



Utilização de colas naturais para placas de derivados de madeira – uma síntese

Bio-based adhesives for wood-based panels – a review

Solange Cardoso^a, Lina Nunes^{b,c*}, Paulina Faria^{a,d}

^a Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2829-516 Caparica, Portugal

^b LNEC, Departamento de Estruturas, Av. do Brasil, 101, 1700-066 Lisboa, Portugal

^c CE3C - Centre for Ecology, Evolution and Environmental Changes and ABG - Azorean Biodiversity Group, Departamento de Ciências Agrárias, Universidade dos Açores, 9700-042 Angra do Heroísmo, Portugal

^d CERis – Civil Engineering Research and Innovation for Sustainability, Instituto Superior Técnico, Univ. Lisboa, 1049-001 Lisboa, Portugal

Resumo

Nos últimos anos tem-se verificado um interesse crescente pela área das colas naturais, em particular na produção de placas de derivados de madeira para utilização no interior das construções. Estas colas parecem ser uma boa alternativa às colas sintéticas, derivadas do petróleo, pois, ao contribuírem para uma melhor qualidade do ar interior associada a uma menor incorporação de energia no produto final, apresentam vantagens interessantes em termos ambientais e de saúde. Nesse sentido fez-se uma revisão da bibliografia sobre a utilização laboratorial e mesmo semi-industrial de colas naturais em placas de derivados de madeira. São apresentados e discutidos alguns exemplos de materiais que estas colas aglutinam, bem como as suas características finais com vista a futuros desenvolvimentos experimentais de placas fabricadas a partir de resíduos agrícolas comuns.

© 2015 Sociedade Portuguesa de Materiais (SPM). Publicado por Elsevier España, S.L.U.. Todos os direitos reservados.

Palavras chave: cola natural; derivado de madeira; resíduo agrícola; ambiente interior.

Abstract

An increased interest for bio-based adhesives for wood-based panels for building purposes has been arising. This type of adhesives could be a good alternative for petroleum based synthetic adhesives as bio-based adhesives can contribute for healthier indoor environments and, simultaneously, present lower embodied energy. For the previous reasons a bibliographic review was conducted, on the use of bio-based adhesives for the production of wood-based building panels. Some examples of the adhesives, the type of applications and the characterization of the resulting products are presented and compared, bearing in mind contributing for a future increase of research in this area.

© 2015 Portuguese Society of Materials (SPM). Published by Elsevier España, S.L.U.. All rights reserved.

Keywords: bio-based adhesive; wood-based product; agro-waste; indoor environment.

1. Introdução

Considerando a importância crescente dos fatores de eco-eficiência e sustentabilidade na construção, a utilização em revestimentos e isolamentos de placas com base em resíduos e subprodutos é vista de uma forma muito positiva, nomeadamente por contribuir

para uma energia incorporada mais baixa [1]. Entenda-se energia incorporada como a energia consumida durante a extração, processamento e transporte das matérias-primas, na fabricação dos materiais e produtos de construção e utilizada nos vários processos durante a construção e até à demolição do edifício [2].

Ao longo dos últimos anos tem-se assim intensificado o interesse por colas ou produtos aglutinantes alternativos com base em materiais naturais, não prejudiciais ao meio ambiente [3].

* Corresponding author.

E-mail address: linanunes@lnec.pt (Lina Nunes)

O termo ‘natural’, muitas vezes utilizado para definir estas colas, refere-se somente aos materiais de origem natural, não resultantes de síntese ou processamento químico, que podem ser utilizados tal como surgem na natureza ou após sofrerem pequenas modificações, reproduzindo o comportamento e o desempenho das colas sintéticas. Assim, apenas um número limitado de materiais pode atualmente ser incluído no sentido mais estreito desta definição, destacando-se os taninos, a lenhina, as proteínas, os hidratos de carbono e os óleos vegetais [4].

Para a produção de derivados de madeira as colas naturais podem ser uma boa alternativa às produzidas a partir de recursos não-renováveis como as colas sintéticas com base em formaldeído [5]. São exemplos destas últimas, as colas de fenol-formaldeído (PF), ureiaformaldeído (UF) e melamina-ureia-formaldeído (MUF) [6,7]. Note-se que em 20 de dezembro de 2013, no âmbito do Regulamento (CE) n°1907/2006 do Parlamento Europeu e do Conselho de 18 de Dezembro de 2006 relativo ao registo, avaliação, autorização e restrição dos produtos químicos (REACH), foi decidido reclassificar o formaldeído na categoria 1B, presumindo-se que este tem um potencial cancerígeno para os seres humanos, com base em provas obtidas com animais. Segundo Packham [9], tanto a sua produção como o resultado da sua utilização estão associados, de algum modo, com a emissão de poluentes orgânicos. Assim, a sua emissão no meio ambiente e a exposição dos trabalhadores nas instalações de produção foi uma das principais preocupações de segurança [10,11]. Atualmente a Organização Mundial de Saúde recomenda que a exposição não deve exceder os 0,05 ppm de formaldeído [12] e na Europa a norma EN13986:2010 (Placas de derivados de madeira para utilização na construção. Características, atestação da conformidade e marcação) define limites de emissão para derivados de madeira. Neste âmbito, as colas naturais permitem uma redução considerável na emissão de formaldeído em relação às colas sintéticas. Atualmente, aspetos económicos podem ainda limitar a utilização de colas de origem natural; no entanto, considera-se que poderão, no futuro, vir a ser interessantes também deste ponto de vista face aos custos das colas sintéticas.

Com base na pesquisa bibliográfica efetuada, descrevem-se e caracterizam-se sumariamente as colas naturais com maior potencial de utilização pela indústria da madeira e afins. São também apresentadas características finais de placas de

derivados de madeira de revestimento que essas colas aglutinam.

