

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação Engenharia em Minas, Metalurgia e de Materiais  
PPGE3M

**DESENVOLVIMENTO DE ADESIVO “VERDE” A PARTIR DE BREU  
BRANCO (*Protium Heptaphyllum*) COM POTENCIAL PARA  
UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS**

Marcos Danilo Costa de Almeida

Porto Alegre  
2021

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação Engenharia em Minas, Metalurgia e de Materiais  
PPGE3M

**DESENVOLVIMENTO DE ADESIVO “VERDE” A PARTIR DE BREU  
BRANCO (*Protium Heptaphyllum*) COM POTENCIAL PARA  
UTILIZAÇÃO EM COMPÓSITOS**

Marcos Danilo Costa de Almeida

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Porto Alegre  
2021

Esta tese foi julgada adequada visando o Título de Doutor em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelos Orientadores e pela Banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais.

**Orientadora: Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana**

**Banca Examinadora:**

---

Dr. – André Luis Catto

Universidade do Vale do Taquari - UNIVATES

---

Dra. – Andrea Bercini Martins

Instituto Senai de Inovação e Engenharia de Polímeros - SENAI

---

Dr. – Felipe Fernando da Costa Tavares

Universidade do Estado do Amapá - UEAP

## AGRADECIMENTOS

À Deus por abençoar-me durante a realização deste trabalho possibilitando que fosse possível encontrar soluções para vencer as adversidades que surgiram.

À professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana pela orientação durante a realização deste trabalho, confiança e apoio.

Ao meu amigo e engenheiro químico Me. João Pessoa, grande incentivador da produção deste trabalho, possibilitou através de seu auxílio e ideias que grande parte das dificuldades apresentadas durante a elaboração do adesivo fosse vencida.

Ao meu amigo, prof. Dr. Felipe Fernando, pelo auxílio na interpretação de resultados e todo o apoio durante a realização deste trabalho.

À bolsista Ludmila Araújo pelo auxílio nas etapas de processamento e formulações de adesivo, pelas conversas descontraídas e pelo café.

Aos colegas da sala 117 por me auxiliarem na interpretação de resultados, pelas conversas e pelo apoio.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul por possibilitar a minha formação e possibilitar a realização do trabalho.

À Central Analítica do Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear da UFRGS pela realização dos ensaios de RMN do trabalho.

À Universidade do Estado do Amapá por permitir a realização do trabalho e por permitir minha qualificação profissional.

À Polícia Técnica Científica do Amapá – POLITEC, principalmente, ao perito Ciro por auxiliar nas análises de caracterização.

À empresa Miracema NUODEX e seu representante de vendas em Porto Alegre, Sr. Francisco, por conceder as amostras de catalisador utilizadas neste trabalho.

À todos que, de alguma forma, auxiliaram na elaboração deste trabalho.

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>14</b> |
| <b>2. OBJETIVOS</b> .....  | <b>16</b> |
| 2.1 OBJETIVO GERAL .....   | 16        |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....  | 16        |
| <b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....  | <b>17</b> |
| 3.1 ADESIVOS .....   | 17        |
| <b>3.1.1 Adesivos “verdes”</b> .....   | <b>18</b> |
| <b>3.1.2 Avaliação de esforços mecânicos na adesão</b> .....   | <b>19</b> |
| <b>3.1.3 Mecanismo de Fratura de Adesivos</b> .....  | <b>21</b> |
| <b>3.1.4 Teoria de Adesão</b> .....  | <b>22</b> |
| 3.1.4.1 Teoria Mecânica de Aderência .....   | 23        |
| 3.1.4.2 Teoria Eletrostática.....  | 24        |
| 3.1.4.3 Teoria de Adsorção .....   | 25        |
| 3.1.4.4 Teoria de Adesão por Difusão.....  | 26        |
| 3.1.4.5 Teoria das camadas limites e interfases. ....  | 27        |
| 3.2 RESINAS NATURAIS.....  | 27        |
| <b>3.2.1 Resina de <i>Protium heptaphyllum</i></b> .....   | <b>29</b> |
| 3.3 ÓLEOS VEGETAIS .....   | 33        |
| <b>3.3.1 Óleos secantes e o Processo de Reticulação (<i>Crosslinking</i>)</b> .....  | <b>35</b> |
| <b>4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....  | <b>37</b> |
| 4.1 MATERIAIS .....  | 37        |
| 4.2 MÉTODOS .....  | 37        |
| <b>4.2.2 Identificação dos constituintes da Resina de <i>Protium heptaphyllum</i> por RMN <sup>13</sup>C e RMN <sup>1</sup>H</b> ..... | <b>40</b> |
| <b>4.2.3 Formulação do Adesivo</b> .....   | <b>41</b> |
| 4.2.3.1 Etapa I – Escolha do Catalisador .....   | 41        |
| 4.2.3.2 Etapa II – Escolha da Melhor Formulação.....   | 43        |
| <b>4.2.4 Caracterização dos Materiais Precursores e o Bioadesivo</b> .....   | <b>44</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.2.4.1 Análise Termogravimétrica.....   | 45        |
| 4.2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC .....  | 45        |
| 4.2.4.3 Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR.....  | 45        |
| <b>4.2.5 Absorção de Água.....</b>   | <b>46</b> |
| <b>4.2.6 Avaliação da Adesão em Diferentes Substratos .....</b>  | <b>46</b> |
| <b>4.2.7 Avaliação da Adesão à Úmido .....</b>   | <b>48</b> |
| <b>4.2.8 Análise de fratura por micrografia óptica .....</b>   | <b>49</b> |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>   | <b>50</b> |
| 5.1 IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES DA RESINA DE <i>PROTIUM</i><br><i>HEPTAPHYLLUM</i> POR RMN <sup>13</sup> C E RMN <sup>1</sup> H..... | 50        |
| 5.2 FORMULAÇÃO DO ADESIVO.....   | 52        |
| <b>5.2.1 Primeira Etapa .....</b>  | <b>52</b> |
| <b>5.2.2 Segunda Etapa .....</b>   | <b>53</b> |
| 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES E O<br>BIOADESIVO .....   | 56        |
| 5.4 ABSORÇÃO DE ÁGUA DO ADESIVO.....   | 65        |
| 5.5 AVALIAÇÃO DA ADESÃO DO ADESIVO EM DIVERSOS SUBSTRATOS.....   | 67        |
| <b>6. CONCLUSÃO .....</b>  | <b>73</b> |
| <b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>   | <b>75</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>  | <b>76</b> |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Juntas do tipo “single-lap” e “double-lap” .....  | 19 |
| Figura 2. Principais tensões apresentadas em juntas do tipo <i>single-lap</i> .....   | 20 |
| Figura 3. Exemplos de falhas coesivas e adesivas .....  | 22 |
| Figura 4. Mecanismo de adesão – teoria mecânica.....  | 23 |
| Figura 5. Mecanismo de Adesão – Teoria eletrostática. ....  | 24 |
| Figura 6. Conformação típica da promoção de adesão do silano .....  | 26 |
| Figura 7. Estrutura formadora de terpenos .....   | 28 |
| Figura 8. Árvore de breu-branco com secreção de resina. ....  | 30 |
| Figura 9. Principais componentes presentes na família <i>Burseraceae</i> .....  | 30 |
| Figura 10. Principais triterpenos da Resina de <i>Protium heptaphyllum</i> . ....   | 31 |
| Figura 11. Estrutura do triglicerídeo .....   | 33 |
| Figura 12. Principais estratégias para a produção de polímeros a partir de óleos vegetais.....  | 34 |
| Figura 13. Esquema da reação de oxidação da insaturação e reticulação do óleo de linhaça .....  | 36 |
| Figura 14. Fluxograma do procedimento experimental adotado no trabalho ...  | 38 |
| Figura 15. Resina de <i>Protium heptaphyllum</i> (a) antes e (b) após purificação. .  | 40 |
| Figura 16. Corpos de Prova em substratos de madeira – (a) as especificações da ASTM D906 e (b) detalhe dos corpos de prova produzidos no trabalho ..... | 42 |
| Figura 17. Corpos de Prova em substratos de aço – (a) as especificações da ASTM D 1002 e (b) detalhe dos corpos de prova produzidos no trabalho .....   | 47 |
| Figura 18. Corpos de prova substratos de madeira (a) e aço-carbono (b) submersos em água.....   | 48 |
| Figura 19. Espectro de RMN <sup>1</sup> H para a resina de <i>Protium heptaphyllum</i> .....  | 50 |
| Figura 20. Espectro de RMN <sup>13</sup> C para a resina de <i>Protium heptaphyllum</i> .....   | 51 |
| Figura 21. Resultados de Ensaio de Adesão – 1º Etapa.....   | 52 |
| Figura 22. Tensão de cisalhamento das formulações do planejamento 3 <sup>2</sup> . ....   | 54 |
| Figura 23. Curvas de TGA (a) e DTG (b), dos materiais precursores e bioadesivo. ....  | 56 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 24. Curvas de DSC para as amostras de resina de <i>Protium heptaphyllum</i> , óleo de linhaça e bioadesivo. ....   | 58 |
| Figura 25. Curvas de DSC curves para amostras de bioadesivo em 0, 24 e 48 horas de cura. ....   | 60 |
| Figura 26. Espectro de FTIR para os materiais precursores e bioadesivo. ....  | 61 |
| Figura 27. Mecanismo de reticulação do óleo de linhaça na presença de catalisadores de cobalto. ....  | 62 |
| Figura 28. Mecanismo de reticulação da resina de <i>Protium heptaphyllum</i> na presença de catalisadores de cobalto. ....  | 63 |
| Figura 29. Percentagem de água absorvida pelo bioadesivo de <i>Protium heptaphyllum</i> . ....  | 65 |
| Figura 30. Adesivo de <i>Protium heptaphyllum</i> antes do ensaio de absorção de água (a) e após 8 horas submerso em água (b) ....  | 66 |
| Figura 31. Resultados comparativos da tensão de cisalhamento de amostras nos substratos de aço e madeira. ....  | 67 |
| Figura 32. Micrografia da superfície fraturada dos ensaios de corpos de prova de aderência do adesivo <i>Protium heptaphyllum</i> , realizados em aço carbono (a) e madeira como substratos (b) em ensaio de adesão a seco. ....  | 69 |
| Figura 33. Corpos de prova de substrato de madeira após 4 dias submersos em água (esquerda) e ampliação com detalhe de colônia de fungos (direita) .  | 71 |
| Figura 34. Micrografia da superfície fraturada dos ensaios de corpos de prova de aderência do adesivo <i>Protium heptaphyllum</i> , realizados em aço carbono (a) e madeira como substratos (b) em ensaio de adesão a úmido. .... | 72 |



## ÍNDICE DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1. Classificação dos adesivos de madeira.....                                       | 17 |
| Tabela 2. Classificação dos terpenos segundo o número de unidades isoprênicas .....        | 29 |
| Tabela 3. Composição química média do óleo de linhaça .....                                | 35 |
| Tabela 4. Formulações utilizadas para escolha do catalisador. ....                         | 41 |
| Tabela 5. Formulações utilizadas de acordo com o planejamento 3 <sup>2</sup> .....         | 43 |
| Tabela 6. Resultados da ANOVA para as formulações – 2 <sup>a</sup> Etapa .....             | 55 |
| Tabela 7. Eventos Térmicos do óleo de linhaça, resina e bioadesivo de <i>Protium</i> ..... | 57 |
| Tabela 8. Resultados da ANOVA para os substratos avaliados.....                            | 67 |
| Tabela 9. Resultados do ensaio de adesão – 4 <sup>a</sup> etapa .....                      | 70 |

## SIGLAS E ABREVIATURAS

BF – Formulações de breu utilizando octanoato de cobalto 12%

C18:1 - Ácido graxo oléico

C18:3 - Ácido graxo linolênico

$\text{CDCl}_3$  – Clorofórmio deuterado

Co 12 – Octanoato de cobalto 12%

CS – Formulações de breu utilizando octanoato de zircônio 18%

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG - Termogravimetria derivada

FTIR - Espectroscopia de Infravermelhos (IR) com transformadas de Fourier (FT)

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

KBr – Brometo de potássio

LAPOL – Laboratório de Polímeros

NaOH – Hidróxido de sódio

PHH - *Protium Heptaphyllum heptaphyllum*

PHU - *Protium Heptaphyllum ulei*

RAAC - Resina de breu acetilada (*RAAC/C*)

RAE - Resina de breu esterificada

RAM - Resina de breu metilada

RAP - *Resina de breu branco natural*

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

RPM – Rotações por minuto

TGA - Análise termogravimétrica

UV - Ultravioleta

Zr 18 – Octanoato de zircônio 18%

## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver a partir do uso da resina de *Protium heptaphyllum*, um adesivo com potencial. Para tanto, buscou-se desenvolver o bioadesivo a partir da modificação química pela reação de reticulação da resina com óleo de linhaça na presença de catalisador à base de metal de transição. A resina foi inicialmente caracterizada por RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para identificação dos grupos majoritários que poderiam auxiliar na reação de reticulação. Observou-se presença de  $\alpha$  e  $\beta$ -amirinas, bem como, dióis como breína e maniladiol. Propuseram-se duas etapas para a formulação de adesivo de *Protium heptaphyllum*. Inicialmente, para determinar qual catalisador conduziria a maior resistência à tensão de cisalhamento. Nesta etapa, utilizou-se os catalisadores de octanoato de cobalto 12% e o octanoato de zircônio 18% com concentração de 0,5% (m/m). Os resultados do ensaio de tensão de cisalhamento evidenciaram que as amostras formuladas a partir do catalisador de cobalto obtiveram resistência superior às que utilizaram o zircônio como catalisador. Na realização da segunda etapa, desejava-se avaliar qual a influência da relação entre resina/óleo de linhaça e da concentração de catalisador. Os experimentos foram conduzidos segundo um planejamento estatístico fatorial  $3^2$ . A partir dos resultados do ensaio de tensão de cisalhamento observou-se que a amostra que obteve os melhores desempenhos de adesão foi a amostra com relação de breu/óleo de 80:20 (massa/massa) e baixas concentrações de catalisador (0,5% m/m), uma vez que segundo os resultados obtidos pela ANOVA, a concentração de catalisador não interfere decisivamente para o aumento da adesão do adesivo. Para avaliação do processo de reticulação, a resina, óleo de linhaça e o adesivo produzido, após obtenção da melhor formulação (II Etapa), foram caracterizados através de análise de TGA, DSC e FTIR. Foram observadas diferenças significativas entre o adesivo e a resina de *Protium heptaphyllum* nas três análises. No TGA ocorreu aumento da estabilidade térmica do adesivo atribuído pela reação de reticulação. Além disso, observou-se que o adesivo realiza cura através de dois eventos térmicos endotérmicos, constatados pelo DSC. Nos ensaios de infravermelho, verificou-se que há diferenças entre os espectros de FTIR da resina, óleo de linhaça e do adesivo com o desaparecimento de bandas existentes na resina, bem como, no óleo de linhaça, indicando que ocorreu reação de reticulação. Foi realizado ainda teste de comparação o adesivo produzido com o adesivo comercial policloropreno. Ensaio mecânicos desta etapa indicam que o bioadesivo possui maior resistência de adesão em relação ao adesivo comercial, atingindo uma tensão média na ruptura de 7,66 e 0,113 MPa para os substratos de madeira e aço carbono, respectivamente. Avaliou-se ainda, a adesão do adesivo de *Protium heptaphyllum* em corpos de prova submersos em água por 4 (quatro) dias, em substratos de madeira e aço carbono. Os resultados observados mostraram que para substratos de aço carbono a resistência do adesivo obteve resultados compatíveis ao teste mecânico realizado a seco. Quanto aos corpos de prova de madeira, ocorreu perda de adesão, provocado provavelmente pela absorção de água do substrato. De maneira geral, observou-se a potencialidade do uso de adesivo de *Protium heptaphyllum* para aplicação para diversas aplicações.

