi conduzida por mais 90 minutos, ao fim dos quais se adicionou a última parte do catalisador, dando por encerrada a reação. A solução foi, então, rapidamente esfriada, até 25°C.

A evolução da reação de condensação foi avaliada por meio da viscosidade do produto formado. Para isto, com intervalos regulares, introduzia-se um bastão de vidro no interior do balão, coletando-se cerca de 1g de massa, para análise visual.

Depois de produzidos, os adesivos tiveram sua viscosidade e seu teor de sólidos determinados, de acordo com as normas D 108A-63 e D 1582-62, respectivamente, da AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM (3). Posteriormente, foram colocados em frascos de vidro com tampa rosqueada e armazenados em geladeira, na temperatura de 10°C.

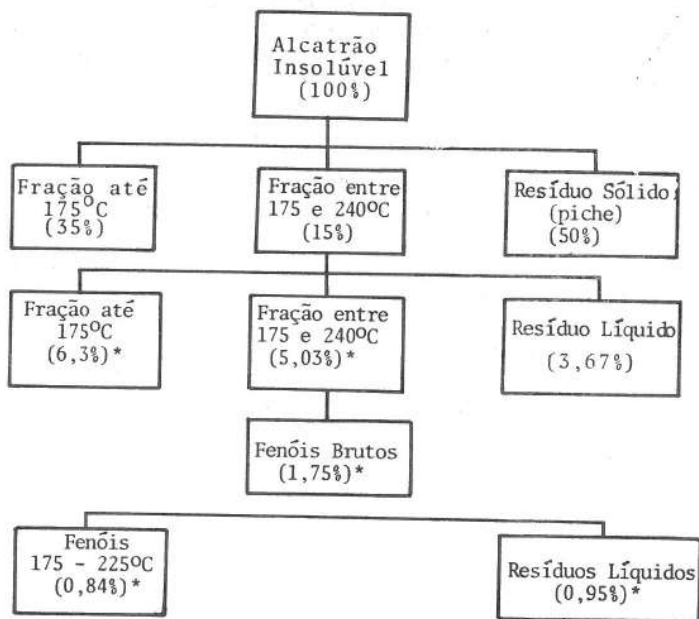


FIGURA 1 - Esquema simplificado do processo de destilação simples utilizado na obtenção dos derivados fenólicos do alcatrão vegetal.

* Rendimentos considerados, em relação ao alcatrão insolúvel.

O pH de cada formulação foi novamente determinado no momento da utilização dos adesivos.

Os adesivos foram testados na colagem de lâminas de mogno (*Swietenia macrophylla* King), de densidade básica igual a $0,47\text{g/cm}^3$, empregando-se 300g de adesivos por metro quadrado de face dupla, 20kgf/cm^2 de pressão, a 140°C , durante nove minutos.

As lâminas colocadas foram acondicionadas em ambiente com temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $65 \pm 2^\circ\text{C}$, até peso constante. Atingindo o equilíbrio, foram confeccionadas, de cada tratamento, 30 amostras, para teste de cisalhamento por tração, segundo a norma D 906-4 da ASTM (3).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Extração de Fenóis

Das várias marchas de destilação testadas, para isolamento dos componentes fenólicos do alcatrão, o melhor resultado foi o da seqüência mostrada na Figura 1.

Na primeira fase do processo, o líquido destilado tinha aspecto aquoso e turvação leitosa, até a faixa de $120\text{--}130^\circ\text{C}$. A partir daí, percebia-se, claramente, alteração no fluxo de condensado, passado o destilado de turvo para cristalino e evoluindo para coloração amarelo-clara, que se acentuava até o final da destilação.

Pela ausência de quantidades significativas de constituintes fenólicos, a fração até 175°C foi desprezada, assim como o resíduo, aproveitando-se apenas a da faixa de 175 a 240°C , que segundo a literatura, é rica em fenóis (4, 13, 16).

A fração entre 175 e 240°C foi redestilada, ainda conforme a marcha da Figura 1, e o redestilado foi tratado com solução de hidróxido de sódio, a 13%, para a produção de fenatos, que, posteriormente, foram tratados com ácido sulfúrico, a 30%, para a produção de fenóis brutos ou totais.

Depois de tratado todo o destilado e recolhidos os fenóis brutos, estes passaram por lavagens sucessivas com água destilada, para a eliminação do sulfato de sódio residual. Após a lavagem, a fração de fenóis foi novamente destilada, aproveitando-se o condensado obtido na faixa de 175 a 225°C na produção de adesivos.