2. Caracterização das colas naturais

2.1. Taninos

Os taninos são uma alternativa possível aos compostos fenólicos derivados do petróleo.

Estes compostos podem ser divididos em taninos hidrolisáveis e taninos condensados, podem ser obtidos a partir de recursos naturais e têm sido utilizados para a produção de colas para madeira pelo menos desde os anos 70 do último século [13-16,4]. Em particular os taninos condensados que constituem mais de 90% da produção mundial de taninos comerciais, cerca de 200 000 toneladas por ano, são química e economicamente bastante interessantes para a preparação de colas [4]. Vários investigadores [13-17] demonstraram que os taninos condensados podem ser utilizados com êxito como substitutos de fenol na produção de colas de fenol-formaldeído.

Os taninos condensados possuem uma ampla distribuição na natureza, concentrando-se particularmente na madeira e na casca de várias árvores, nomeadamente *Acacia dealbata* (extrato da casca de acácia mimosa), *Schinopsis spp.* (extrato da madeira de quebracho), *Tsuga spp.* (extrato da casca de cicuta), *Rhus spp.* (extrato de sumagre) e *Pinus sp.* (extrato da casca de várias espécies) [4]. Dessa forma poderão ser obtidos a partir de resíduos produzidos na indústria transformadora da madeira. Este tipo de taninos pode ainda ser encontrado na casca da uva, podendo, nesse caso, ser obtidos dos resíduos da indústria vinícola. A uva é uma das maiores culturas de frutas do mundo e o bagaço de uva é um dos resíduos gerados pelo processo de vinificação [18]. O bagaço da uva, que é constituído principalmente por peles, mas também por sementes e caules, representa aproximadamente 20% (w/w) das uvas colhidas depois de espremidas [19].

Atualmente, a maior parte do bagaço de uva não é comercializado. Apenas pequenas quantidades deste subproduto são valorizadas ou recicladas, através da recuperação dos compostos fenólicos, para utilização em medicamentos naturais, suplementos alimentares ou ingredientes alimentares nutri-funcionais [20-25]. Na maioria dos casos, o bagaço é usado para a alimentação de animais ou como composto para fertilizar o solo, sem qualquer pré-tratamento [26]. Contudo, estes resíduos sólidos ainda possuem elevados níveis de taninos condensados, devido à

baixa extração durante a vinificação, o que representa um inconveniente para a sua utilização como alimento e o que pode originar potenciais problemas de poluição quando utilizado no solo [26,27]. Por vezes, o bagaço de uva é ainda descartado em áreas abertas, podendo causar problemas ambientais [27]. Portanto, o bagaço de uva constitui uma fonte potencial muito abundante e relativamente barata para a produção de colas de taninos [18].

A extração industrial de taninos das cascas das árvores é normalmente um processo bastante simples, em que se usa água como solvente, na presença de uma base (carbonato de sódio) e de sulfito ou metabisulfito de sódio, a cerca de 80°C [16]. Contudo, existem algumas dificuldades na utilização dos extratos de taninos das cascas de *Pinus*, spp. em comparação, por exemplo, com taninos de acácia mimosa [28,29]. Tais dificuldades podem ser explicadas pelo baixo rendimento da extração, baixos valores de Stiasny (relação gravimétrica entre o precipitado e os sólidos totais), viscosidade excessiva e qualidade de extratos variável [30]. Note-se que as propriedades de colagem com colas derivadas de extratos de taninos parecem ser dependentes do seu conteúdo de poliflavonóides reativos com formaldeído, indicado pelos seus valores de Stiasny, que possuem um mínimo de 65% para a produção de uma cola de alta qualidade, dependendo dos métodos utilizados [30].

2.2. Lenhina

A lenhina é produzida por todas as plantas vasculares terrestres. A investigação sobre colas à base deste material remonta há mais de 100 anos com diversos exemplos [31].

Os tipos de lenhina disponíveis para uso industrial provêm maioritariamente de processos de produção de pasta de papel, denominado como licor negro, que pode conter entre 5 a 50% de lenhina, dependendo da fonte. A estrutura química da lenhina é muito complexa, uma vez que, ao contrário dos taninos, as moléculas individuais não se encontram fixas a qualquer estrutura particular, não existindo, por isso, nenhuma molécula genérica verdadeira de lenhina [31]. A natureza, a abundância e o baixo custo das diferentes fontes de lenhina têm contribuído para que este material seja muito atrativo para a preparação de colas [8]. Vários investigadores, tais como Abe, Feldman, Lewis e Lantzy, Nimz, Pecina e Kuchne, Roffael e Dix e Shiraishi [32-38], têm realizado estudos acerca do uso da lenhina na preparação de

colas para madeira, com bons resultados em laboratório. Contudo, devido à sua complexidade química é difícil a produção de cola para madeira utilizando unicamente este material. Em termos de desenvolvimento nesta área, tem sido feita investigação direcionada para a produção de colas para madeira a partir de lenhina com muito pouco sucesso prático em termos de implementação comercial [31].

À semelhança dos taninos, a lenhina possui um carácter fenólico, que torna possível a substituição de fenol por lenhina em colas de fenol-formaldeído. A substituição de lenhina é muitas vezes limitada a 20% de fenol, para garantir as propriedades adesivas da cola. Contudo, uma percentagem mais elevada pode ser alcançada se a sua reatividade for quimicamente reforçada [39]. Note-se que, comparativamente com os taninos, a lenhina tem uma baixa reatividade com o formaldeído, tal como referido por El Mansouri *et al.* [8]. Deste modo, por si só, estas colas não oferecem vantagens em termos de reatividade química, qualidade ou cor do produto quando comparadas com colas convencionais para compósitos de madeira [31].