**Palavras-chave:** bioadesivo, *Protium heptaphyllum*, adesão

**ABSTRACT**

The present work aims to develop, from the use of *Protium heptaphyllum* resin, an adhesive with potential. Therefore, we sought to develop the bioadhesive from chemical modification by the crosslinking reaction of the resin with linseed oil in the presence of a transition metal-based catalyst. The resin was initially characterized by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR to identify the major groups that could help in the crosslinking reaction. The presence of  $\alpha$  and  $\beta$ -amyriins was observed, as well as diols such as brein and maniladiol. Two steps were proposed for the formulation of *Protium heptaphyllum* adhesive. Initially, to determine which catalyst would lead to the highest shear stress strength. In this step, the catalysts of 12% cobalt octanoate and 18% zirconium octanoate with a concentration of 0.5% (m/m) were used. The results of the shear stress test showed that the samples formulated from cobalt catalyst had higher strength than those using zirconium as catalyst. In carrying out the second stage, the aim was to evaluate the influence of the relationship between resin/linseed oil and the concentration of catalyst. The experiments were carried out according to a 32 factorial statistical design. From the results of the shear stress test, it was observed that the sample that obtained the best adhesion performance was the sample with a pitch/oil ratio of 80:20 (mass/ mass) and low catalyst concentrations (0.5% m/m), since according to the results obtained by ANOVA, the catalyst concentration does not decisively interfere in the increase of adhesive adhesion. To evaluate the crosslinking process, the resin, linseed oil and the adhesive produced, after obtaining the best formulation (Step II), were characterized by TGA, DSC and FTIR analysis. Significant differences were observed between the adhesive and *Protium heptaphyllum* resin in the three analyses. In TGA there was an increase in the thermal stability of the adhesive attributed by the crosslinking reaction. Furthermore, it was observed that the adhesive cures through two endothermic thermal events, verified by the DSC. In the infrared tests, it was verified that there are differences between the FTIR spectra of the resin, linseed oil and the adhesive, with the disappearance of existing bands in the resin, as well as in the linseed oil, indicating that a crosslinking reaction occurred. A comparison test was also carried out on the adhesive produced with the commercial polychloroprene adhesive. Mechanical tests at this stage indicate that the bioadhesive has greater adhesion strength compared to the commercial adhesive, reaching an average stress at break of 7.66 and 0.113 MPa for the wood and carbon steel substrates, respectively. The adhesion of the *Protium heptaphyllum* adhesive to specimens submerged in water for 4 (four) days on wood and carbon steel substrates was also evaluated. The observed results showed that for carbon steel substrates the adhesive strength obtained compatible results to the mechanical test performed dry. As for the wooden specimens, there was a loss of adhesion, probably caused by the absorption of water from the substrate. In general, it was observed the potential of using *Protium heptaphyllum* adhesive for application in several applications.

**Key-words:** bioadhesive, *Protium heptaphyllum*, adhesion

## 1 INTRODUÇÃO

Os adesivos são materiais poliméricos capazes de interagir, quimicamente e fisicamente, com o substrato de tal forma que as tensões são transferidas entre os membros ligados (CONNER; BHUYAN, 2017). Os principais adesivos produzidos são obtidos de fonte não renovável (ex. policloropreno, polivinílico, cianoacrilato, acetato de vinila, entre outros). Além disso, alguns dos adesivos à base de petróleo usados hoje contêm produtos químicos perigosos, por exemplo, formaldeído, que têm um impacto no ambiente e na saúde humana (NORSTRÖM *et al.*, 2015).

A possibilidade do uso de materiais renováveis para o desenvolvimento de adesivos surge devido à presença, nestes materiais, de sítios ativos como hidroxilas e insaturações. Estes grupos reagem adicionalmente com agentes reticuladores, em ambiente com catalisador, possuindo grupos químicos que possui afinidade com substratos (madeira, metais ou plásticos). Além disso, estes materiais são menos agressivos ao meio ambiente e ao manipulador do adesivo (LOUREIRO, BORSCHIVER, COUTINHO, 2009).

As resinas naturais são substâncias extrativas presentes nas plantas que apresentam uma composição diversificada, com presença majoritária de terpenos, que são macromoléculas derivadas de isoprenos. Estes compostos são suscetíveis a ataques químicos e podem ser explorados para o desenvolvimento de adesivos.

Dentre as diversas resinas naturais utilizadas pelas comunidades e por indústrias de cosméticos está a de *Protium heptaphyllum*, presente na região Norte e Nordeste do Brasil, produz uma resina oleosa, com presença majoritária de  $\alpha$  e  $\beta$ -terpenos, gerada naturalmente como resultado do mecanismo de proteção da árvore às feridas causadas ao caule da planta (VIEIRA *et al.*, 2014). É utilizada na medicina popular como anti-inflamatório, analgésico, cicatrizante, estimulante, para desobstrução de vias respiratórias, tosse e também é empregado nos estaleiros ribeirinhos como impermeabilizante (calafetagem) de embarcações (BANDEIRA *et al.*, 2002).

A resina *Protium heptaphyllum* vem sendo utilizada pelos nativos da região Amazônica do Brasil, como adesivo, contudo, a investigação científica desta continua ainda não explorada. Apenas um trabalho foi desenvolvido visando utilizar a resina de *Protium heptaphyllum* como adesivo, no entanto, sem modificação química. Vieira *et al.* (2014) avaliou o uso da resina pura na adesão de corpos de prova de madeira. Constatou que a resina apresenta baixa resistência mecânica e tornando-se quebradiça após cura, o que diminui sua força de adesão sobre a superfície do substrato.

Neste contexto, reações de reticulação com o objetivo de alterar as características iniciais das resinas, conferindo uma conformação estrutural maior, têm sido utilizadas para o desenvolvimento de adesivos com variados catalisadores. Addis *et al.* (2020), realizou a modificação química de óleos a partir de vários agentes reticuladores, usando três tipos de madeira como substrato, avaliando o tempo de cura, influência do tipo de reticulador e da taxa de impregnação do adesivo e obteve resultados promissores para o uso do bioadesivo para aplicações em madeira.

Desta forma, considerou-se a hipótese que a produção de bioadesivo, a partir da modificação química da resina de breu-branco (*Protium heptaphyllum*) a partir de uma reação de reticulação com óleo insaturado, neste trabalho utilizou-se óleo de linhaça, o que constituiria um produto de alto valor agregado e de fonte renovável, bem como, competitivo frente a outros adesivos produzidos de fontes não renováveis. Busca-se, desta forma, contribuir para a geração de tecnologias que visem gerar renda dentro da cadeia produtiva a partir da valorização de produtos da floresta em todo o Estado do Amapá.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver a partir do uso da resina de breu-branco (*Protium heptaphyllum*) um bioadesivo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a modificação química pela reação de reticulação da resina com óleo de linhaça na presença de catalisador à base de metal de transição;
- Avaliar a influência do uso de dois catalisadores comerciais (octanoato de cobalto e octanoato de zircônio) na adesão do adesivo produzido – Etapa I da formulação;
- Avaliar a influência da relação entre breu/óleo de linhaça e da concentração de catalisador;
- Avaliar a absorção de água do adesivo;
- Comparar o desempenho mecânico do adesivo verde com o adesivo comercial de policloropreno;
- Estimar a influência da absorção de água na adesão do adesivo.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 ADESIVOS

Os adesivos são materiais poliméricos capazes de interagir, quimicamente e fisicamente, com substratos de tal forma que as tensões são transferidas entre os componentes ligados (CORNER; BHUIYAN, 2017). Os principais adesivos produzidos são obtidos de fonte não renovável. Além disso, alguns dos adesivos à base de petróleo usados hoje contêm produtos químicos perigosos, por exemplo, formaldeído, que têm um impacto no ambiente e na saúde humana (NORSTRÖM *et al.*, 2015). A Tabela 1 apresenta os principais grupos de adesivos utilizados. Estes são classificados de acordo com sua composição, natureza e aplicação.

**Tabela 1.** Classificação dos adesivos de madeira

| Classe                   | Tipo de Resina | Adesivos produzidos   |
|--------------------------|----------------|---|
| Sintético – termocurável | Amino          | Uréia-formaldeído(UF)<br>Melamina-formaldeído (MF)<br>Melamina-uréia-formaldeído (MUF)    |
|                          | Fenólico       | Fenol-formaldeído (PF)<br>Resorcinol-formaldeído(RF)<br>fenol-resorcinol-formaldeído(PRF) |
|                          | Isocianato     | Diphenylmethane-4,40-discocyanate(MDI)  |
|                          | Epóxi          | Bisfenol A- base de resina epóxi  |
| Termoplástico            | Vinílica       | Acetato de Polivinila (PVAc)/ Álcool Polivinílico (PVA)                                   |
|                          | Hot-melt       | copolímero etileno acetato de vinila (EVA)  |
| Natural                  | Proteína       | Caseína<br>Soja   |
|                          | Resinas        | Goma arábica, tragacanto, colofonia, bálsamo do Canadá                                    |

Fonte: (PETRIE, 1999); (CORNER; BHUIYAN, 2017);



Recentemente, os adesivos naturais (principalmente derivados de proteína de soja) têm ganhado bastante atenção devido à presença de grupos que interagem com grupos polares de substratos como a madeira, o que permite a competitividade destes adesivos mesmo sem formaldeído (WANG *et al.*, 2018).

### **3.1.1 Adesivos “verdes”**

Os adesivos “verdes” tem ganhado uma maior importância visto a sua competitividade comparados aos já empregados. Aliado a esse fato, estes adesivos caracterizam-se por serem obtidos de fontes renováveis, sendo menos tóxicos às pessoas que manipulam este produto quando comparadas com os adesivos sintéticos.

Desta forma, a busca por adesivos quimicamente mais seguros para o meio ambiente, com o uso de materiais renováveis, têm motivado a pesquisa de diversos materiais, como exemplo: adesivos obtidos a partir da modificação do óleo de linhaça (SAHOO, KHANDELWAL, MANIK, 2019), proteína de soja (MO *et al.*, 2019); (PANG *et al.*, 2020), óleo de mamona (MOGHADAM *et al.*, 2016); (OLIVEIRA *et al.*, 2020), lignina e quitosana (JI *et al.*, 2017); (JI; GUO *et al.*, 2018); (VILLANUEVA *et al.*, 2019) e a utilização de taninos (SUWAN *et al.*, 2020). De maneira geral, os adesivos desenvolvidos por estas pesquisas apresentam resultados promissores como elevada resistência e boa estabilidade térmica. Os adesivos produzidos por lignina-quitosana ou pela produção de polióis do óleo de mamona, apresentaram elevada resistência a água.

Contudo, ainda há alguns problemas no desenvolvimento de parte dos adesivos produzidos que devem ser sanados, como por exemplo à resistência a água, pois, adesivos como os derivados de proteína de soja não apresentam resistência comparável aos adesivos com base de formaldeído (PRADYAWONG *et al.*, 2017)

Neste sentido, as pesquisas têm mostrado que a adição de materiais hidrofóbicos, como a parafina, lignina, polipropileno e cera, tem alcançado

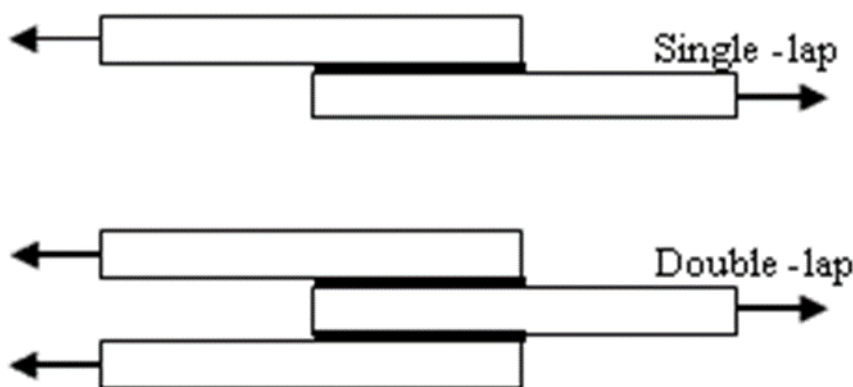
resultados promissores com relação a redução da absorção de água e o aumento da espessura dos compósitos (KARIUKI *et al.*, 2020).

Apesar disso, segundo Eisen, Bussa e Roder (2020), há a falta de pesquisas que levem em consideração a viabilidade técnica e econômica em escala industrial o que faz com que a transição dos adesivos “verdes” pesquisados da escala de bancada para a implementação em linhas de produção industrial ainda gerem obstáculos para sua plena utilização em detrimento aos adesivos obtidos de fontes não renováveis.

### 3.1.2 Avaliação de esforços mecânicos na adesão

A identificação do comportamento de juntas, bem como, a análise de como se processa os campos de tensão e deformação do adesivo e dos aderentes é importante, pois, evitam o “superdimensionamento” de juntas adesivas (DA SILVA; CAMPILHO, 2011). Há uma grande variedade de configurações geométricas possíveis para uma junta colada, contudo, as mais utilizadas são a “single-lap” e “double-lap”. As juntas “single-lap” e “double-lap” são mostradas na Figura 1.

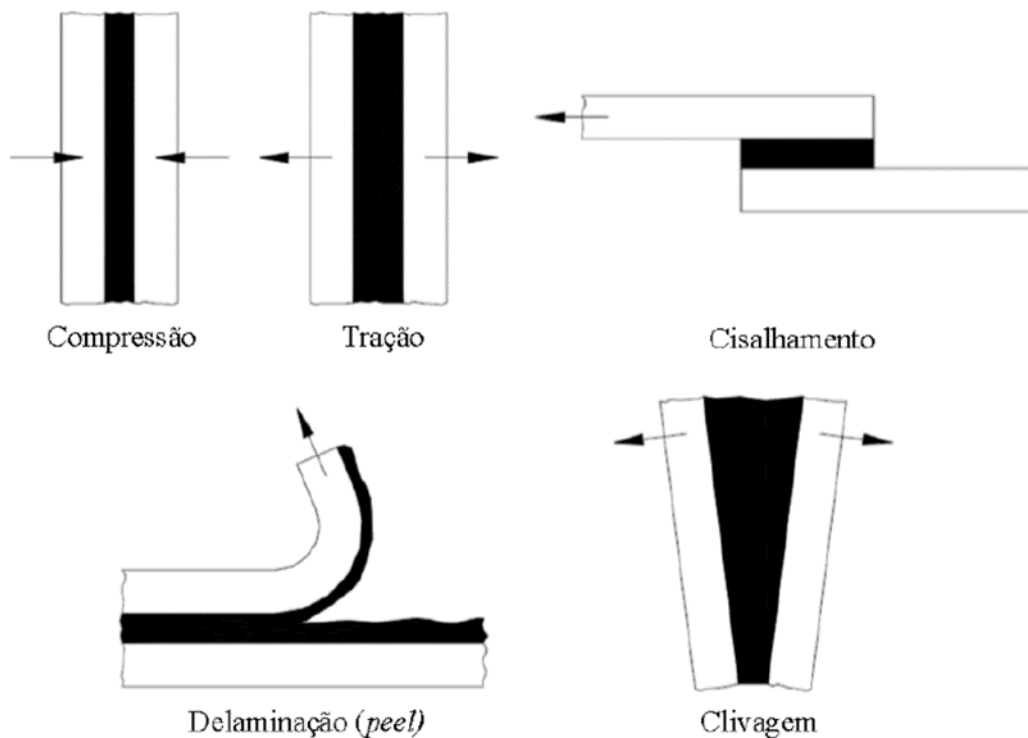
**Figura 1.** Juntas do tipo “single-lap” e “double-lap”



Fonte: (BUENO, 2002)

Devido a simplicidade, a junta sobrepostas simples ou “single-lap” é a configuração mais utilizada. Contudo, apesar de eficiente, de baixo custo e de fácil fabricação, sua assimetria gera distribuições de tensões complexas (SILVA NETO, 2016). A Figura 2 apresenta as principais tensões que ocorrem em juntas sobrepostas simples.

**Figura 2.** Principais tensões apresentadas em juntas do tipo *single-lap*



Fonte: (BUENO, 2002).

De acordo com Silva Neto (2016) estas tensões podem ser definidas da seguinte maneira:

**Compressão:** uma junta unida por adesivo submetida a um esforço de compressão será provavelmente a última a falhar em comparação às outras juntas submetidas a tipos de esforços diferentes.

**Tração:** sobre tração pura, teoricamente, as tensões na superfície do aderente e do adesivo são uniformemente distribuídas. Na realidade, deslocamentos na junta, flexão dos aderentes e outras complicações podem

causar uma distribuição de tensões não linear, levando ao aparecimento de tensões de “peel” ou clivagem.

**Cisalhamento:** Em cisalhamento puro, o esforço é paralelo ao plano da junta e tenta separar os elementos da junta pelo deslizamento de um deles sobre o outro. Com o cisalhamento puro, tem-se a vantagem de se impor uma tensão uniforme através de toda a área colada e, desse modo usar toda a junta para suportar o esforço aplicado. Sempre que possível a maioria do carregamento deve ser transmitido através da junta como um esforço de cisalhamento

**Delaminação:** esforço responsável pela delaminação (“*peel*”). Situado fora do plano da junta, tenta abrir a mesma não uniformemente, frequentemente em uma de suas extremidades. Para este tipo de esforço ocorrer, um ou ambos os aderentes devem ser flexíveis e devem fletir. Quando isto ocorre um alto nível de tensão é desenvolvido localmente na interface adesivo-aderente o que gera a delaminação.

**Clivagem:** similar a delaminação, exceto que as extremidades são forçadas de forma a separar o adesivo. A clivagem ocorre quando uma força de tração deslocada ou um momento é aplicado, causando uma distribuição de tensões não uniforme. Semelhante a delaminação, o esforço de clivagem deve também ser evitado quando possível.