Os valores percentuais determinados neste estudo, apresentados na Figura 1, equiparam-se aos resultados obtidos por YANTORNO (16), porém são inferiores aos de ELDER (8), SANTOS *et alii* (13) e WENZEL (15).

3.2. Produção de Características do Adesivo

A quantidade de reagentes empregada na elaboração dos adesivos, assim como as características estudadas, acha-se no Quadro 1.

De acordo com os valores apresentados no Quadro 1, percebe-se que o conteúdo de sólidos e a viscosidade dos adesivos não sofreram influência do tipo de fenol empregado, encontrando-se valores praticamente idênticos para as cinco formulações elaboradas.

Quanto ao pH dos adesivos, notou-se ligeiro acréscimo à medida que se aumentou o teor de fenóis de alcatrão, embora a quantidade de catalisador utilizada tenha sido a mesma para todos os adesivos. Pela complexidade das reações químicas ocorridas durante o processo de condensação, torna-se difícil determinar, com precisão, as causas dessa variação. Provavelmente, estariam relacionadas com a menor acidez dos compostos fenólicos de alcatrão, comparada à acidez do fenol comercial.

QUADRO 1 - Consumo de reagentes químicos e características dos adesivos fenólicos produzidos

Parâmetros	Formulações				
	1	2	3	4	5
Fenol comercial(g)	40	30	20	10	0
Fenol de alcatrão(g)	0	10	20	30	40
Fenol 37%(g)	64	64	64	64	64
NaOH 50% (g)	26	26	26	26	26
Água destilada(g)	20	20	20	20	20
pH da solução	10,80	11,04	11,10	11,32	12,50
pH do adesivo	10,60	11,00	11,08	11,15	12,13
Teor de sólidos(%)	63	62	65	64	68
Viscosidade(cP)	556	472	533	533	595

Com respeito à quantidade de reagentes químicos empregada, especificada no Quadro 1, trabalhos realizados em laboratório, por CHOW *et alii* (6) e GOLLOB *et alii* (9), indicam que as relações estequiométricas são coerentes com as comumente utilizadas.

3.3. Características das Juntas Coladas

Os valores médios de resistência ao cisalhamento das juntas coladas e as percentagens de falha na madeira estão no Quadro 2.

A comparação das médias de cisalhamento, pelo teste de Duncan, indicou que não houve diferença significativa, a 5% de probabilidade, entre as formulações com 0, 25, 50 e 100% de fenol de alcatrão. Não houve, também, diferenças significativas entre as formulações com 75 e 100% de fenol de alcatrão.

QUADRO 2 - Valores médios de resistência ao cisalhamento e falhas na madeira

Formulação(*)	Cisalhamento por tração (kgf/cm ²)	Falha na madeira(%)
0	39,43 A(**)	67,60 A(**)
25	42,50 A	61,40 A
50	39,81 A	57,07 A
75	31,22 B	31,93 B
100	36,22 AB	54,46 A

(*) Percentual de fenol derivado do alcatrão, em relação ao potencial de fenol comercial.

(**) Médias seguidas de, pelo menos, uma mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Duncan, a 5% de probabilidade.

Esses resultados indicam, de modo geral, que é possível produzir adesivos de fenol de alcatrão com características semelhantes às dos produzidos com fenol comercial.

No que concerne à percentagem de falhas na madeira, nota-se que, à exceção do adesivo produzido com 75% de fenol de alcatrão, não se observou diferença significativa entre as formulações.

Os resultados inferiores da formulação com 75% de fenol de alcatrão devem-se, possivelmente, a algum erro experimental, uma vez que não há explicação técnica aparente.

4. RESUMO

Com este trabalho, os objetivos foram desenvolver técnicas de extração de compostos fenólicos do alcatrão vegetal e analisar o seu aproveitamento na produção de resinas fenólicas.

Para isso, o alcatrão foi submetido a destilação simples, aproveitando-se o destilado obtido entre 175 e 240°C. O líquido condensado foi redistilado, recuperando-se, novamente, a fração obtida no intervalo de temperatura de 175 a 240°C. Essa fração foi tratada com soluções diluídas de soda cáustica e ácido sulfúrico, para separação dos fenóis brutos. Esses componentes foram lavados com água destilada e redistilados em temperaturas compreendidas entre 175 e 225°C, empregando-se o condensado na produção de adesivos. Foram formulados cinco tipos de adesivo, utilizando-se 100, 75, 50, 25 e 0% de componentes fenólicos de alcatrão, em substituição ao fenol comercial.