2.3. Proteínas

Têm sido estudadas várias colas de proteína, podendo estas ser divididas em proteínas vegetais e proteínas animais.

O glúten é uma proteína vegetal obtida como subproduto durante o isolamento de amido a partir de farinha de trigo e pode ser caracterizada como um material proteico visco-elástico coeso [40,41]. Muitas pessoas são alérgicas a produtos de farinha que contêm glúten, pelo que este é extraído em grandes quantidades [42]. Em comparação com outras proteínas, o glúten de trigo é a fonte de proteína mais barata [40]. Assim, devido à aplicação limitada desta proteína na produção de alimentos, ao baixo custo e, também, por ser um polímero natural, o glúten possui um elevado potencial de aplicação em colas ecológicas para madeira [4]. Atualmente considera-se que a principal limitação das colas naturais à base de glúten é a baixa resistência à humidade [43]. Deste modo, para melhorar a resistência à água e também alargar as possibilidades de aplicação, podem ser utilizadas diferentes modificações, como, por exemplo, hidrólise ou desnaturação do glúten de trigo por adição de GdnHCl (hidrocloro de guanidina), tal como defendem vários investigadores [44-47]. Inicialmente foram preparadas e estudadas várias colas de glúten para placas de derivados de madeira

que deviam ser aplicadas em pó. No entanto, esta utilização era inadequada para a aplicação industrial em fábricas de placas de derivados de madeira, onde o equipamento só consegue aplicar colas líquidas. Assim, surgiram colas de glúten aplicáveis na forma líquida, sem qualquer necessidade de modificações dos sistemas de aplicação das fábricas de produção de aglomerados [42].

Segundo Jang *et al.* [48], a soja é abundante, renovável, barata e fácil de obter. Ao longo dos últimos anos têm sido desenvolvidos e aperfeiçoados várias colas à base de soja [49-53]. Uma das colas livres de formaldeído à base de soja mais utilizadas para a produção de placas de derivados de madeira para aplicação no interior é, desde 2004, constituída principalmente por farinha de soja e uma pequena quantidade de um agente de cura, nomeadamente poliamida amina epícloridrina (PAE) [50]. No entanto, o PAE é derivado de produtos petroquímicos, sendo o componente mais caro da cola [48].

Uma das colas de proteína animal tem como matéria-prima natural a caseína. Esta é o principal constituinte proteico do leite. Quando o leite azeda, separa-se em coalho e soro de leite. Por sua vez, o coalho, quando lavado e seco, forma a caseína que é comercializada [54]. Pode ser assim obtido como resíduo ou subproduto da indústria de laticínios. A utilização da caseína na colagem de madeira é relatada como sendo uma técnica muito antiga, que parece ter a sua origem na Suíça ou na Alemanha no século XIX [54].

2.4. Hidratos de carbono

Os hidratos de carbono têm sido amplamente investigados e estudados para aplicação como colas para placas de derivados de madeira.

O amido de milho, obtido a partir de recursos renováveis, é um dos polímeros naturais mais abundantes, para além de ser barato e ecológico. Este polímero é amplamente utilizado em inúmeras aplicações industriais, nomeadamente como constituinte de colas para madeira para aplicações no interior [55].

Por outro lado, a farinha de trigo é muito utilizada para fazer pão, pelo facto de formar uma massa viscoelástica quando se adiciona água. Este tipo de farinha consiste principalmente em amido de trigo. Os grânulos de amido são naturalmente insolúveis em água fria, mas, por aquecimento, a estrutura cristalina é interrompida, devido à rotura de ligações de hidrogénio entre as hélices de amido, e a água penetra nos grânulos [56]. Para além da indústria alimentar,

uma grande quantidade de amido é utilizada para a produção de papel e cartão [57,58]. Apenas uma pequena quantidade, cerca de 5%, é utilizada para a produção de materiais de construção, segundo Leible [59]; esta utilização pode resultar do uso de resíduos ou subprodutos (por exemplo obtidos a partir da limpeza de silos de cereais).

Tendo em conta as tendências atuais para uma minimização de materiais à base de petróleo, o furfural é uma opção atrativa para substituir o formaldeído na formulação de colas para madeira [60]. O furfural pode ser facilmente obtido a partir de resíduos agrícolas, tais como a cana-de-açúcar, o milho e o trigo. O potencial de rendimento do furfural como matéria-prima, expresso em termos de kg de furfural por toneladas métricas de biomassa seca, é de 220 para carolo de milho, 170 para bagaço de cana, 160 para talos de milho, 160 para cascas de girassol e 150 a 170 para madeiras de folhosas [61]. O processo comercial para a produção de furfural baseia-se na utilização de um reator contínuo, no qual a hemicelulose é tratada com ácido, com o intuito de a converter em xilose, que por sua vez é desidratada e convertida em furfural. Contudo, existem algumas desvantagens inerentes a este processo, tais como dificuldade na separação dos produtos da reação ou riscos de corrosão e produção de grandes quantidades de resíduos de neutralização [61]. Toda estas questões tornam o furano uma cola relativamente cara [4]. O furfural é considerado como um produto inofensivo à camada de ozono e menos tóxico que o formaldeído [60]. Apesar do furfural ser um derivado do tratamento ácido dos hidratos de carbono de material vegetal de resíduos, a cola de furano é considerada atualmente como uma cola puramente sintética [62], podendo ser, no entanto, comparável às colas naturais. Deste modo, as colas de furano podem ser consideradas uma boa alternativa às colas fenólicas, possibilitando ter um material com uma excelente resistência térmica e oxidativa, tal como as colas fenólicas proporcionam, mas com uma significativa redução das emissões de formaldeído [63].