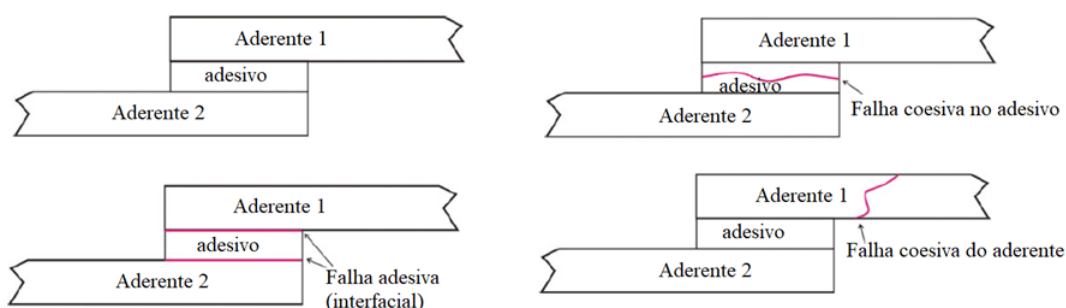
### 3.1.3 Mecanismo de Fratura de Adesivos

O principal objetivo da utilização de adesivo é unir duas superfícies preenchendo-se a uma lacuna entre elas formando uma barreira ou camada protetora. A superfície dos materiais a ser unida chama-se de substrato, contudo, após a impregnação do adesivo, o termo empregado será aderente. Desta forma, a adesão é o resultado da atração entre duas substâncias unidas por forças intermoleculares (SILVA; ÖCHSNER; ADAMS, 2011). Contudo, a explicação da atração entre o adesivo e o aderente pode ser explicado por várias teorias de adesão.

As falhas ou fraturas na adesão existente entre o adesivo e o aderente podem ser explicadas como sendo motivadas por quebra de adesão

(interfacial), por coesão ou ainda, por uma combinação dos dois. A falha adesiva é uma falha interfacial entre o adesivo e o aderente que geralmente indica falha de preparação, enquanto que a falha coesiva resulta em fratura que ocorre no adesivo, desta forma, parte do adesivo ainda permanece unida em ambas as superfícies aderentes. Há também uma falha que pode ocorrer no aderente antes do adesivo, costuma ser rara e é chamada de falha coesiva do aderente (BUENO, 2002). A Figura 3 apresenta as principais falhas que podem ocorrer entre juntas single-lap.

**Figura 3.** Exemplos de falhas coesivas e adesivas



Fonte: (SILVA; ÖCHSNER; ADAMS, 2011)

Falhas coesivas são desejadas para um adesivo, pois, a partir desta falha obtém-se a resistência máxima na junta. A análise da falha pode ser uma ferramenta útil para determinar se a falha ocorreu devido a problemas de preparação da superfície ou por uma camada limite fraca. Contudo, a causa exata da falha adesiva é muito difícil de determinar, pois, se o adesivo não molhar a superfície do substrato corretamente ou propriedades físicas do adesivo e substrato pode ocorrer uma tendência natural de contração das juntas, o que pode causar a perda prematura de resistência (EBNESAJJAD, 2008).

### 3.1.4 Teoria de Adesão

Conforme Gardner (2015), para realizar o estudo de mecanismos de adesão é necessário à compreensão de características inerentes à superfície da madeira, características do adesivo e as características da interação

superfície da madeira e adesivo. De maneira geral, pode-se dividir os mecanismos de adesão em seis modelos:

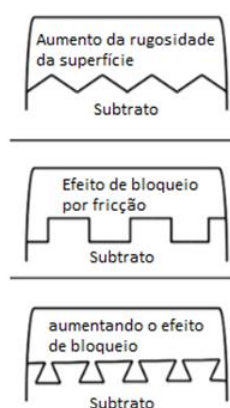
- a) Teoria mecânica de aderência;
- b) Teoria eletrostática;
- c) Adsorção
- d) Difusão;
- e) Teoria das camadas limites e interfases.

Deve-se observar que nenhuma das teorias explica de maneira geral o mecanismo de adesão, bem como, estes mecanismos não são excludentes, ou seja, em um determinado adesivo pode-se observar vários mecanismos atuando simultaneamente.

#### 3.1.4.1 Teoria Mecânica de Aderência

A adesão é promovida a partir da interação mecânica do adesivo com a superfície do substrato. Desta forma, nesta teoria, acredita-se que a adesão ocorra apenas pelo adesivo fluindo e enchendo microcavidades no substrato. Na Figura 4 pode-se observar os mecanismos de adesão por interação mecânica. Observa-se na figura que o formato da superfície pode promover o aumento da força de aderência, pelo efeito do bloqueio por fricção devido a características rugosas da superfície que pode apresentar geometrias que favoreçam o intertravamento do adesivo com o substrato.

**Figura 4.** Mecanismo de adesão – teoria mecânica.



Fonte: GARDNER, 2015

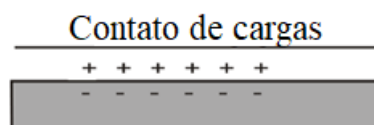
Para a aderência funcionar adequadamente, o adesivo deve penetrar nas cavidades na superfície, deslocar o ar aprisionado na interface e travar mecanicamente no substrato (PETRIE, 1999). A rugosidade, nesta teoria, tem um papel fundamental para o incremento da adesão sobre a superfície do substrato.

Com relação a adesivos utilizados especificamente para a madeira, a aderência mecânica é predominante observada por causa da grande porosidade que apresentam células superficiais, onde geralmente o adesivo penetra no lúmen celular e fornece alta resistência (GARDNER, 2015). Apesar disso, esta teoria não é universalmente aplicável, uma vez que há substratos que apesar de possuírem superfície lisa, com pouca rugosidade, apresentam boa adesão.

#### 3.1.4.2 Teoria Eletrostática

Esta teoria é vista como menos importante para adesão do que as teorias de adsorção e mecânica, no entanto, para determinados casos a sua compreensão é importante para explicar os efeitos de adesão. A teoria eletrostática afirma que as forças eletrostáticas na forma de uma dupla camada elétrica são formadas na interface adesivo-aderente (PETRIE, 1999). Assim, uma transferência de elétrons supostamente entre o aderente e adesivo cria uma banda eletrostáticas. Essas forças são responsáveis pela resistência à separação, mostrado na Figura 5.

**Figura 5.** Mecanismo de Adesão – Teoria eletrostática.



Fonte: BUTT *et al.*, 2007.

A base da teoria é que as cargas livres existem, até certo ponto, em qualquer material, mesmo nos melhores dielétricos, e sempre haverá uma diferença de potencial eletroquímica através da interface entre dois materiais em contato, o adesivo e substrato (SILVA; ÖCHSNER; ADAMS, 2011). O mecanismo eletrostático é uma explicação plausível para ligações de adesão de polímeros e metais (EBNESAJJAD, 2011)

#### 3.1.4.3 Teoria de Adsorção

A ideia essencial da teoria de adsorção é que sempre que houver contato entre dois materiais a nível molecular, haverá adesão, pois, haverá interação intermolecular entre o adesivo e o substrato. Está diretamente relacionada com as energias superficiais, tensões superficiais, a ângulos de contato e a extensão de molhamento (SILVA; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

Gardner (2015) afirma que a adesão ou molhamento termodinâmico refere-se às interações atômicas e moleculares entre os adesivos e os aderentes. A tensão superficial ou a energia superficial representam essas forças e são consideradas propriedades fundamentais do material para entender a adesão, pois, estão associadas à formação de ligações adesivas. As forças atômicas e moleculares envolvidas no molhamento incluem: (a) ligação covalente (b) interações ácido-base, (c) ligações de ponte de hidrogênio, ou (d) forças de Van der Waals (dipolo-dipolo).

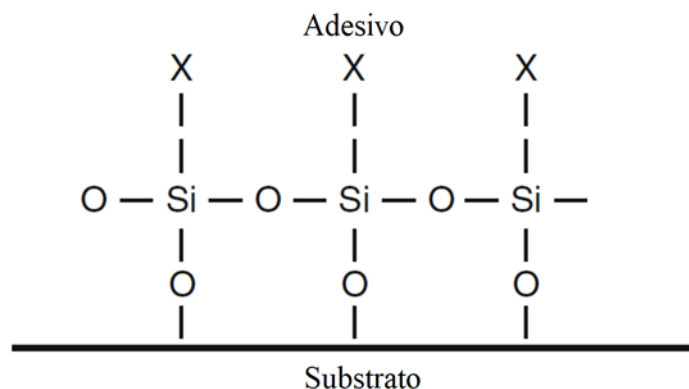
Uma ligação covalente é uma ligação onde dois átomos compartilham um par de elétrons e acredita-se que melhora a durabilidade da ligação entre a madeira e um adesivo (GARDNER, 2015). Segundo Pizzi *et al.* (2003) dois efeitos estão presentes quando um adesivo cura em uma superfície de madeira, 1) auto-ativação catalítica da autocondensação de resina induzida por carboidratos e 2) formação de ligações covalentes de resina-substrato induzida por lignina.

Um exemplo deste tipo de interação pode ser proposto para a interação existente entre organossilanos, utilizados para conferir colagem a epóxi e outros tipos de adesivo em materiais metálicos ou vidro. Observa-se que o



silano liga-se a partir de uma ligação covalente a superfície do metal ou vidro, apresentado na Figura 6.

**Figura 6.** Conformação típica da promoção de adesão do silano



Fonte: (SILVA; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

No caso do substrato de madeira, a presença de grupos de celulose, que possuem hidroxilas, promovem a formação de pontes de hidrogênio com adesivos que possuem grupos hidroxilas ou aminas. Assim, adesivos formulados a partir de formaldeído apresenta alto desempenho, pois, grupos de hidróxidos ou aminas que irão se ligar por meio de ligações de hidrogênio com o substrato (COGNARD, 2006).

#### 3.1.4.4 Teoria de Adesão por Difusão

A teoria de adesão por difusão baseia-se no conceito de que dois materiais são solúveis um no outro, desta forma, quando colocados em contato, eles se dissolvem um no outro e formam uma interfase, logo, o adesivo possuirá propriedades físicas dos dois materiais (GARDNER, 2015). A teoria da difusão é válida, principalmente, quando o adesivo e o aderente são poliméricos, possuindo moléculas de cadeia longa compatíveis e capazes de se movimentar (PETRIE, 1999).

Esta difusão só ocorrerá se os polímeros possuírem compatibilidade e possuírem mobilidade, ou seja, estejam acima da temperatura de transição vítrea. No entanto, a maioria dos polímeros, incluindo aqueles com estruturas

química semelhantes, como polietileno e propileno, são incompatíveis. Desta forma, essa teoria só é aplicável na adesão de polímeros com borracha. Um exemplo dessa adesão ocorre com o polietileno e polipropileno em um substrato de borracha butílica. Observa-se que a temperaturas abaixo do ponto de fusão da poliolefina a adesão é fraca, contudo, a força de ligação aumenta drasticamente quando a adesão ocorre acima da temperatura de fusão (COGNARD, 2006).

#### 3.1.4.5 Teoria das camadas limites e interfases

Quando a falha da ruptura está na interface, geralmente, a ruptura coesiva é justificada por uma camada limite fraca. Camadas limites fracas podem se originar do adesivo, do aderente, do ambiente ou de uma combinação de qualquer um dos três (PETRIE, 1999). Desta forma, pré-tratamentos da superfície, antes da colagem, são quase sempre necessários para melhor aderência, uma vez que as superfícies contaminadas podem gerar uma camada limite fraca. De um modo geral, a limpeza extensiva sob condições de vácuo é necessária para remover essa contaminação e para manter uma superfície molecularmente "limpa" (SILVA; ÖCHSNER; ADAMS, 2011).

### 3.2 RESINAS NATURAIS

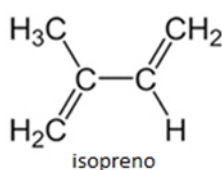
As resinas naturais são originárias quase que exclusivamente de plantas, com exceção da goma-laca de origem animal. São produzidas por células especiais de secreção, a partir do metabolismo secundário de árvores que apresentam cavidades e canais equizógenos ou lisígenos e pêlos glandulares, que a utilizam para a proteção da planta em situações em que há alguma lesão, como galhos quebrados, broca de insetos invasores ou cortes em sua estrutura vegetal. São obtidas sob forma de líquidos viscosos (gemas), também chamado de oleorresinas ou bálsamos (GIGANTE, 2005).

As resinas naturais são substâncias geralmente amorfas, inodoras ou com cheiro característico; translúcidas ou transparentes; brilhantes, cuja cor vai do amarelo ao castanho escuro. Quando aquecidas amolecem, fundindo-se mas após resfriamento formam película frágil (GIGANTE, 2005).

São compostos, geralmente, por terpenos e seus derivados, juntamente com alguns compostos orgânicos como óleos essenciais e ácidos carboxílicos. Suas principais características são não serem solúveis em água, endurecem em contato com o oxigênio, não desempenham um papel direto nos processos de manutenção da vida da planta e podem ser convertidos em polímeros (GIGANTE, 2005);

Os terpenos são bastante abundantes na natureza e pertencem à família estruturalmente diversificada formada por unidades do isopreno, como pode ser visto na Figura 7 (DEWICK, 2002). No entanto, para a elucidação de suas estruturas, bem como, de suas características, o conhecimento das unidades isoprênicas é imprescindível. As resinas naturais mais abundantes contêm sobretudo mono-, sesqui-, di- e tri-terpenos. Contudo, uma mesma resina não apresenta conjuntos de “di-” e os “tri-” terpenos simultaneamente (SANTOS, 2010).

**Figura 7.** Estrutura formadora de terpenos



Fonte: (FELIPE; BICAS, 2017)

A composição pode sofrer alterações devido ao tempo de exposição a agentes externos como luz, calor e exposição ao ar, o que acarreta em alterações químicas devido à oxidação, isomerização ou polimerização. Estas alterações traduzem-se visualmente em alterações da cor com progressivo escurecimento, perda de transparência e de brilho (GIGANTE, 2006).

Como mencionado anteriormente, o número de unidades formadoras de isopreno constitui uma variedade de terpenos, conforme pode ser observado na Tabela 2. Estes grupos são geralmente classificados de acordo com a sua composição química, espécie que deu origem ou ainda com a sua idade. Os triterpenos são moléculas constituídas por trinta átomos de carbono (seis unidades de isopreno) e esqueleto carbônico que pode ser tetracíclico (comuns em animais) ou pentacíclico (comum em vegetais) (SANDJO; KUETE, 2013).

**Tabela 2.** Classificação dos terpenos segundo o número de unidades isoprênicas

| Nome           | Fórmula molecular               | Nº de unidades |
|----------------|---------------------------------|----------------|
| Hemiterpenos   | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>   | 1              |
| Monoterpenos   | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> | 2              |
| Sesquiterpenos | C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> | 3              |
| Diterpenos     | C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> | 4              |
| Sesterterpenos | C <sub>25</sub> H <sub>40</sub> | 5              |
| Triterpenos    | C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> | 6              |
| Tetraterpenos  | C <sub>40</sub> H <sub>64</sub> | 8              |

Fonte: DEWICK, 2002

### 3.2.1 Resina de *Protium heptaphyllum*

A árvore de breu-branco (*Protium Heptaphyllum*), secreta um tipo de resina de seu tronco. Trata-se de um líquido viscoso inflamável de cor amarelo/marrom a branco translúcido. Alguns gêneros da família *Burseraceae* (*Elaphrium*, *Icica*, *Canarium* e *Protium*) são produtoras de resina. São conhecidas genericamente como elemi e encerram em sua composição triterpenóides tetracíclicos, os ácidos elemadienólico e elemadienóico, mas principalmente triterpenóides pentacíclicos, tais como a mistura  $\alpha$  e  $\beta$ -amirina, o maniladiol e a breína (MAIA *et al.*, 2000).

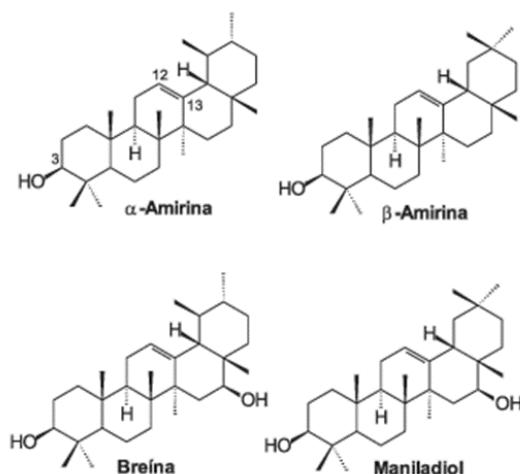
A Figura 8 pode ser visualizada a resina de breu-branco sendo extraída de uma árvore da espécie. Enquanto a Figura 9, mostra as principais estruturas dos componentes presentes na resina de breu-branco.

**Figura 8.** Árvore de breu-branco com secreção de resina.



Fonte: <https://objetosdafloresta.com/2012/04/11/expedicao-na-reserva-duque/>

**Figura 9.** Principais componentes presentes na família *Burseraceae*



Fonte: (VIEIRA JUNIOR *et al.*, 2007).