As resinas elaboradas foram empregadas na colagem de lâminas de mogno (*Swietenia macrophylla* King), avaliando-se a resistência das linhas de cola ao cisalhamento, por tração, e as percentagens de falhas na madeira. Concluiu-se que, independentemente da quantidade de fenol utilizada, os adesivos apresentaram características semelhantes entre si, mostrando ser viável a utilização do alcatrão vegetal na sua produção.

5. SUMMARY

(PRODUCTION OF ADHESIVES FROM PHENOLIC DERIVATIVES OF TAR OIL)

The objective of this work was to develop techniques for extraction of phenolic compounds from tar oil and its use in the manufacture of phenolic resins.

Tar oil was distilled and the condensed liquid obtained between 175 and 240°C was recovered. This liquid was redistilled and again the fraction between 175 and 240°C was recovered. The redistilled fraction was then treated with diluted solutions of sodium hydroxide and sulfuric acid to yield crude phenols.

After being washed the crude phenols were redistilled and the fraction between 175 and 225°C was saved.

This fraction was the one used for the production of adhesives. Five adhesive formulations using 100, 75, 50, 25 and 0% of tar oil phenolic compound were manufactured.

Phenolic adhesives were used to glue veneers made of mogno (*Swietenia macrophylla* King). Sheer strength and wood failure in the adhesive line were used for comparison between formulations. No significant difference was observed between formulations and it was concluded that phenolic compounds of tar oil have a good potential for the production of phenolic adhesives.

6. LITERATURA CITADA

1. ABRACAVE. Associação Brasileira de Carvão Vegetal. *Anuário Estatístico-89*. Belo Horizonte, 1987. 12 p.
2. ALBERTA ENERGY AND NATURAL RESOURCES. *Energy e chemicals from wood*. Alberta, Alberta Energy and Natural Resources, 55 p. (ENR Report n.º 90.)
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Annual Book of A.S.T.M. Standards*. Philadelphia, A.S.T.M., 1974. 948 p. (Part 22).
4. CALVET, E. *Química general aplicada a la industria*. Barcelona, Salvat Editores S.A., 1931. 827 p.
5. CASTRO, P.F. Obtenção do alcatrão vegetal em fornos de alvenaria. In: *Produção e utilização do carvão vegetal*. Belo Horizonte, CETEC, 1982. p. 189-196.
6. CHOW, S.; STEINER, P.R. & TROUGHTON, G.E. Thermal reactions of phenol-formaldehyde resins in relation to molar ratio and bond quality. *Wood Science*, 8(1): 343-348. 1975.
7. DAMASCENO, V. Gaúcho luta pelo fenol e PVC. *Química e Derivados*, n.º 256: 40-47. 1985.
8. ELDER, T.J.J. *The characterization and potencial utilization of the phenolic compounds found in a pyrolytic oil*. College Station, Texas A. e M. University 1987. 91 p. (Tese Ph.D.).
9. GOLLOB, L.; KRAHMER, R.L.; WELLONS, S.D. & CRISTIENSEN, A.W. Relationship between chemical characteristics of phenol-formaldehyde resins and adhesive performance. *Forest Products Journal*, 35(3): 32-42. 1985.
10. MANO, E.B.; LIMA L.C. & DIAS M.L. Termoplásticos, termorrígidos, borrachas e fibras. Situação do parque industrial brasileiro em 1984. *Rev. de Química Industrial*, n.º 263: 10-14, 1985.
11. MATOS, M.; ALMEIDA, M.R. & OLIVEIRA, L.T. Características dos produtos da carbonização da madeira. In: *Gaseificação de madeira e carvão vegetal*. Belo Horizonte, CETEC, 1981. p. 35-44.
12. MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. *Balanco energético nacional*. Brasília, Ministério das Minas e Energia, 1987. 156 p.
13. SANTOS, G.G.; LARANJEIRA, A.D. & CARAZZA, F. Utilização de alcatrão vegetal na produção de resinas fenólicas. *Rev. Química Nova*, 11(2): 284-288, 1988.
14. SIQUEIRA, A.B. & SHARLÉ, E.A. Processos de recuperação de alcatrão vegetal em fornos de alvenaria. In: *Produção e utilização de carvão vegetal*. Belo Horizonte, CETEC, 1982. p. 181-187.

15. WENZL, H.F.J. *The chemical technology of wood*. New York, Academic Press, 1970. 692 p.
16. YANTORNO, J.A. *La industria de la destilacion de lena y sus derivados*. Buenos Aires, Imp. Isely e Cia., 1933. 661 p.