2.5. Óleos vegetais

Atualmente existe uma considerável disponibilidade de óleos saturados e insaturados obtidos a partir de sementes e frutos de certas plantas. As fontes primárias destes óleos são o coco, o milho, a semente de algodão, a palma (*Opuntia cochenillifera*), a azeitona, o amendoim, a semente de linho, o cártamo

(*Carthamus tinctorius*), a soja, a semente de girassol e a semente de colza (*Brassica napus*) [31].

Segundo vários investigadores [64-67], os óleos vegetais têm demonstrado um grande potencial para a produção de diferentes tipos de colas poliméricas, mas nem todos os referidos anteriormente têm sido incluídos nessas pesquisas.

O óleo é obtido através da prensagem das sementes e posterior extração com vapor, água e/ou solventes, tais como o hexano. Note-se que o resíduo resultante da extração deste óleo é um componente nutritivo importante para o gado. Por outro lado, o óleo é predominantemente uma mistura de triglicéridos com uma pequena quantidade de ácido gordo livre, em que esta quantidade é ditada tanto pela planta como pelas condições de extração. Estes ácidos gordos podem ser obtidos a partir de uma variedade de fontes com algumas quantidades de ácido palmítico, oleico e linoleico, encontrados em todas as gorduras e óleos. O linoleico é o menos comum, o que o torna bastante caro, e pode ser encontrado numa concentração relativamente elevada no óleo de linhaça [31].

Exemplos de utilização para madeira incluem o óleo de linhaça epoxidado para criar uma resina que pode ser empregue como uma cola ou um material de revestimento superficial [68] e colas naturais à base de óleo de soja como substituto de resina de tipo poliéster em diversas aplicações [69]. Estas resinas podem ser vistas como potenciais substitutas de colas de fenol formaldeído e uretano, bem como de outros ligantes à base de petróleo em aglomerado de partículas, MDF, OSB, entre outras aplicações [31].

Tendo em contas as crescentes necessidades da indústria, o BioComposites Center e o DuPont UK desenvolveram uma cola para madeira à base de casca de caju (CNSL) modificada por ozonólise [31].

A partir das sementes da planta de rícino (*Ricinus communis*) é possível extrair o denominado óleo de rícino, muitas vezes também designado por óleo de mamona. É possível fazer reagir este óleo com um isocianato aromático, Diisocianato de metileno 4,4 – difenileno (MDI), que polimeriza a frio, produzindo uma cola de poliuretano termoendurecível [70]. Enquanto o MDI é de origem petroquímica, 50 a 75% da cola é proveniente da planta de óleo de rícino e, por isso, com origem vegetal [71]. A cola pode ser misturada e curada à temperatura ambiente. Considera-se que não é agressiva para os seres humanos nem para o ambiente e que tem uma boa resistência à radiação ultravioleta e à água, o que a torna particularmente atrativa para aplicações em ambientes húmidos, como instalações sanitárias e

cozinhas. Para além disso, considera-se que as placas fabricadas com esta cola possuem um impacto ambiental muito inferior às convencionais, produzidas com produtos aglutinantes mais correntes [71].

3. Aplicação das colas naturais

3.1. Aglomeração de partículas

Várias colas naturais podem ser utilizadas no fabrico de aglomerados de partículas. Seguem-se alguns exemplos.

Moubarik *et al.* [72] utilizaram a cola de amido de milho e taninos de acácia mimosa (*Acacia dealbata*) como aglutinante de aglomerado de partículas de pinheiro bravo (*Pinus pinaster*). As amostras foram preparadas e utilizou-se 10% (w/w de partículas secas) de cola. Prensou-se a quente com uma pressão de 2,5 MPa a 170°C, durante 7,5 minutos e, por fim, condicionou-se a 25°C e 65% de humidade relativa (HR) numa câmara climática durante uma semana (considerado o período de tempo mínimo para que se pudessem realizar ensaios às amostras de placa). Os mesmos investigadores realizaram diversos ensaios para determinar as seguintes características: resistência à tração perpendicular ao plano da placa (IB) (com base na norma NP EN 319:2002), flexão estática, com base no módulo de rotura (MOR) e no módulo de elasticidade (MOE) (determinados de acordo com a norma NP EN 310:2002), resistência ao arranque da camada superficial (com base na norma NP EN 311:2010) e emissão de formaldeído pelo método do exsiccador (de acordo com a norma ISO/CD 12460-4). Os resultados foram: IB = 0,45 ± 0,04 MPa, MOR = 17 ± 0,60 MPa, MOE = 2307 ± 74 MPa, resistência ao arranque = 1,57 ± 0,11 MPa e teor de formaldeído = 0,20 ± 0,08 mg / 100 g placa seca anidra. Com base nestes valores, Moubarik *et al.* [72] concluíram que estas placas possuem propriedades mecânicas comparáveis às obtidas com colas de UF comerciais e que satisfazem as exigências de placas para aplicações interiores (incluindo mobiliário) utilizadas em ambiente seco de acordo com a norma NP EN 312:2009.

Com o mesmo intuito, Ping *et al.* [18] utilizaram a cola de taninos de bagaço de uva para aglutinar partículas de faia e espruce europeu. No processo de fabrico das placas utilizou-se 10% (w/w de partículas secas) de cola e uma prensagem a cerca de 3,6 MPa de pressão máxima, a 195°C e durante 7,5 min. Foram realizados alguns ensaios, nomeadamente o ensaio de IB (também com base na norma NP EN 312:2009), de

análise termomecânica (TMA), incluindo MOE, e de emissão de formaldeído (de acordo com a norma EN 717-3:1996). Os respectivos resultados foram: IB = $0,45 \pm 0,06$ MPa, MOE (a 195°C) = 3322,9 MPa e teor de formaldeído = $2,01 \pm 0,19$ mg / 100 g placa seca anidra. Analisando estes valores, pode-se concluir que o valor de IB cumpre as especificações padrão internacionais relevantes para placas para aplicação no interior (IB > 0,35 MPa) e a emissão de formaldeído também se encontra abaixo dos requisitos exigidos [18].