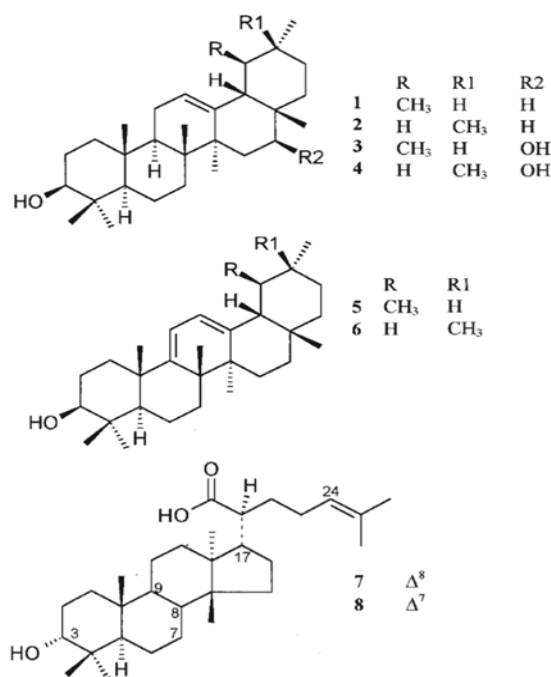
A resina é coletada do tronco e do chão de maneira manual, durante o ano inteiro, principalmente no verão. Após a coleta deve ser colocado para secar a sombra e depois armazenado em sacos de fibra ou de juta. Para uma exploração sustentável da árvore, o primeiro corte deve ser realizado entre 8 a

10 anos de idade da planta e não é recomendado mais que 2 a 3 cortes por ano. Os rendimentos variam conforme o método de extração, tendo 11% de eficiência em processos de extração por hidrodestilação e no arraste a vapor o rendimento da resina é de aproximadamente 2,5% (REVILA, 2001).

Sua utilização é amplamente difundida, sendo usada na medicina popular como analgésico, cicatrizante e expectorante; na indústria de verniz; na calafetagem de embarcações e em rituais religiosos (incenso). Isto torna, sobretudo, importante o conhecimento de sua constituição química para contribuir com o aproveitamento e controle na medicina e na indústria (BANDEIRA *et al.*, 2002).

Várias pesquisas têm se preocupado em caracterizar a resina de *Protium heptaphyllum*. Dentre elas, Maia *et al.* (2000), a partir do extrato purificado por extração com clorofórmio e separação dos componentes por cromatografia, identificou a partir de dados espectrais de FTIR, RMN  $H^1$ , UV e EM oito triterpenos em seu trabalho, conforme visto na Figura 10.

**Figura 10.** Principais triterpenos da Resina de *Protium heptaphyllum*.



**Compostos:**

(1) –  $\alpha$  – amirina; (2) –  $\beta$  – amirina; (3) – breína; (4) – maniladiol; (5) – 3 $\beta$ -hidroxi-ursa-9(11),12-dienol; (6) - 3 $\beta$ -hidroxi-olea-9(11),12-dieno; (7) - 3 $\alpha$ -hidroxitirucala-8,24-dien-21-óico; (8) – 3 $\alpha$ -hidroxi-tirucala-7,24-dien-21 óico.

Bandeira *et al.* (2002), em outro estudo para identificação de compostos presentes na resina, constatou a presença de três triterpenos ( $\alpha$ -amirina,  $\beta$ -amirina e breína) e um monoterpeneo (*p*-ment3-eno-1,2,8-triol). Em outro trabalho que objetiva a avaliação da citotoxicidade de componentes da resina, desenvolvido por Lima *et al.* (2014), determinou-se após a realização de fracionamento em coluna de sílica-gel utilizando vários solventes, a composição majoritária como sendo  $\alpha$  e  $\beta$ -amirina.

Além disso, outros trabalhos foram desenvolvidos a partir do processo de hidrodestilação da resina de *Protium Heptaphyllum* (breu-branco) com o objetivo de se obter os metabólitos secundários, geralmente, monoterpeneos. Marques *et al.* (2010), por exemplo, realizou a extração de óleos essenciais de duas subespécies de *Protium Heptaphyllum*, a *ulei* e *heptaphyllum*, chamadas na pesquisa de PHU e PHP, respectivamente. Os autores identificaram uma composição variável de monoterpeneos para as duas subespécies, em que a amostra PHU apresenta uma composição majoritária de terpinoleno (42,31%) e a amostra PHH apresenta a fração majoritária de *p*-cimeno (39,93%).

Albino *et al.* (2017) realizou o estudo do processo de oxidação de monoterpeneos, para tanto, realizou a extração dos componentes a partir do óleo essencial e obteve como resultado uma composição majoritária de terpinoleno (69,7%). Os autores comprovaram também que o tempo de exposição da resina (idade) interfere fortemente na composição química do material. Apesar da maioria dos autores desenvolverem suas pesquisas através da separação e purificação dos componentes da resina de *Protium heptaphyllum*.

Há poucas pesquisas utilizando o potencial da resina de breu-branco para uso como adesivo. Vieira *et al.* (2014) realizou um estudo de uso da resina de *Protium heptaphyllum* como um adesivo “verde” sem, contudo, realizar nenhuma modificação química em sua estrutura. Desta forma, a resina foi aplicada diretamente sobre os corpos de prova. O mesmo autor constatou que a resina atuou com uma boa resistência a tração, no entanto, com valores de módulo inferiores quando comparados aos adesivos comerciais. Observou ainda que a alta viscosidade do material aliada à rápida cristalização, quando resfriado, limita o uso da resina de breu-branco como adesivo. Observa-se daí

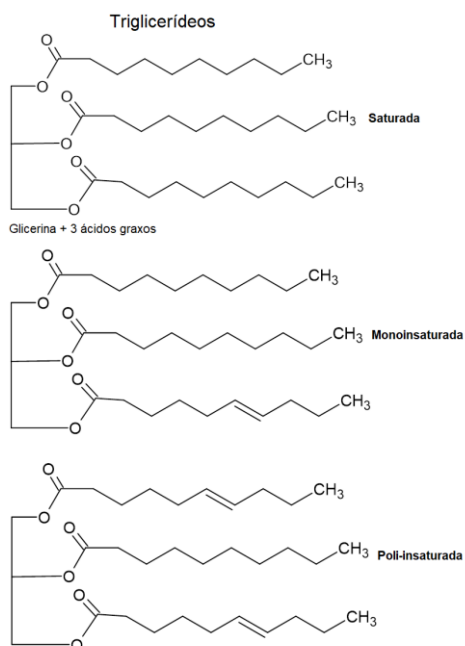
a necessidade de modificação química da resina de *Protium heptaphyllum* com o objetivo de melhorar as propriedades físicas e mecânicas, de modo a garantir a produção de um adesivo com resistência compatível a adesivos comerciais.

Vieira Junior, Souza & Chaves (2007) realizaram análise térmica em resina de *Protium heptaphyllum* natural, em resinas metiladas, acetiladas e esterificadas, bem como, caracterização a partir do isolamento e fracionamento, utilizando coluna de sílica gel e vários solventes como eluentes dos principais componentes constituintes da resina, observou que as reações de metilação, acetilação e esterificação resultam em produtos com estabilidade térmica inferior à resina natural. Desta forma, não são uma rota adequada para a modificação química da resina de *Protium heptaphyllum*.

### 3.3 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são recursos renováveis, geralmente, extraídos de plantas, compostos basicamente de triésteres de glicerina, resultantes da condensação da glicerina com três ácidos graxos, conforme Figura 11.

**Figura 11.** Estrutura do triglicerídeo



Fonte: <https://manualdaquimica.uol.com.br/quimicaosalimentos/triglicerideos.htm>

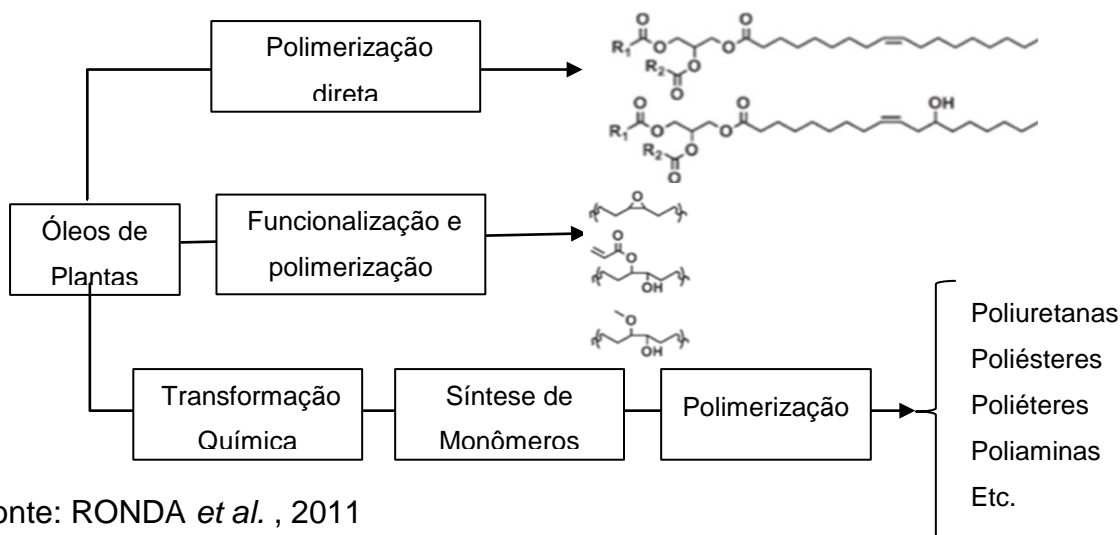


As estruturas dos triésteres podem variar entre seis e vinte e/ quatro carbonos, podendo ser grupos iguais ou, geralmente, cadeias de ácidos graxos distintos (triacilgliceróis simples ou mistos) (TURATTI *et al.*, 2002; BARNWAL, 2005).

Suas propriedades físicas e químicas são caracterizadas pela natureza das cadeias carbônicas dos ácidos graxos que compõe a estrutura, devido à presença de insaturações (XIA; LAROCK, 2010). Desta forma, os ácidos graxos são responsáveis por 96% do peso total das moléculas de triglicerídeo, contribuindo assim nas propriedades dos óleos e gorduras.

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos para obtenção de polímeros a partir de fontes renováveis, principalmente devido a preocupações com sustentabilidade ambiental dentre do ambiental acadêmico e industrial. Neste sentido, para Ronda *et al.* (2011), há três rotas principais para a polimerização de ácidos graxos provenientes de óleos vegetais, conforme pode ser visto na Figura 12. A primeira trata do ataque às insaturações de ácidos graxos, ou ainda, utilização de grupos funcionais presentes na molécula. A segunda consiste na modificação química das insaturações a partir da introdução de grupos funcionais mais reativos para posterior polimerização e a terceira rota é a modificação química dos óleos vegetais para a geração de monômeros que serão utilizados na síntese de polímeros.

**Figura 12.** Principais estratégias para a produção de polímeros a partir de óleos vegetais



Fonte: RONDA *et al.* , 2011

Para Biermann *et al.* (2011), a oxidação de insaturações de ácidos graxos presentes no triglicerídeo tem despertado interesse devido ao uso industrial para reações de epoxidação e hidroxilação.

### 3.3.1 Óleos secantes e o processo de reticulação (*Crosslinking*)

Óleos secantes são óleos com elevada quantidade de ácidos graxos insaturados formadores de triglicerídeos, os quais oligomerizam ou polimerizam em contato com o oxigênio (LLIGADAS *et al.*, 2013). Neste contexto, o óleo de linhaça tem sido largamente utilizado ao longo dos anos, principalmente na indústria de tintas e vernizes, devido a grandes concentrações de ácido linolênico (C18:3), conforme Tabela 3. Estes elevados índices de insaturação do óleo de linhaça, observados por um elevado índice de iodo, o tornam muito suscetível a autooxidação ou polimerização quando em contato com o ar. Suas sementes apresentam tamanho de 3 a 4 mm de formato achatado e alongado, possuindo uma cor marrom, leve e brilhante, tendo, em média, 35% de óleo (MANDARINO; ROESSING; BENASSI, 2005).

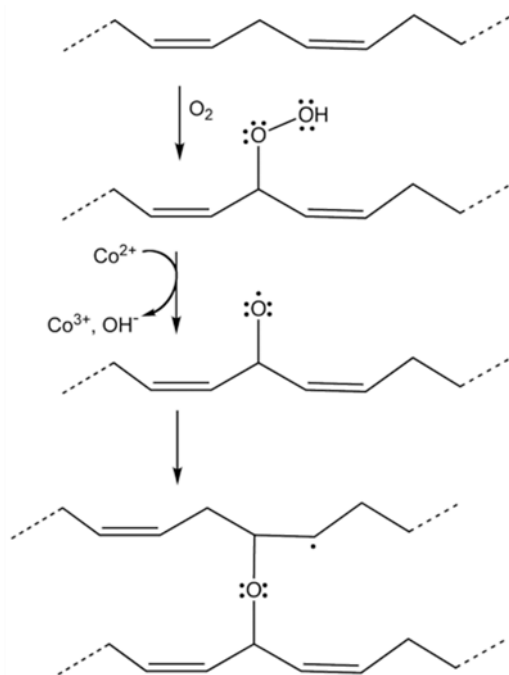
**Tabela 3.** Composição Química média do Óleo de Linhaça

| Ácidos Graxos | Estrutura | (MANDARINO;<br>ROESSING;<br>BENASSI, 2005) | (PEETERS <i>et al.</i> , 2018) |
|---------------|-----------|--|--------------------------------|
| Palmítico     | C16:0     | 5  | 6                              |
| Esteárico     | C18:0     | 4  | 4                              |
| Oléico        | C18:1     | 22   | 22                             |
| Linoleico     | C18:2     | 16   | 17                             |
| Linolênico    | C18:3     | 52   | 51                             |

Fonte: (MANDARINO; ROESSING; BENASSI, 2005); (PEETERS *et al.*, 2018)

A Figura 13 apresenta um esquema da autooxidação e reticulação de insaturações presentes no óleo de linhaça.

**Figura 13.** Esquema da reação de oxidação da insaturação e reticulação do óleo de linhaça



Fonte: POTH, 2001.

A "cura" de óleos, ou secagem, como visto na Figura 13, é o resultado da adição de um oxigênio a um composto orgânico, ácido graxo insaturado, resultado da autooxidação que ocorre quando o mesmo é posto em contato com o ar. Este processo é seguido de reticulação (*crosslinking*) das cadeias, ou seja, formação de aglomerados a partir da ligação do oxigênio com outros ácidos graxos presentes no óleo. (MENEGHETTI, 1996; SAUL, 2014; PEETERS *et al.*, 2018). Este processo pode ser catalisado na presença de sais metálicos, especialmente os derivados de cobalto, manganês, chumbo, ferro ou zircônio (POTH, 2001).

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

A resina de *Protium heptaphyllum* foi adquirida no comércio varejista na cidade de Macapá, Brasil. Apresenta-se como âmbar, com coloração cinza escuro, sólido, obtido da forma bruta com presença de galhos e folhas da planta. O óleo de linhaça (Corfix, Porto Alegre), foi obtido no comércio local da cidade de Porto Alegre, Brasil. É um óleo de coloração amarela clara límpida, cru, não polimerizado. Os catalisadores, octanoato de cobalto 12% e octanoato de zircônio 18%, foi obtido a partir de doação da empresa Miracema Nuodex, Guarulhos, Brasil. Ambos os catalisadores são utilizados como catalisadores na indústria de tintas, foram recepcionados em frascos próprios, no estado líquido, dissolvido em etanol. Enquanto que o clorofórmio P.A 99,98% e o clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) foram obtidos da Sigma Aldrich®.

### 4.2 MÉTODOS

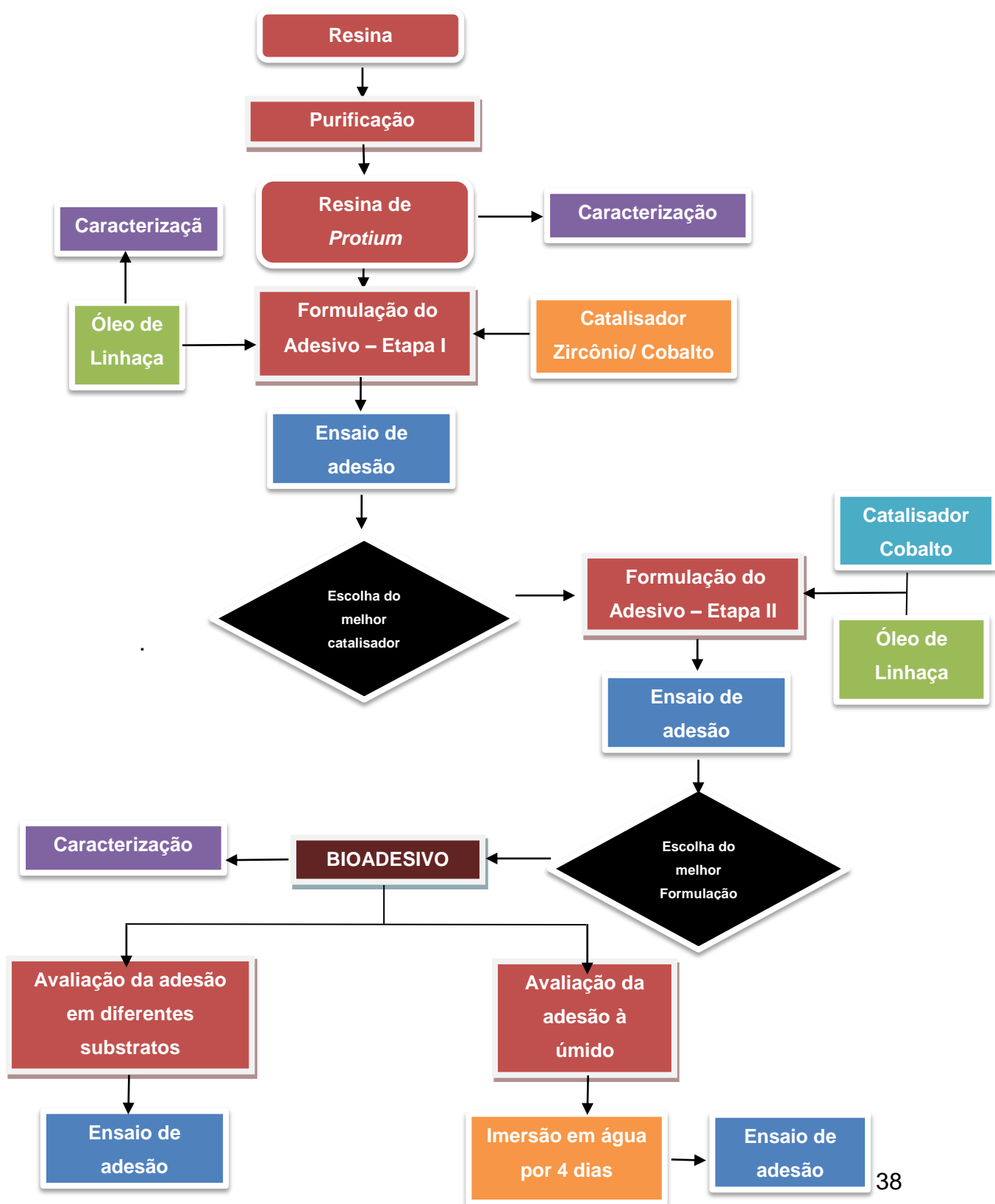
As amostras de resina de *Protium heptaphyllum*, após a aquisição, passaram por uma etapa de purificação, para eliminar resíduos e corpos estranhos presentes no material. Em seguida, com o objetivo de identificar componentes majoritários presentes na resina de *Protium heptaphyllum* realizou-se a identificação de constituintes através de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ .

Na Etapa I, objetivou-se selecionar qual catalisador iria proporcionar os melhores resultados de adesão do catalisador. Para tanto, o principal método utilizado para avaliar etapas importantes para o desenvolvimento do adesivo foi o ensaio de adesão utilizando o ensaio mecânico em corpos de prova *single-lap* utilizando a tensão de cisalhamento de uma área de colagem específica.

Na Etapa II, o ensaio de adesão foi utilizado para obtenção das melhores formulações de adesivo utilizando para tanto o catalisador selecionado na Etapa I. O ensaio de adesão foi conduzido utilizando várias formulações de acordo com um planejamento estatístico de  $3^2$ .

O fluxograma mostrado na Figura 14 apresenta o procedimento metodológico utilizado neste trabalho.

**Figura 14.** Fluxograma do procedimento experimental adotado no trabalho



Realizou-se ainda as análises de caracterização das matérias-primas, resina purificada de *Protium heptaphyllum* e óleo de linhaça, bem como, do adesivo produzido. As análises realizadas nesta etapa foram análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial e infravermelho por transformada de Fourier. Tais caracterizações visavam identificar possíveis diferenças nos gráficos que permitissem avaliar a reação de reticulação para a produção do bioadesivo. Além disso, foi avaliado o teor de água que o bioadesivo absorve em um tempo pré-determinado para da mesma forma se avaliar o processo de reticulação.

A adesão do bioadesivo ainda foi avaliado, comparando-se dois tipos de substratos (madeira e aço carbono), bem como, a adesão à úmido ambas as análises utilizando corpos de prova do tipo *single-lap*. Em seguidas são apresentadas as descrições de cada método utilizado no trabalho.

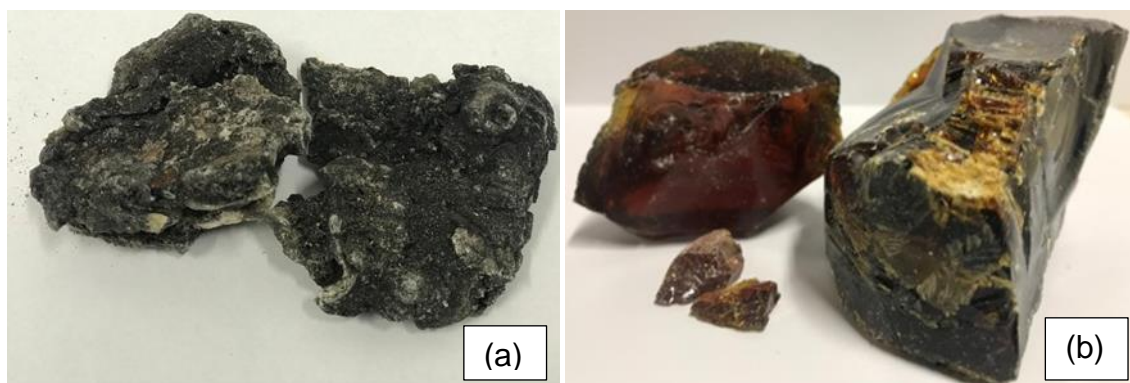
#### **4.2.1 Purificação da resina de *Protium heptaphyllum***

A purificação da resina foi realizada a partir de uma extração sólido/líquido do *Protium heptaphyllum* com o uso de clorofórmio P.A 99,98%, fornecido pela empresa Sigma Aldrich, em extrator soxhlet por 8 horas a temperatura de 80°C. Após o processo de extração, através da retirada do material residual de *Protium heptaphyllum* do tubo extrator, utilizou-se o próprio soxhlet para recuperação da maior parte do solvente utilizado.

O extrato foi submetido a aquecimento em estufa à 105°C por 24 horas para a concentração do extrato e retirada de traços de solvente. Após o processo de aquecimento do extrato, a resina era obtida pelo resfriamento do frasco.

A resina obtida após tratamento (rendimento de 92%), apresentou uma coloração vermelho-laranjado, sólido e translúcido, conforme pode ser visto na Figura 15. Posteriormente, a resina foi cominuída com uso de pistilo e almofariz. Tal procedimento tem por objetivo aumentar a superfície de contato da resina para auxiliar durante a reação de reticulação com o óleo de linhaça.

**Figura 15.** Resina de *Protium heptaphyllum* (a) antes e (b) após purificação.



Fonte: elaborado pelo autor.

#### 4.2.2 Identificação dos constituintes da resina de *Protium heptaphyllum* por RMN $^{13}\text{C}$ e RMN $^1\text{H}$

Para identificação dos principais compostos presentes na resina purificada de *Protium heptaphyllum* utilizou-se a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Para tanto, preparou-se com concentração de 60 mg/mL em clorofórmio deuterado. Todas as amostras foram analisadas a 50 °C em espectrômetro Bruker Company®, Avance III, 300 MHz.

### 4.2.3 Formulação do adesivo

#### 4.2.3.1 Etapa I – Escolha do Catalisador

A formulação do bioadesivo de *Protium heptaphyllum* foi desenvolvida em duas etapas. Na primeira, determinou-se o melhor catalisador que produzirá os melhores resultados de adesão através da análise de tensão de cisalhamento. Os catalisadores utilizados foram o octanoato de cobalto 12% (Co 12) e octanoato de zircônio 18% (Zr 18), ambos fornecidos pela Empresa Miracema NUODEX. Para tanto, utilizou-se três formulações com concentrações fixas de 0,5% de catalisador (m/m) e variando-se a proporção de resina/óleo de linhaça de acordo com a Tabela 4 abaixo:

**Tabela 4.** Formulações de adesivos utilizados para escolha do catalisador.

| <b>Amostra</b> | <b>Proporção mássica<br/>(breu/óleo)</b> | <b>Tipo de Catalisador(%)</b> |
|----------------|--|-------------------------------|
| BF01           | 90/10                                    | 0,5 Co 12*                    |
| BF02           | 80/20                                    | 0,5 Co 12*                    |
| BF03           | 70/30                                    | 0,5 Co 12*                    |
| CS01           | 90/10                                    | 0,5 Zr 18**                   |
| CS02           | 80/20                                    | 0,5 Zr 18**                   |
| CS03           | 70/30                                    | 0,5 Zr 18**                   |

(\*) Co 12 - Octanoato de Cobalto 12%

(\*\*) Zr 18 – Octanoato de Zircônio 18%

Fonte: elaborado pelo autor

A reação de reticulação foi processada em recipiente metálico de capacidade de 100 mL através da mistura dos componentes precursores (resina e óleo de linhaça) e os catalisadores nas proporções previstas na Tabela 4, à temperatura de 100 °C durante 5 minutos, posteriormente, o bioadesivo produzido era impregnado nos corpos de prova.

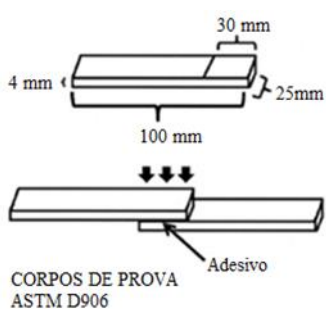


O método para avaliação da adesão baseou-se na norma ASTM D906 modificada. Este método consiste na análise de tensão de cisalhamento utilizando corpos de provas colados com adesivo, em uma área pré-determinada, através de juntas *single-lap*.

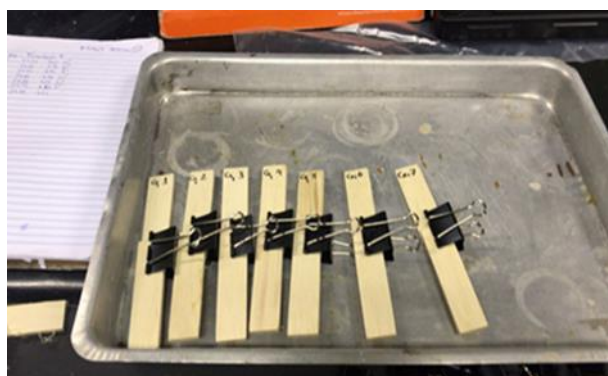
A Figura 16 apresenta o detalhamento dos corpos de prova produzidos nesta etapa. Foram utilizados 7 (sete) corpos de prova de madeira laminada de eucalipto reflorestado de 4 mm de espessura, nas dimensões de 100x25 mm, como mostrado na Figura 16a. O bioadesivo nas formulações foram impregnados na superfície do substrato com uma gramatura de 154 g/m<sup>2</sup>, em uma área de colagem de 30x25 mm, depois presos com auxílio de clipe duplos.

Os corpos de prova foram acondicionados em estufa DELEO, modelo ABAR-FC, com recirculação de ar à 60 °C por 48 horas, para a completa reação de reticulação de acordo com Menegheti (1996). Os ensaios mecânicos de tensão de cisalhamento foram realizados em máquina universal de ensaios Instron EMIC 23-5D com célula de carga de 5 kN. Os corpos de prova foram posicionados nas garras da máquina de forma que a força de tração fosse aplicada no plano da linha de cola, com taxa de afastamento de 10 mm/min.

**Figura 16.** Corpos de prova em substratos de madeira – (a) as especificações da ASTM D906 e (b) detalhe dos corpos de prova produzidos no trabalho



(a)



(b)

Fonte: elaborado pelo autor.

Os ensaios mecânicos de cisalhamento dos corpos de provas foram analisados estatisticamente em software livre PAST, versão 2.17c. Utilizou-se

análise de variância (ANOVA) e Teste de Turkey ao nível de 95% de significância.

#### 4.2.3.2 Etapa II – Escolha da Melhor Formulação

Na segunda etapa, o objetivo foi determinar a melhor formulação do bioadesivo, considerando a proporção de resina *Protium heptaphyllum* e óleo de linhaça, utilizando o catalisador de octanoato de cobalto 12%, selecionado na primeira etapa. Para tanto, realizou-se a elaboração de um planejamento estatístico. Neste planejamento optou-se por estudar a relação entre quantidade de resina/óleo de linhaça e a concentração de catalisador através de um planejamento experimental fatorial  $3^2$ , de acordo com a Tabela 5.

**Tabela 5.** Formulações utilizadas de acordo com o planejamento  $3^2$

| Amostra | Proporção mássica<br>(resina/óleo) | Teor de Catalisador (%) |
|---------|------------------------------------|-------------------------|
| BF01    | 90/10                              | 0,5 Co 12*              |
| BF02    | 80/20                              | 0,5 Co 12*              |
| BF03    | 70/30                              | 0,5 Co 12*              |
| BF04    | 90/10                              | 1 Co 12*                |
| BF05    | 80/20                              | 1 Co 12*                |
| BF06    | 70/30                              | 1 Co 12*                |
| BF07    | 90/10                              | 2 Co 12*                |
| BF08    | 80/20                              | 2 Co 12*                |
| BF09    | 70/30                              | 2 Co 12*                |

(\*) Co 12 - Octanoato de Cobalto 12%

Fonte: elaborado pelo autor

A reação de reticulação definidas foram processada em recipiente metálico de capacidade de 100 mL através da mistura dos componentes precursores (resina e óleo de linhaça) e catalisador de octanoato de cobalto 12% nas proporções previstas na Tabela 5, à temperatura de 100 °C durante 5

minutos, posteriormente, o bioadesivo produzido era impregnado nos corpos de prova.

Foram realizados ensaios de 7 (sete) corpos de prova para cada formulação, utilizando-se, para cada formulação, testes de contraprova com outros 7 (sete) corpos de prova, totalizando 126 (cento e vinte e seis) corpos de prova analisados. Além disso, os resultados de tensão de cisalhamento das formulações foram comparados a um padrão de resina de *Protium heptaphyllum* sem a reação de reticulação e sem adição de óleo de linhaça. Nesta etapa, utilizou-se o método de ensaio ASTM D906 modificado em substratos de madeira laminada de eucalipto reflorestado.

O bioadesivo e o padrão de resina “*in natura*” foram impregnados na superfície do substrato com uma gramatura de 154 g/m<sup>2</sup>, em uma área de colagem de 30x25 mm, depois presos com auxílio de clipe duplos. Os corpos de prova foram submetidos a aquecimento em estufa à 60°C durante 48 horas. As análises foram realizadas em máquina universal de ensaios Instron EMIC 23-5D com célula de carga de 5 kN com taxa de afastamento das garras de 10 mm/min.

Os ensaios mecânicos de cisalhamento dos corpos de provas foram analisados estatisticamente em software livre PAST, versão 2.17c. Utilizou-se análise de variância (ANOVA) e Teste de Turkey ao nível de 95% de significância.

#### **4.2.4 Caracterização dos Materiais Precusores e o Bioadesivo**

As análises de estabilidade térmica (TG e DTG), análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em amostras de resina de *Protium heptaphyllum* purificada, óleo de linhaça e o adesivo produzido a partir da formulação que obteve os melhores resultados de tensão de cisalhamento na etapa dois (formulação BF2). Cabe ressaltar que a amostra ensaiada na análise de cisalhamento foi armazenada para a realização dos ensaios de caracterização.

#### 4.2.4.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em equipamento TGA Q50 V20.13 Build 39, com taxa de aquecimento de 20 °C/min, com rampa de aquecimento de temperatura ambiente até 840 °C, em uma atmosfera inerte de N<sub>2</sub> na vazão de 100 mL/min. Foi utilizado um cadinho de alumina e a massa de amostra aproximada da amostra foi de ~15 mg de amostra.

#### 4.2.4.2 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

Na análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizou-se o calorímetro da TA Instrument com módulo de resfriamento com nitrogênio. As amostras de ~5 mg foram analisadas utilizando taxa de aquecimento de 10 °C/min, com rampa de aquecimento de 25 a 200 °C, em ambiente de nitrogênio com vazão de 50 mL/min.

#### 4.2.4.3 Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

Para identificar os principais grupos funcionais da resina *Protium heptaphyllum* e do óleo de linhaça foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier através do equipamento Perkin-Elmer Frontier, com auxílio de pastilha de KBr. As leituras foram feitas por transmitância no intervalo de 4000-650 cm<sup>-1</sup>. Enquanto que, para a avaliação do espectro de infravermelho do bioadesivo de *Protium heptaphyllum*, utilizou-se o aparelho Frontier Perkin Elmer, com acessório de reflexão total atenuada (UATR), utilizando intervalo de número de onda de 4000 a 700 cm<sup>-1</sup>, 16 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### **4.2.5 Absorção de Água**

Para o ensaio de absorção de água foi utilizado o método descrito por Oliveira (2020), utilizando a melhor formulação obtida na Etapa 2 do ensaio de adesão (formulação BF2). Este método consistiu em colocar uma porção com massa aproximada de 0,70g, seca, do adesivo em água e avaliar, durante o tempo total de 8 horas, com medições de massa feitas em intervalos de 2 em 2 horas, a variação de massa que o adesivo apresentou. A análise foi realizada em duplicata.