Comparando as aplicações das colas de amido de milho e taninos de acácia mimosa e de taninos de bagaço de uva analisadas, utilizadas para a mesma finalidade (a produção de aglomerados de partículas), conclui-se que as colas de amido de milho e taninos de acácia mimosa e de taninos de bagaço de uva possuem sobretudo idêntico valor de IB, mas diferente emissão de formaldeído, sendo que esta segunda regista uma maior emissão (embora a avaliação não tenha seguido exatamente o mesmo procedimento). No entanto, esta cola, com base nos resíduos de bagaço de uva, possui um modo de preparação mais simples, uma vez que, após a extração dos taninos, apenas é necessário adicionar-lhe 5% de paraformaldeído em pó, em massa de extrato seco de taninos [18].

3.2. Colagem de folhas de madeira

As colas naturais podem também ser utilizadas na ligação de camadas de madeira.

Bertaud *et al.* [39] utilizaram a cola de taninos de acácia mimosa e lenhina para a aglutinação de camadas de faia e espruce europeu em aglomerado de partículas de duas camadas. Realizaram alguns ensaios a este tipo de placa, nomeadamente ensaios de TMA, incluindo MOE, de IB (com base na norma NP EN 314-1:2012) e de emissão de formaldeído (com base na norma EN 717-3:1996). Os resultados foram os seguintes: MOE = 3300 MPa, IB = 0,53 MPa e teor de formaldeído inferior a 0,1 mg / 100 g placa seca anidra. Chegaram assim à conclusão que a placa cumpre os requisitos quanto à ligação interna, impostos pela norma europeia EN 314-2:1993 para placas para utilização em ambientes secos (IB > 0,35 MPa). Consideraram ainda que a baixa emissão de formaldeído se deve à própria madeira, sendo que há uma diferença significativa quando se comparam estes valores com os das colas sintéticas (nomeadamente de UF e MUF).

Segundo Jang *et al.* [48], a cola de farinha de soja permite aglutinar as várias camadas integrantes de um contraplacado, constituídas por folhas de madeira de

álamo amarelo, plátano, espruce europeu e pinheiro. Utilizaram 80 g/m² de cola e seguiram o seguinte método de prensagem: a frio a cerca de 0,7 MPa de pressão e durante 5 minutos, repousa-se 5 minutos e, por último, a cerca de 1 MPa a 120°C, durante 6 minutos. Realizaram ensaios às amostras fabricadas, de que se destacam o ensaio de três ciclos de imersão em água e o de dois ciclos de água fervente, tendo concluído que a placa em causa possui uma boa resistência à água e ao corte a seco.

Comparando as aplicações das colas de taninos de acácia mimosa e lenhina e de farinha de soja analisadas, utilizadas para a mesma finalidade, conclui-se que, provavelmente, a cola mais eficiente é a de taninos de acácia mimosa e lenhina, apesar dos processos de extração dos taninos e da lenhina serem relativamente complexos, quando comparados com os das restantes matérias-primas.

D'Amico *et al.* [43] preencheram juntas de sobreposição de placas de faia com cola de glúten de trigo. Prepararam as amostras, utilizando 200 g/m² de cola para preencher as juntas e prensaram-nas com uma pressão de $0,6 \pm 0,1$ MPa, a 120°C e durante 20 minutos. Armazenaram as amostras a 20 ± 2 °C e 65 ± 5 % de HR durante um mês (considerado o período de tempo mínimo para que se pudessem realizar ensaios). Os mesmos investigadores realizaram alguns ensaios a estas amostras, nomeadamente o ensaio de resistência ao corte das juntas de sobreposição (com base na norma EN 204:2001), tendo obtido uma resistência entre 7,5 e 12 MPa. Com base nestes valores e na respetiva norma, concluíram que esta placa satisfaz as exigências relativas às classes de durabilidade D1 e D2 da norma, referentes a aplicações no interior.

De acordo com Madison [54], a cola de caseína permite aglutinar facilmente madeira e derivados. O preenchimento de juntas entre folhas de madeira é possível através da utilização de cerca de 317 g/m² de aglutinante. A prensagem das amostras é feita a cerca de 1,4 MPa de pressão, a aproximadamente 21°C (prensagem a frio) e durante cerca de 8 horas. Este investigador refere vários ensaios, tendo determinado a resistência ao corte, segundo o método definido na norma ASTM D 905-08:2013, e concluído que as juntas resistem a imersão ocasional, mas não a ciclos de secagem-humedecimento.

D'Amico *et al.* [56] utilizaram uma cola de farinha de trigo para aglutinar compósitos de madeira, nomeadamente de abeto, através do preenchimento de juntas sobrepostas de placas de madeira. Para a preparação das amostras utilizaram 200 g/m² de cola e

uma prensagem a quente, com uma pressão de $0,6 \pm 0,1$ MPa e uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, iniciando nos 30°C e terminando nos 105°C , temperatura que se manteve por 5 minutos e, por fim, mantendo 7 minutos a 60°C . Depois da prensagem, foi aplicada uma carga na amostra com o auxílio de pesos durante cerca de 4 h, de modo a evitar a deformação devido ao elevado teor de água da cola. As amostras finais foram armazenadas durante 14 dias a $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e a 65% de HR, até o teor de água atingir o equilíbrio. Estes investigadores apresentaram o resultado de diversos ensaios a este produto, incluindo a resistência ao corte por tração da linha de união das juntas (com base na norma EN 302-1:2013) e o ensaio mecânico para alcançar a rotura das juntas. Segundo estes, os resultados indicaram uma resistência ao corte de cerca de 6 MPa, o que demonstra uma excelente força de ligação adesiva para aplicações no interior. De acordo com Konnerth *et al.* [73], a resistência ao corte desta cola de farinha de trigo é semelhante à da caseína (também uma cola natural) e da melamina-ureia-formaldeído e da fenol-resorcinol-formaldeído (colas sintéticas), quando fabricadas nas mesmas condições. Ainda para a ligação de camadas, Cherchiari [74] estudou a aplicação da cola de óleo de rícino para aglutinar ripas de eucalipto maculata (*Corymbia maculata*), seringueira (*Hevea brasiliensis*) e cupressus (*Cupressus lusitanica*) para a realização de placas. Para tal, utilizou cerca de $250 \text{ g}/\text{m}^2$ de cola e prensou as amostras a cerca de 2 MPa de pressão, durante 48 horas e à temperatura ambiente. Após o fabrico, as amostras foram mantidas em condições controladas, a 22°C e 50% de HR, durante 10 dias, considerado o tempo de cura da cola. Este investigador ensaiou as ripas quanto à resistência ao corte, segundo a norma ASTM D 905- 08:2013, e concluiu que o comportamento da cola depende do tipo de madeira em que é aplicado, influenciando diretamente a resistência ao corte das ripas.

Comparando as aplicações das colas de glúten de trigo, de caseína, de farinha de trigo e de óleo de rícino analisadas, conclui-se que a de glúten de trigo possui uma resistência ao corte das juntas superior às restantes. Contudo, a cola de farinha de trigo possui o processo de fabrico mais simples; apenas é necessário misturar uma parte de farinha de trigo com duas partes de água e agitar durante cerca de 20 minutos.

4. Discussão e conclusões

Observa-se a partir da revisão, resumida na Tabela 1, que são várias e distintas as colas naturais investigadas e, em alguns casos, já utilizadas na

indústria, bem como são diferentes os materiais aglutinados estudados e as placas resultantes: aglutinação de partículas de madeira e colagem de juntas entre folhas de madeira.

Analisando os vários resultados obtidos nos ensaios às colas e aos materiais aglutinados observa-se que, sempre que indicado, todos os produtos finais satisfazem as exigências referentes a aplicações no interior, nomeadamente no que toca ao valor de IB e ao teor de formaldeído (valor do perfurador $< 8 \text{ mg} / 100 \text{ g}$ placa seca anidra).

Apesar da necessidade de conhecimentos e equipamentos específicos para a extração dos componentes em laboratório e para o fabrico da cola, as colas naturais constituídas por taninos apresentam vários resultados dos ensaios mecânicos e de emissão de formaldeído, ao contrário das restantes colas. Deste modo, será interessante aprofundar o estudo da aplicação das colas de glúten de trigo, de caseína, de farinha de trigo, de farinha de soja e de óleo de rícino, caracterizando exaustivamente as placas onde sejam aplicadas. Para além destas colas, será interessante aplicar na produção de placas novas, colas naturais incorporando componentes de baixo custo, abundantes, renováveis e facilmente disponíveis, caracterizando depois essas placas.

Com base na análise bibliográfica efetuada verifica-se que os produtos aglutinantes naturais estão em constante desenvolvimento e a sua aplicação definitivamente em expansão. Para além destas colas poderem aglutinar partículas resultantes de resíduos ou subprodutos de madeira e, provavelmente, vegetais em geral, os seus componentes podem também vir a ser obtidos a partir de resíduos ou subprodutos, nomeadamente da indústria alimentar, por exemplo resíduos dos silos de cereais (caso das farinhas), da indústria dos laticínios (caso da caseína) e da indústria alimentar em geral (caso também do glúten), da indústria de papel e celulose (caso da lenhina) e da agricultura (caso do bagaço de uva e do carolo de milho).

O interesse industrial nestes produtos é cada vez maior, tendo sempre em conta a sua aceitação em termos ambientais, contributo para a sustentabilidade da construção bem como a sua viabilidade técnica e económica. São particularmente interessantes para aplicação na produção de placas com base em resíduos ou subprodutos vegetais, como é o caso dos derivados de madeira para aplicação em revestimentos e/ou camadas de isolamento térmico ou acústico. No entanto, devido à existência de alguns inconvenientes destas colas, como por exemplo a baixa resistência à

água/humidade, a baixa adesão, a elevada rigidez e a suscetibilidade de ataque por fungos e insetos, e também face à dificuldade ainda existente em conseguir encontrar este tipo de colas naturais no

mercado, e a preços competitivos, é notória a necessidade de investigação e desenvolvimento industrial nesta área. Considera-se que este artigo pode então contribuir para motivar o trabalho na área.

Tabela 1. Resumo de algumas características das colas e dos produtos aglutinados referidos na Bibliografia.