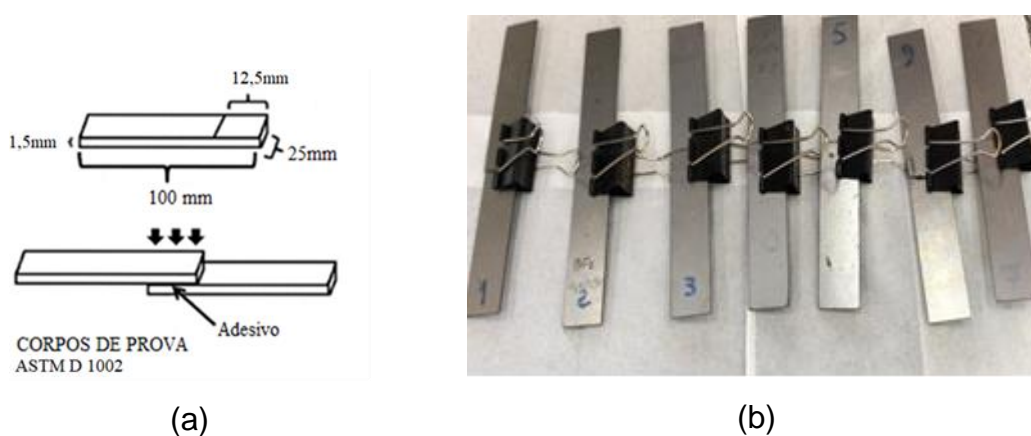
#### **4.2.6 Avaliação da Adesão em Diferentes Substratos**

Nesta etapa avaliou-se o desempenho do adesivo de *Protium heptaphyllum* em comparação a um adesivo comercial de *policloropreno* com o uso de dois substratos, madeira laminada e aço-carbono, através de ensaios de adesão utilizando tensão de cisalhamento. A escolha do adesivo de policloropreno para comparação neste trabalho foi devido ao setor moveleiro do Estado do Amapá utilizar muito tal adesivo para laminação e colagem de placas de MDF, contudo, sabe-se que tal adesivo é bastante tóxico.

A análise de tensão de cisalhamento, realizada em substratos de madeira laminada de eucalipto reflorestado de 4 mm de espessura, utilizou a norma ASTM D906 modificada, método utilizado na formulação do adesivo, utilizando as mesmas condições de impregnação e preparo dos corpos de prova utilizado no item 4.3.3.

A Figura 17 apresenta as dimensões dos corpos de prova produzidos no trabalho. Para o ensaio de adesão em substratos de aço-carbono, utilizou-se o método da norma ASTM D1002. Utilizou-se corpos de prova de aço carbono, nas dimensões descritas na Figura 17a, de 1,5 mm de espessura, nas dimensões de 100x25mm.

**Figura 17.** Corpos de Prova em substratos de aço – (a) as especificações da ASTM D 1002 e (b) detalhe dos corpos de prova produzidos no trabalho



Fonte: Elaborado pelo autor.

O bioadesivo e o adesivo de policopreno foram impregnados no substrato de aço em superfície delimitada do corpo de prova com uma gramatura de  $144 \text{ g/m}^2$ , em uma área de colagem de  $12,5 \times 25 \text{ mm}$ , após contato de ambas as placas, este foram presos com auxílio de clipe duplos. Os corpos de prova foram submetidos a aquecimento em estufa à  $60^\circ\text{C}$  durante 48 horas. As análises foram realizadas em máquina universal de ensaios Instron EMIC 23-5D com célula de carga de 5 kN com taxa de afastamento das garras de 1,3 mm/min.

Os ensaios mecânicos de cisalhamento dos corpos de provas foram analisados estatisticamente em software livre PAST, versão 2.17c. Utilizou-se análise de variância (ANOVA) e Teste de Turkey ao nível de 95% de significância.

#### 4.2.7 Avaliação da Adesão à Úmido

A avaliação de adesão de corpos de prova à úmido foi realizada em dois substratos, madeira laminada e aço-carbono, conforme método descrito por Oliveira (2020). Para tanto, os corpos de prova foram submetidos a aquecimento em estufa à 60°C durante 48 horas para cura, posteriormente, foram submersos em água por 4 (quatro) dias em temperatura ambiente, conforme pode ser verificado na Figura 18. O objetivo desse ensaio é de avaliar a diminuição da adesão do adesivo por absorção de água, solubilização do adesivo ou decomposição.

**Figura 18.** Corpos de prova substratos de madeira (a) e aço-carbono (b) submersos em água.



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise de tensão de cisalhamento em substratos de madeira laminada foi realizada de acordo com a norma ASTM D906, enquanto o ensaio de adesão em substratos de aço-carbono utilizou-se o método da norma ASTM D1002, nas mesmas condições dos ensaios realizados anteriormente, no entanto, para este ensaio mecânico foi utilizada a máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL 30.000. O ensaio foi realizado no Laboratório de Resistência dos Materiais, vinculado a Universidade do Estado do Amapá.

Os ensaios mecânicos de cisalhamento dos corpos de provas foram analisados estatisticamente em software livre PAST, versão 2.17c. Utilizou-se análise de variância (ANOVA) e Teste de Turkey ao nível de 95% de significância.

#### **4.2.8 Análise de fratura por micrografia óptica**

A análise das fraturas foi realizada apenas para a avaliação da adesão em diferentes substratos e para a adesão à úmido. As micrografias da área de fratura dos corpos-de-prova foram observadas em microscópio óptico digital modelo U1000X com aumento de 1000x.

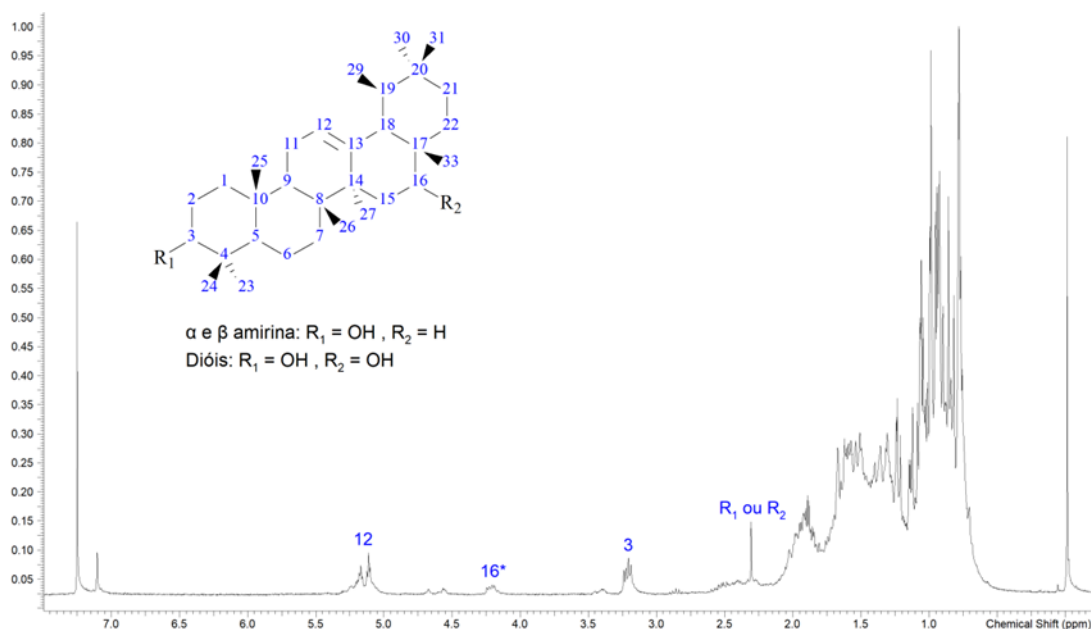


## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

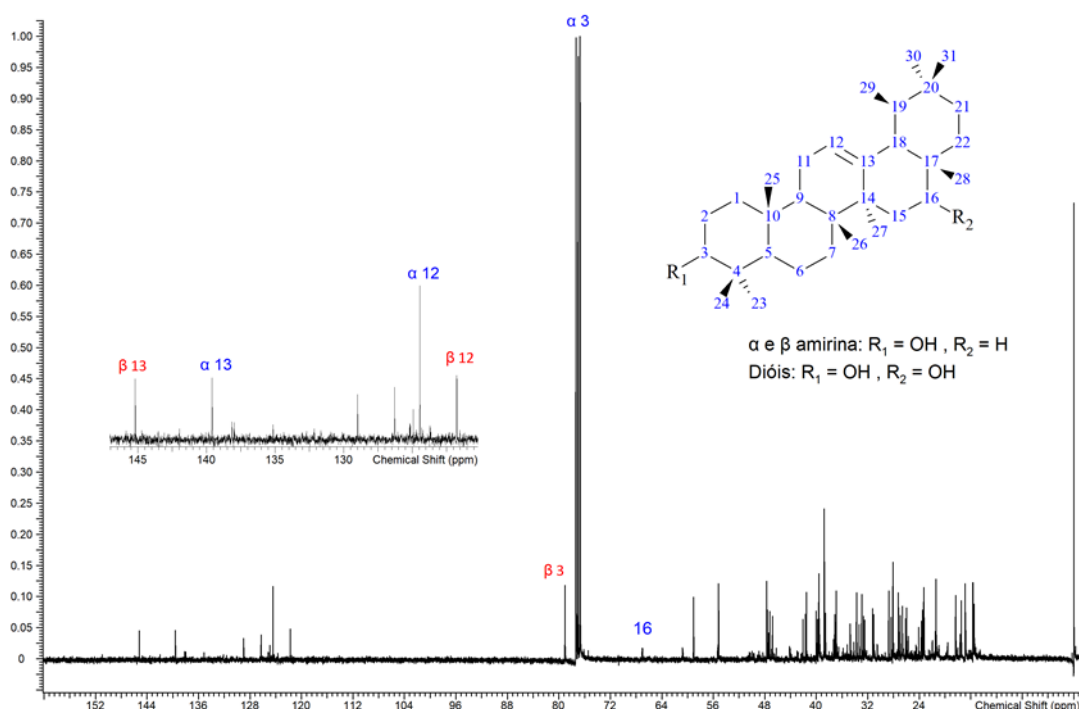
### 5.1 IDENTIFICAÇÃO DOS CONSTITUINTES DA RESINA DE *Protium heptaphyllum* POR RMN $^{13}\text{C}$ E RMN $^1\text{H}$

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  da resina de *Protium heptaphyllum* são apresentados nas Figuras 19 e 20 respectivamente. Neste trabalho, não se objetivou a separação dos componentes majoritários da resina, mas apenas a identificação de grupos químicos de interesse e realizando a análise do RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$  de uma mistura de triterpenos através de picos identificáveis pela literatura. Desta forma, os espectros foram analisados de forma qualitativa, principalmente para identificação de grupos funcionais e de estruturas presentes nos espectros.

**Figura 19.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para a resina de *Protium heptaphyllum*



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Figura 20.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para a resina de *Protium heptaphyllum*

Fonte: Elaborado pelo autor.

A região compreendida entre 0,8 – 2,0 ppm no espectro de RMN  $^1\text{H}$  e 0 a 56 ppm para o espectro RMN  $^{13}\text{C}$  são referentes a carbonos pertencentes a cadeia carbônica, não sendo possível identificar compostos com base no deslocamento químico dos mesmos. Além disso, não foram observados picos de deformação química acima de 150 ppm o que poderia indicar a presença de terpenos com a presença de duas insaturações na cadeia (MAIA *et al.*, 2000)

Observa-se no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  picos intensos a  $\beta$ -79,07 ppm e  $\alpha$ -77,03 ppm, referentes à carbonos na posição  $\text{C}_3$  ligados a hidroxilas (C-OH), sendo confirmado pelo duplo dubleto presente em 3,25 ppm no espectro de RMN  $^1\text{H}$  característicos de H ligado a carbono adjacente à hidroxila. Além disso, picos de compostos triterpênicos são encontrados no RMN  $^{13}\text{C}$  com deslocamento químico de 144,6 ppm (C13) e 121,26 ppm (C12), característicos de  $\beta$ -amirina, bem como, em 139 ppm (C13) e 124 ppm (C12) identificando  $\alpha$ -amirina (VIEIRA JUNIOR; SOUZA; CHAVES, 2007) (VÁSQUEZ; PALAZON; NAVARRO-OCAÑA, 2012).

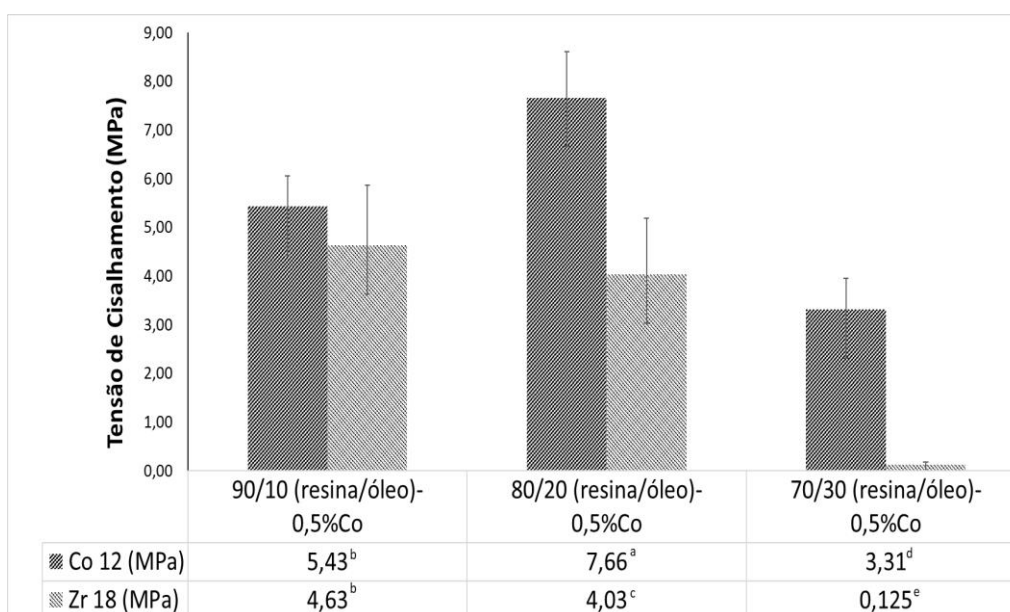
Pico no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em 67,4 e 66,4 ppm, decorrentes a carbonos carbinólicos, na posição C16, bem como, o aparecimento de duplo duplete em 4,2 ppm em RMN  $^1\text{H}$  são decorrentes a presença de dióis, como breína e maniladiol (MAIA *et al.*, 2000; VIEIRA JUNIOR; SOUZA; CHAVES, 2007). A partir dos resultados obtidos tanto através do RMN  $^1\text{H}$  e do RMN  $^{13}\text{C}$  foi possível detectar a presença de terpenos  $\alpha$  e  $\beta$  amirinas, bem como, de dióis, como a breína e o maniladiol, o que permite afirmar que para a reação de reticulação há disponibilidade de grupos reativos como hidroxilas e insaturação.

## 5.2 FORMULAÇÃO DO ADESIVO

### 5.2.1 Primeira Etapa

Os resultados do ensaio de adesão utilizando os catalisadores octanoato de cobalto 12% (Co 12) e octanoato de zircônio 18% (Zr 12) podem ser visualizados na Figura 21.

**Figura 21.** Resultados de ensaio de adesão – 1<sup>o</sup> Etapa



(\*) Co 12 - Octanoato de Cobalto 12%; (\*\*) Zr 18 – Octanoato de Zircônio 18%  
 Letras diferentes nas colunas representam formulações estatisticamente diferentes ( $p < 0,05$ )  
 Fonte: Elaborado pelo autor.

Os ensaios com o catalisador de Co 12 apresentaram maiores valores de tensão de cisalhamento em comparação ao catalisador Zr 18 em todas as formulações. Contudo, a formulação que possui a proporção de 80/20 (resina/óleo) com concentração de catalisador de 0,5% m/m. (BF2) apresentou os melhores resultados de tensão de cisalhamento (7,66 MPa). As formulações que utilizam o catalisador Co 12 apresentam diferenças estatisticamente significativas quando comparadas às mesmas formulações utilizando como catalisador o Zr 18, com exceção da formulação 90/10 (resina/óleo), para ambos os catalisadores, que não apresentaram resultados estatisticamente diferentes.

Menegheti (1996) em estudo catalítico da polimerização oxidativa utilizando vários catalisadores à base de cobalto, chumbo e zircônio já havia detectado a superioridade do catalisador de cobalto em relação ao de zircônio para reações de reticulação do óleo de linhaça.

Juita *et al.* (2012) também demonstrou que reações de secagem de óleos insaturados, caso do óleo de linhaça, apresentam melhores desempenhos com a utilização de catalisadores de transição como o cobalto e o manganês. Os resultados deste trabalho obtiveram resultados semelhantes com relação ao catalisador. Por esse motivo, para a segunda etapa serão utilizados nas formulações apenas o catalisador a base de cobalto.