Cola	Caracterização da cola		Aglutinação do material	
	Componentes complementares	Características	Aplicação	Características
Taninos de acácia-mimososa e lenhina [39]	Hidróxido de sódio e hexamina	Tempo de gelificação = 11 min e 40 s; cola possui 94% (massa seca) de material natural	Colagem de folhas de madeira	IB = 0,53 MPa, MOE = 3300 MPa e teor de formaldeído < 0,1 mg / 100 g placa seca anidra
Amido de milho e taninos de acácia-mimososa [71]	Hexamina e hidróxido de sódio	Excelente estabilidade estrutural, carácter elástico e comportamento reológico de um gel	Aglomeração de partículas	IB = 0,45 ± 0,04 MPa, MOR = 17 ± 0,60 MPa, MOE = 2307 ± 74 MPa, resistência ao arranque = 1,57 ± 0,11 MPa e teor de formaldeído = 0,20 ± 0,08 mg / 100 g placa seca anidra
Taninos do bagaço da uva [18]	Paraformaldeído	Tempo de gelificação = 100 s (pH 7); cola possui 95% (massa seca) de material natural	Aglomeração de partículas	IB = 0,45 ± 0,06 MPa, MOE (a 195°C) = 3322,9 MPa e teor de formaldeído = 2,01 ± 0,19 mg / 100 g placa seca anidra
Glúten de trigo [43]	Hidróxido de sódio e ácido clorídrico	Viscosidade = 19,0 ± 2,8 mPa.s, boa resistência à humidade; baixo custo do glúten de trigo; teor de sólidos baixo (10% w/w)	Colagem de folhas de madeira	Resistência ao corte das juntas = 7,5 a 12 MPa
Caseína [54]	Cal hidratada e hidróxido de sódio	Boa resistência à água e ao bolor, vida útil aceitável e descolora algumas madeiras; baixo custo da caseína	Colagem de folhas de madeira	Juntas resistem a imersão ocasional, mas não a ciclos de secagem-humedecimento
Farinha de trigo [56]	–	Propriedades aglutinantes fortemente afetadas pelo tempo de cura	Colagem de folhas de madeira	Resistência ao corte = 6 MPa
Farinha de soja [48]	Epicloridrina, hidróxido de amónio e hidróxido de sódio	Propriedades dependentes da qualidade do agente de cura; baixo custo da soja	Colagem de folhas de madeira	Boa resistência à água e ao corte a seco
Óleo de ricino [74]	MDI	Tempo de gelificação = 3 min; síntese depende da qualidade do óleo; elevado custo do MDI	Colagem de folhas de madeira	–

MDI - diisocianato de difenilmetano; IB – resistência à tração perpendicular ao plano da placa; MOE - módulo de elasticidade; MOR - módulo de rotura

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado no âmbito da Ação COST FP1303 (Performance of bio-based building materials).

Referências

- [1] S. P. Raut, R. V. Ralegaonkar, S. A. Mandavgane, Construction and Building Materials, 25 (2011) 4037.
- [2] G. Ding, PhD thesis, University of Technology, Sydney, 2004.
- [3] G. Amaral-Labat, A. Pizzi, A. Gonçalves, A. Celzard, S. Rigolet, G. Rocha, J. Appl. Polym. Sci. 108 (2008) 624.
- [4] A. Pizzi, J. Adhes. Sci. Technol. 20 (2006) 829.
- [5] V. Hemmila, J. Trischler, D. Sandberg, Pro Ligno, 9 (2013) 118.
- [6] K. Li, X. Geng, J. Simonsen, J. Karchesy, Int. J. Adhes. Adhes. 24 (2004) 327.
- [7] N. J. A. Costa, Tese de Doutoramento, FEUP, Porto, 2013.
- [8] N. E. El Mansouri, A. Pizzi, J. Salvado, Holz Als Roh- und Werkstoff, 65 (2007) 65.
- [9] D. E. Packham, Int. J. Adhes. Adhes. 29 (2009) 248.
- [10] I. H. Keith, W. I. Telliard, Environ. Sci. Technol. 13 (1979) 416.
- [11] G. E. Myers, In: Wood adhesives in 1985: status and needs, Forest Products Research Society, Madison, WI, 1986, pp. 77–80.
- [12] National Cancer Institute, Fact Sheet, Bethesda, MD, 6 p (2004).
- [13] G. Tondi, A. Pizzi, Ind. Crops. Prod. 29 (2009) 356.

- [14] H. Lei, A. Pizzi, G. B. Du, *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2008) 203.
- [15] F. Pichelin, M. Nakatani, A. Pizzi, S. Wieland, A. Despres, S. Rigolet, *Forest Prod. J.* 56 (2006) 31.
- [16] A. Pizzi, *Handbook of Adhesive Technology*, 2nd ed. (revised and expanded), 2003, pp. 573–587.
- [17] A. Pizzi, M.N. Belgacem and A. Gandini (Eds.), Elsevier, Oxford, UK, 2008.
- [18] L. Ping, A. Pizzi, Z. Guo, N. Brosse, *Ind. Crops Prod.* 40 (2012) 13.
- [19] G. Laufenberg, B. Kunz, M. Nystoem, *Bioresour. Technol.* 87 (2003) 167.
- [20] M. S. Guerrero, J. S. Torres, M. J. Nunez, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 1311.
- [21] G. Ruberto, A. Renda, C. Daquino, V. Amico, C. Spatafora, C. Tringali, N. De Tommasi, *Food Chem.*, 100 (2007) 203.
- [22] G. Spigno, D. M. De Faveri, *J. Food Eng.* 78 (2007) 793.
- [23] J. K. Monrad, L. R. Howard, J. W. King, K. Srinivas, A. Mauromoustakos, *J. Agric. Food Chem.* 58 (2010) 4014.
- [24] M. Pinelo, M. Rubilar Jerez, J. Sineiro, M. J. Nunez, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 2111.
- [25] T. Vatai, M. Skerget, Z. Knez, *J. Food Eng.* 90 (2009) 246.
- [26] L. Ping, A. Pizzi, Z. Guo, N. Brosse, *Ind. Crops Prod.* 34 (2011) 907.
- [27] R. R. Northup, R. A. Dahlgren, J. G. McColl, *Biogeochem.* 42 (1998) 189.
- [28] F. C. Jorge, J. Pedrosa, M. H. Gil, D. M. Fradinho, M. A. Irle., *Ind. Crops Prod.* 16 (2002) 23.
- [29] F. C. Jorge, C. P. Neto, M. A. Irle, M. H. Gil, J. P. de Jesus, *Holz als Roh-und Werkstoff*, 60 (2002) 303.
- [30] Y. Yazaki, P. Collins, *Holz Roh Werkst.* 52 (1994) 307.
- [31] M. Dunky, T. Pizzi, M. Van Leemput (Eds.), *State-of-the-art report*, Volume 1, 1st Edition. European Commission, Brussels, 2002.
- [32] I. Abe, *Mokuzai Kyogo* 42 (1987) 151.
- [33] D. Feldman, In: Hu TQ (Ed.), *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin*, Kluwer Academics/Plenum Publishers, New York, 2002.
- [34] N. G. Lewis, T. R. Lantzy, *ACS Sym. Ser.* 397 (1989) 13.
- [35] H. Nimz, In: Pizzi A (Eds.) *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*, Vol. 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1983.
- [36] H. Pecina, G. Kuchne, *Annals of Warsaw Agricultural University. For Wood Technol* 46 (1995) 93.
- [37] E. Roffael, B. Dix, *Holz Roh-Werkst.* 49 (1991) 199.
- [38] N. Shiraishi, *ACS Sym. Ser.* 397 (1989) 488.
- [39] F. Bertaud, S. Tapin-Lingua, A. Pizzi, P. Navarrete, M. Petit-Conil, *Cellul. Chem. Technol.* 46 (2012) 449.
- [40] L. Day, I. L. Batey, C. W. Wrigley, M. A. Augustin, *Trends Food Sci. Technol.* 17 (2006) 82.
- [41] H. Wieser, *Food Microbiol.* 24 (2007) 115.
- [42] H. Lei, A. Pizzi, P. Navarrete, S. Rigolet, A. Redl, A. Wagner, *J. Adhes. Sci. Technol.* 24 (2010) 1583.
- [43] S. D'Amico, U. Müller, E. Berghofer, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 2429.
- [44] P. Nordqvist, F. Khabbaz, E. Malmstrom, *Int. J. Adhes. Adhes.* 30 (2010) 72.
- [45] S. Khosravi, F. Khabbaz, P. Nordqvist, M. Johansson, *Ind. Crops Prod.* 32 (2010) 275.
- [46] Z. Zhong, X. S. Sun, X. Fang, J. A. Ratto, *Int. J. Adhes. Adhes.* 22 (2002) 267.
- [47] W. Huang, X. Sun, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 77 (2000) 101.
- [48] Y. Jang, J. Huang, K. Li, *Int. J. Adhes. Adhes.* 31(2011) 754.
- [49] J. Huang, K. Li, *J Am Oil Chem. Soc.* 85(2008) 63.
- [50] K. Li, S. Peshkova, X. Geng, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 81 (2004) 487.
- [51] Y. Liu, K. Li, *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 739.
- [52] Y. Liu, K. Li, *Macromol. Rapid Commun.* 25 (2004) 1835.
- [53] Y. Liu, K. Li, *Int. J. Adhes Adhes.* 27 (2006) 59.
- [54] W. Madison, U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1967.
- [55] S. H. Imam, L. Mao, L. Chen, R. V. Greene, *Starch/Stärke* 51 (1999) 225.
- [56] S. d'Amico, M. Hrabalova, U. Muller, E. Berghofer, *Ind. Crops Prod.* 31 (2010) 255.
- [57] R. J. Ashley, M. A. Cochran, K. W. Allen, *Int. J. Adhes. Adhes.* 15 (1995) 101.
- [58] G. Entwistle, S. Bachelor, E. Booth, K. Walker, *Ind. Crop. Prod.* 7 (1998) 175.
- [59] L. Leible, *Starch-Starke* 48 (1996) 121.
- [60] G. Rivero, L. Fasce, S. Ceré, L. Manfredi, *Prog. Org. Coat.* 77 (2014) 247.
- [61] A. S. Mammam, J.-M. Lee, Y.-C. Kim, I. T. Hwang, N.-J. Park, Y. K. Hwant, J.-S. Chang, J.-S. Hwang, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* 2 (2008) 438.
- [62] M. N. Belgacem, A. Gandini, in: *Handbook of Adhesive Technology*, 2nd edn, A. Pizzi and K. L. Mittal (Eds), Marcel Dekker, New York, 2003, pp. 615–634.
- [63] G. Rivero, V. Pettarin, A. Vázquez, L. B. Manfredi, *Thermochim. Acta* 516 (2011) 79.
- [64] C. G. Mothé, C. R. Araújo, *Thermochim. Acta*, 357-358 (2000) 321.
- [65] S. S. Mahapatra, N. Karak, *Prog. Org. Coat.* 51 (2004) 103.
- [66] A. S. Trevino, D. L. Trumbo, *Prog. Org. Coat.* 44 (2002) 49.
- [67] H. Q. Xie, J. S. Guo, *Eur. Polym. J.* 38 (2002) 2271.
- [68] R. Müller, U. Shonfeld, Company literature, Preform Raumgliederungssysteme GmbH, Esbacher Weg 15, D-91555 Feuchtwangen, Germany, 2002.
- [69] L.M. Bonnaille, R.P. Wood, *J. Appl. Polym. Sci.* 105 (2007) 1042.
- [70] MdA Azambuja, A. A. Dias, *Mater. Res.* 9 (2006) 287.
- [71] A. Wechsler, M. Zaharia, A. Crosky, H. Jones, M. Ramirez, A. Ballerini, M. Nunez, V. Sahajwalla, *Mater. Des.* 50 (2013) 117.
- [72] A. Moubarik, A. Allal, A. Pizzi, F. Charrier, B. Charrier, *Maderas: Cienc. Tecnol.* 12 (2010) 189.
- [73] J. Konnerth, W. Gindl, M. Harm, U. Muller, *Holz Roh Werkst.* 64 (2006) 269.
- [74] A. Cherchiari, *Dissertação de Mestrado*, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.