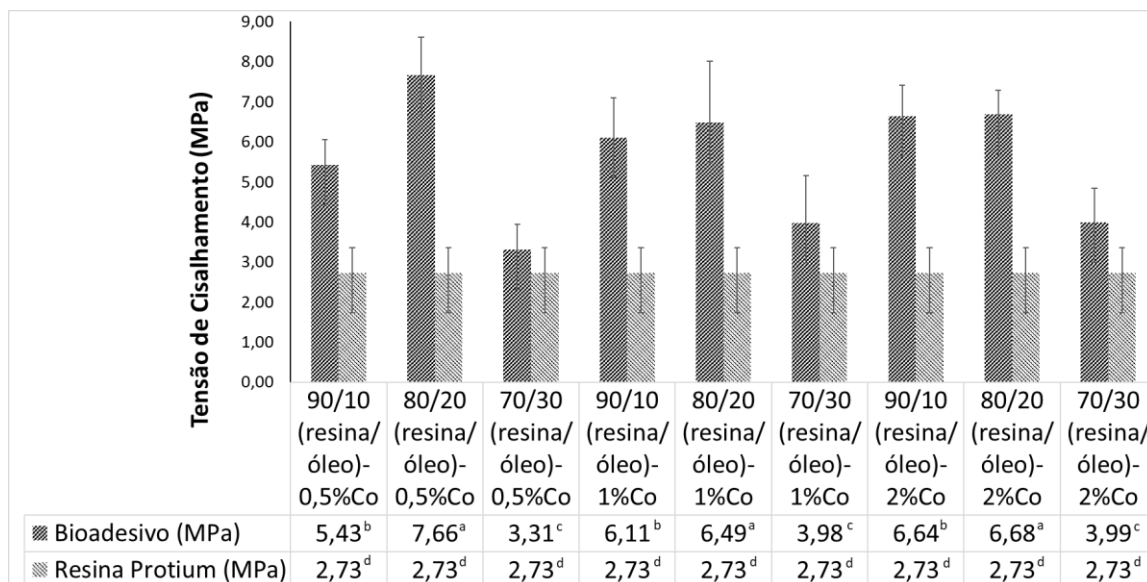
### **5.2.2 Segunda Etapa**

Os resultados do ensaio de adesão relativos a segunda etapa de desenvolvimento do bioadesivo, para as nove formulações do planejamento estatístico, conforme a Tabela 5, podem ser observados na Figura 22.

Não foram identificadas diferenças estatísticas nas formulações onde manteve-se a proporção de resina/óleo, variando-se apenas a concentração de catalisador. Apesar disso, as formulações que possuíam proporção de resina/óleo de 80/20 apresentaram resultados de tensão de cisalhamento geralmente superiores as demais formulações. A partir deste resultado, opta-se

neste trabalho por produzir o adesivo de *Protium heptaphyllum* com a menor proporção de catalisador utilizado, 0,5% Co 12.

**Figura 22.** Tensão de cisalhamento das formulações do planejamento 3<sup>2</sup>.



(\*) Co 12 - Octanoato de Cobalto 12%

Letras diferentes nas colunas representam formulações estatisticamente diferentes (p<0,05)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, os resultados da Figura 22 foram comparados com a adesão da resina de *Protium heptaphyllum* "in natura", ou seja, sem a reação de reticulação. Observa-se que a média da tensão de cisalhamento obtida para a resina é de 2,73 MPa apresentando valor médio abaixo do obtido em todas as formulações de bioadesivo.

Apesar disso, as formulações que apresentaram a maior proporção de resina/óleo, 70% de resina e 30% de óleo de linhaça, apresentaram os menores valores para tensão de cisalhamento, indicando que com esta concentração, parte do óleo não reagido possa estar plastificando o bioadesivo, diminuindo com isso, o processo de cura do adesivo. Tal afirmação é coerente visto que óleos vegetais têm sido empregados como plastificantes,

pois, diminuem a resistência do polímero a deformação como resultado da diminuição do atrito intermolecular (MADALENO, ROSA, RAMOS, 2009).

O mesmo comportamento pode ser observado na elaboração de polióis para produção de poliuretanas utilizando óleos vegetais. Parakar *et al.* (2021) observou que em função da composição variadas de ácidos graxos presentes nos óleos vegetais, a reação de ozonólise produz mono, di e trióis que durante reação de produção da poliuretana parte dos polióis não reagem e atuam como plasticante do material formado, o que para o autor é benéfico. Contudo, para o adesivo de *Protium heptaphyllum*, esta porção de óleo não reagido na reação de reticulação acabou por diminuir a força de coesão, o que justifica os valores baixos de tensão de cisalhamento. A Tabela 6 apresenta os resultados dos parâmetros da ANOVA para a formulação de adesivo BF que utiliza catalisador Co 12.

**Tabela 6.** Resultados da ANOVA para as formulações – 2ª Etapa

| Fatores          | GL | SQ     | QM    | Estat. F | P-valor          |
|------------------|----|--------|-------|----------|------------------|
| Óleo             | 2  | 111,81 | 55,90 | 62,78    | <b>1,356E-14</b> |
| Catalisador      | 2  | 0,98   | 0,49  | 0,55     | 0,57             |
| Óleo:Catalisador | 4  | 11,01  | 2,75  | 3,092    | <b>0,023</b>     |
| Resíduos         | 52 | 46,30  | 0,89  |          |                  |

SQ – Soma de quadrados; QM – Quadrado médio; GL – graus de liberdade;

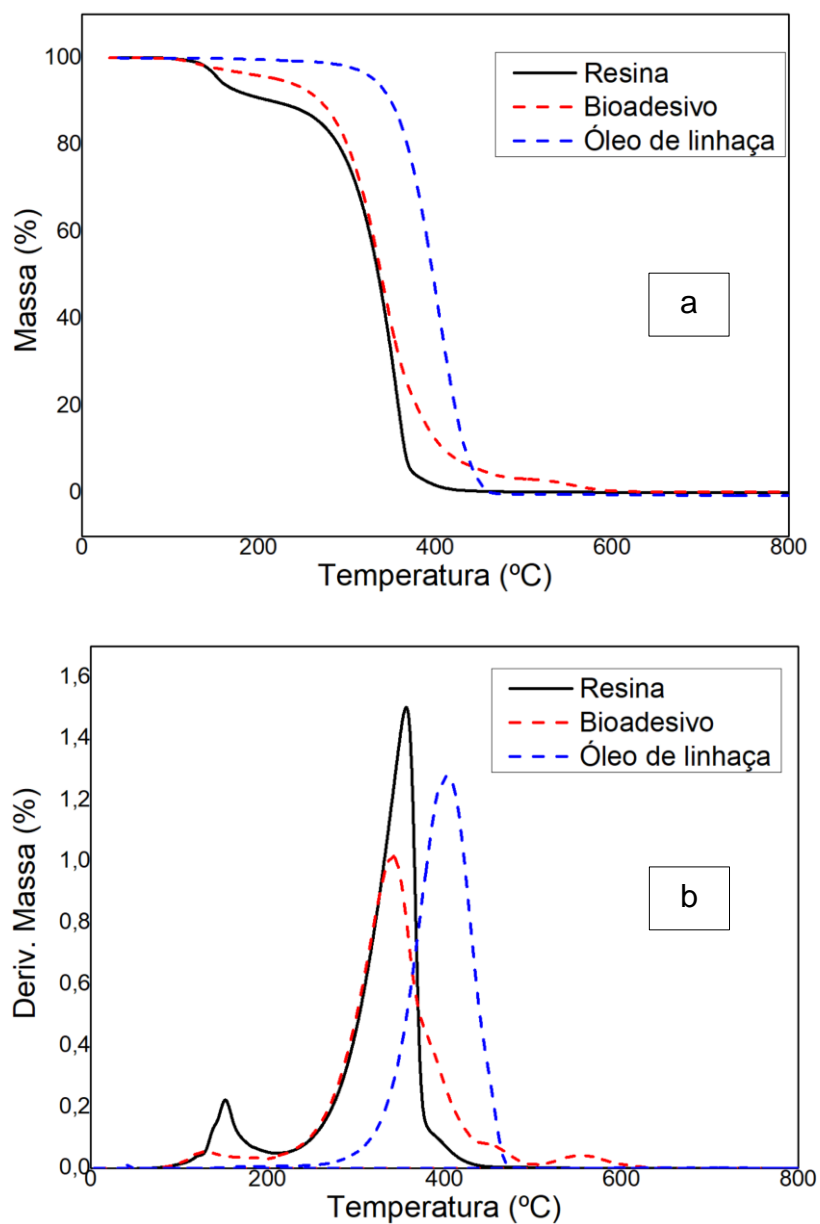
Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se que o fator óleo foi significativo ( $p$ -valor  $<0,05$ ), indicando que a quantidade de óleo atuou como um fator que interfere na adesão do adesivo. Também é observado efeito de interação significativo entre os fatores óleo e catalisador, ou seja, a presença do catalisador se faz necessária para a reação de cura do sistema, no entanto, não atua como um fator decisivo para o aumento da adesão ao cisalhamento ( $p$ -valor  $>0,05$ ).

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PRECURSORES E O BIOADESIVO

As curvas de TGA e suas respectivas derivadas (DTG) da resina purificada *Protium heptaphyllum*, óleo de linhaça e bioadesivo (formulação BF2) são apresentadas na Figura 23.

**Figura 23.** Curvas de TGA (a) e DTG (b), dos materiais precursores e bioadesivo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 23b mostra dois eventos térmicos para a resina, quatro eventos térmicos para o bioadesivo, enquanto para o óleo de linhaça a degradação ocorre em uma única etapa. O primeiro evento térmico para a resina surge entre 106 e 201 °C e é atribuído à perda de componentes voláteis. Nota-se que a resina ( $\Delta m_1 = 9,28\%$ ) apresenta maior variação na perda de massa do que o adesivo ( $\Delta m_1 = 4,10\%$ ), o que pode ser devido aos processos térmicos de aquecimento a 100 °C até liquefação e cura a 60 °C usado para preparar o adesivo.

A Tabela 7 apresenta os valores da estabilidade térmica a 5% de perda de massa ( $T_{5\%}$ ), e a perda de massa ( $\Delta m_i$ ) e temperatura de pico ( $T_{max}$ , que é a temperatura da taxa máxima de decomposição obtida a partir das curvas DTG) de cada evento térmico observado para as curvas.

**Tabela 7.** Eventos Térmicos do óleo de linhaça, resina e bioadesivo de *Protium*

| Amostras           | $T_{5\%}$<br>(°C) | Eventos térmicos |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   | Cinza<br>(%) |
|--------------------|-------------------|------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|--------------|
|                    |                   | 1º               |                   | 2º              |                   | 3º              |                   | 4º              |                   |              |
|                    |                   | $\Delta m$<br>%  | $T_{max}$<br>(°C) | $\Delta m$<br>% | $T_{max}$<br>(°C) | $\Delta m$<br>% | $T_{max}$<br>(°C) | $\Delta m$<br>% | $T_{max}$<br>(°C) |              |
| Resina             | 155               | 9,28             | 152               | 90,65           | 357               | -               | -                 | -               | -                 | 0,07         |
| Óleo de<br>linhaça | 331               | 100              | 404               | -               | -                 | -               | -                 | -               | -                 | 0,00         |
| Bioadesivo         | 222               | 4,10             | 129               | 89,48           | 341               | 3,36            | 457               | 2,84            | 556               | 0,22         |

Fonte: Elaborado pelo autor.

O segundo evento térmico é observado entre 201 e 435 °C e está relacionado à perda dos componentes principais (amirinas e dióis) da resina *Protium heptaphyllum*, conforme relatado por Silva Junior *et al.* (2017) e Vieira Junior; Souza; Chaves (2007). Silva Junior *et al.* (2017) mostraram que os isômeros  $\alpha$ - e  $\beta$ -amirinas, principais componentes da resina *Protium heptaphyllum*, são degradados na faixa de 210 a 380 °C. Vieira Junior; Souza; Chaves (2007) obtiveram resultados semelhantes para a resina *Protium heptaphyllum*. Nesta etapa, perde-se a massa remanescente da resina ( $\Delta m_2 =$



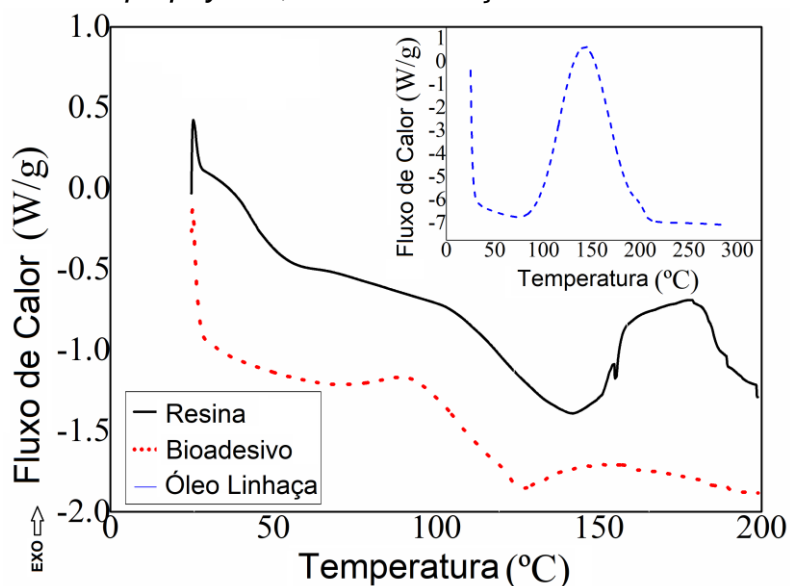
90,65%), enquanto para o bioadesivo observa-se um alargamento do pico ( $\Delta m_2 = 89,48\%$ ).

Analisando a  $T_{max}$  de ambos os picos, observa-se que a resina possui o maior valor; no entanto, isso não significa que tenha uma maior estabilidade térmica, uma vez que o alargamento do pico é deslocado para uma temperatura mais alta e o terceiro e o quarto picos adicionais são identificados para o bioadesivo.

O terceiro (ombro) e o quarto eventos térmicos foram observados apenas para o bioadesivo. Ocorreram na faixa de temperatura de 435 a 498 °C para o terceiro pico ( $\Delta m_2 = 3,36\%$ ) e de 498 a 607 °C para o quarto pico ( $\Delta m_2 = 2,84\%$ ). Esses picos podem ser a decomposição a partir de macromoléculas ou oligômeros formados a partir da reticulação da resina *Protium heptaphyllum* com o óleo de linhaça, uma vez que possuem  $T_{max}$  superior ao da resina bruta e do óleo de linhaça.

Os resultados de DSC, para a primeira rampa de aquecimento, da resina *Protium heptaphyllum*, óleo de linhaça e bioadesivo (formulação BF2) são apresentados na Figura 24.

**Figura 24.** Curvas de DSC para as amostras de resina de *Protium heptaphyllum*, óleo de linhaça e bioadesivo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O óleo de linhaça apresentou pico exotérmico entre 75 e 200 °C, com máximo próximo a 150 °C. Lazzari e Chiantore (1999) demonstraram que esse pico exotérmico, na faixa de 100 a 200 °C, é resultado da formação de peróxidos que reagem com ligações duplas conjugadas características de óleos que passaram por algum tipo de tratamento ou pré-polimerização.

Assim, infere-se que o óleo de linhaça comercial utilizado na preparação do bioadesivo já foi oxidado em algum nível, provavelmente devido à exposição ao meio ambiente. Por outro lado, a resina apresentou dois eventos endotérmicos, compatíveis com os resultados relatados por Vieira Junior *et al.* (2005) para a resina *Protium heptaphyllum*. O primeiro aparece próximo a 52 °C, com entalpia de 3,3 J/g e está associado ao amolecimento do material. O segundo surge na faixa de 100 a 160 °C e é mais intenso, com entalpia de 24,89 J/g. Isso é atribuído à perda de materiais voláteis, como água ou solvente, que provavelmente são resíduos do processo de purificação. Tais resultados são compatíveis aos observados por Vieira *et al.* (2014), pois, em seus termogramas de DSC foi possível observar eventos endotérmicos indicativos de evaporação e decomposição de substâncias adsorvida na amostra de resina analisada.

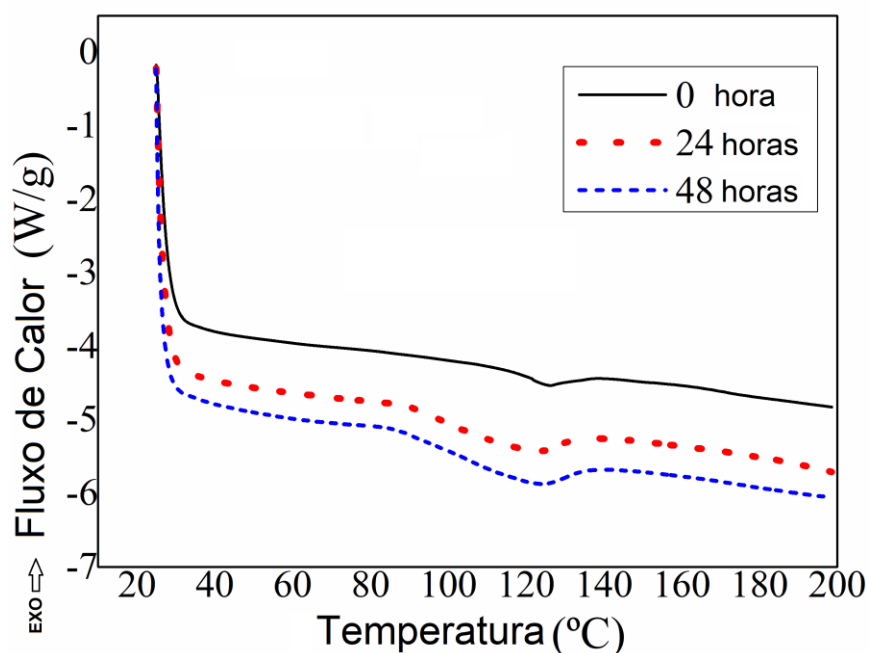
Para o adesivo, a curva DSC exibiu dois eventos exotérmicos, com o primeiro ocorrendo na faixa de 63 a 126 °C, com entalpia de 15,32 J/g, e o segundo na faixa de 126 a 190 °C com entalpia de 7,50 J/g. Ambos os eventos podem indicar uma cura em duas etapas do adesivo, em que na primeira etapa ocorre por meio da oxidação do óleo de linhaça ou reações de grupos OH da resina com grupos insaturados de óleo de linhaça, enquanto a segunda etapa ocorre com reticulação entre as cadeias de óleo de linhaça ou entre o óleo de linhaça e componentes da resina *Protium heptaphyllum* (amirinas e dióis).

A oxidação dos triglicerídeos, utilizando metais de transição, como o cobalto, como catalisadores, ocorre a partir da abstração do hidrogênio dos grupos metileno presentes na insaturação. O catalisador de cobalto fornece a formação de hidroperóxidos e sua decomposição devido à formação de íons estáveis. A combinação desses radicais inicia a reação de reticulação (LIMA *et al.*, 2018). Outras reações de término possíveis descritas por Charamzová *et al.*

(2018) sugerem que grupos alcóxis, formados a partir de grupos hidroxila (componentes principais da resina *Protium heptaphyllum*), podem ser combinados com radicais de insaturações. Tais reações podem estar ocorrendo simultaneamente o que justificaria a cura do adesivo em duas etapas.

Para avaliar se o evento exotérmico observado para o bioadesivo na Figura 24 é de cura, os termogramas de DSC foram avaliados em 0, 24 e 48 h de cura. Os resultados são apresentados na Figura 25. Em geral, as curvas também mostraram dois eventos exotérmicos e uma evolução na energia liberada foi observada. O primeiro evento (70 a 125 ° C) liberou 5,22 J/g em 0 h e 8,60 J/g em 48 h. Da mesma forma, o segundo evento exotérmico (125 a 190°C) aumentou de 4,80 J/g em 0 h para 8,61 J/g em 48 h. Assim, o fato de essa energia aumentar com o tempo decorrido de cura do bioadesivo é um indício de que se formam ligações químicas (reticulação), uma vez que esse comportamento é característico de um processo de cura.

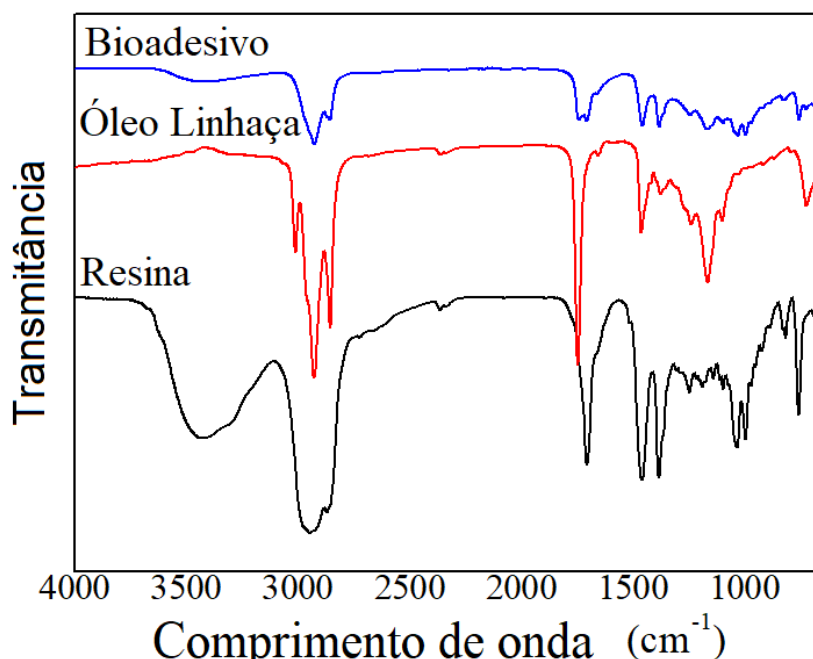
**Figura 25.** Curvas de DSC curves para amostras de bioadesivo em 0, 24 e 48 horas de cura.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na comparação dos espectros de infravermelho da resina e bioadesivo, Figura 26, a principal diferença é a diminuição da intensidade das bandas em  $3430$  e  $3100\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes aos grupos OH dos componentes da resina (amirinas, breína e maniladiol) e a de grupos  $=\text{CH}$  do óleo de linhaça, respectivamente. A redução da banda OH é possivelmente conseqüência da reação do grupo OH com ligações duplas por meio de um mecanismo de oxidação (CHARAMZOVÁ *et al.*, 2018). A banda  $=\text{C-H}$  é indicativa de reticulação da resina com o óleo de linhaça, uma vez que o bioadesivo não apresenta esta banda. Tais processos podem ser correlacionados com os resultados de DSC, nos quais foi observada uma cura em duas etapas.

**Figura 26.** Espectro de FTIR para os materiais precursores e bioadesivo.

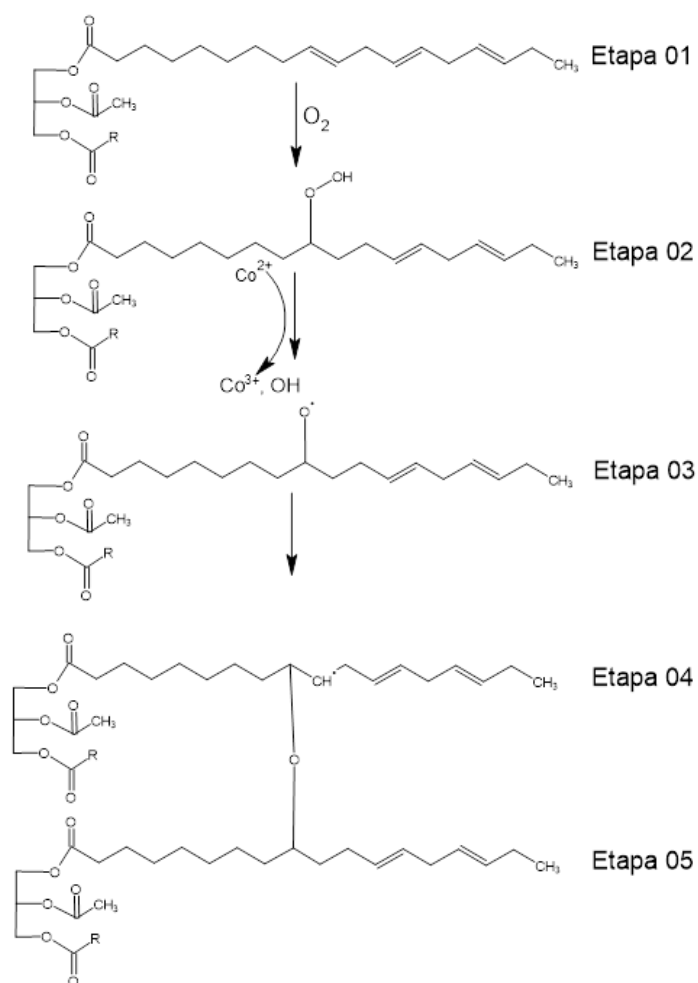


Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos resultados obtidos é possível presumir um mecanismo simplificado da reação de reticulação da resina e do óleo de linhaça, conforme pode ser visto na Figura 27, que apresenta a reação de oxidação apenas do óleo de linhaça.

Observa-se na Etapa 02 da Figura 27 que ocorreu a eliminação de hidrogênio com a formação de hidroperóxidos, o que foi observado a partir dos espectros de FTIR da Figura 26, com o desaparecimento da banda = C-H no comprimento de onda de  $3008\text{ cm}^{-1}$ , o que como já foi mencionado, indica de reticulação do óleo de linhaça, uma vez que o espectro de FTIR do bioadesivo não apresenta esta banda (CHARAMZOVÁ *et al.*, 2018).

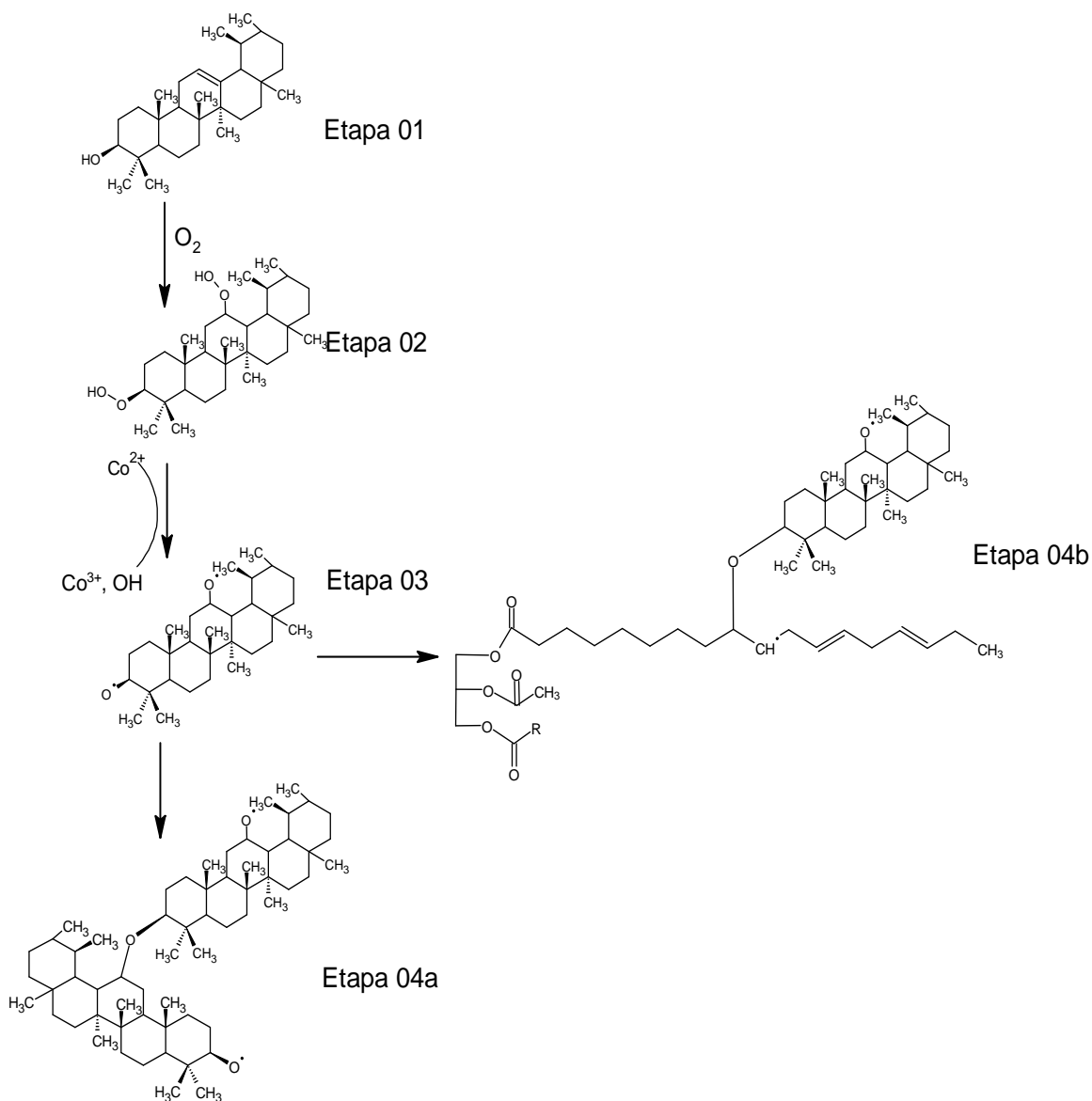
**Figura 27.** Mecanismo de reticulação do óleo de linhaça na presença de catalisadores de cobalto.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 28 apresenta provável reação de reticulação da resina de *Protium heptaphyllum*.

**Figura 28.** Mecanismo de reticulação da resina de *Protium heptaphyllum* na presença de catalisadores de cobalto.



Fonte: elaborado pelo autor.

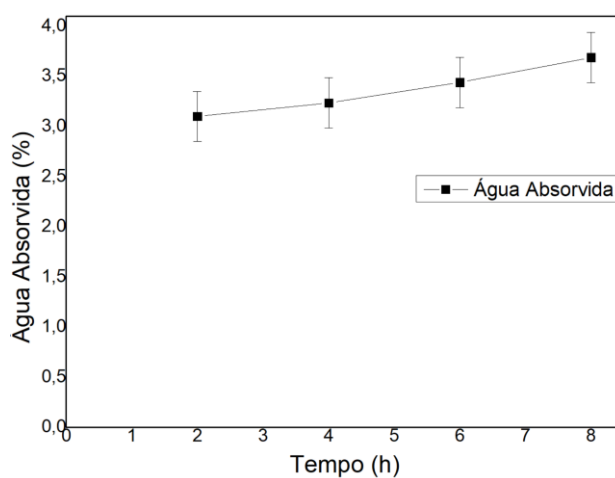
O mecanismo apresenta na etapa 02 a formação de hidroperóxidos, na presença de catalisadores de cobalto e sua decomposição, seguida de uma Etapa 03 onde há a formação de radicais que iniciam a reação de reticulação da Etapa 04a e 04b, combinação da  $\alpha$ -amirina (componente majoritário da resina) com ela mesma e combinação da  $\alpha$ -amirina com triglicérido do óleo de linhaça, respectivamente (LIMA *et al.*, 2018). Propôs-se formação de hidroperóxidos a partir dos grupos -OH da  $\alpha$ -amirina, bem como, a partir da perda de hidrogênio de grupos metilenos da insaturação, pois, a partir do espectro de FTIR da resina é possível observar a diminuição da banda de hidroxila para o espectro de FTIR do bioadesivo. O que também foi observado com relação a banda de insaturação do C=C (aproximadamente em  $1650\text{ cm}^{-1}$ ) presentes no espectro da resina que apresentou considerável diminuição da intensidade para o espectro de bioadesivo.

Além disso, a apresentação das Etapas 04a e 04b, que demonstram dois mecanismos prováveis de reticulação da  $\alpha$ -amirina, está compatível com as curvas de DSC que apresentam cura do adesivo em duas etapas, bem como, com as curvas de DTG do bioadesivo que apresentaram terceiro e quarto evento térmico de decomposição, indicando tratar-se de dois produtos diferentes da reação de reticulação da resina de *Protium heptaphyllum* como observado na Figura 28.

#### 5.4 ABSORÇÃO DE ÁGUA DO ADESIVO

Os resultados do teor em percentagem de absorção de água do bioadesivo de *Protium heptaphyllum* é mostrado na Figura 29.

**Figura 29.** Percentagem de água absorvida pelo bioadesivo de *Protium heptaphyllum*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Pode-se observar valores baixos do teor de absorção de água, inferiores a 4%, sugerindo que a resina de *Protium heptaphyllum*, durante a reação para obtenção do bioadesivo, teve sua estrutura reticulada na presença de catalisador de cobalto, o que contribuiu para sua hidrofobicidade.



A Figura 30 apresenta as fotos das amostras de bioadesivo antes e após o período de ensaio de absorção de água.

**Figura 30.** Adesivo de *Protium heptaphyllum* antes do ensaio de absorção de água (a) e após 8 horas submerso em água (b)



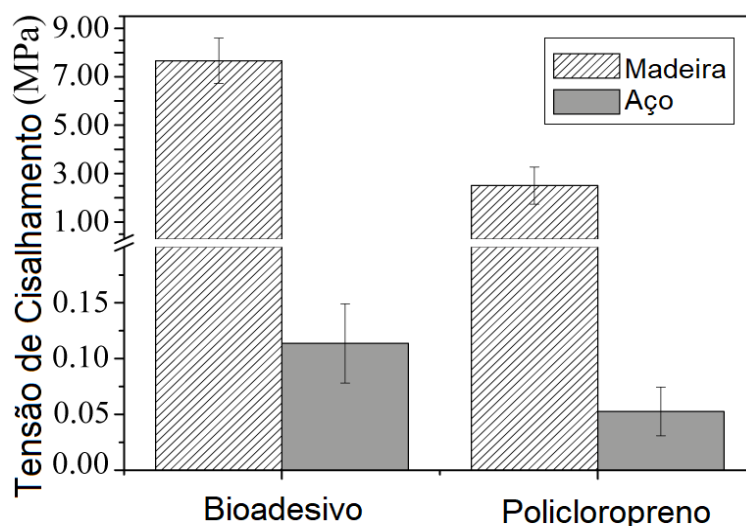
Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da Figura 30, não foi possível detectar aumento de volume do adesivo após o tempo total, o que ocorre para adesivos que são hidrofílicos, caso do adesivo de proteína de soja. Zeng *et al.* (2021), observou que com o aumento da reticulação de bioadesivos a base de proteína de soja, a partir do uso de agentes reticulantes com a presença de vários grupos epóxi e cadeias longas, ocorre o aumento de resistência a absorção de água. Tais resultados também foram obtidos por Pang *et al.* (2020), que também utilizou agentes reticulantes com presença de grupos epóxi para a reação de *crosslinking* de adesivos a base de soja.

## 5.5 AVALIAÇÃO DA ADESÃO DO ADESIVO EM DIVERSOS SUBSTRATOS

A realização da comparação entre a resistência de adesão do bioadesivo e o adesivo comercial pode ser observada na Figura 31 e a Tabela 08 apresenta os valores da estatísticas da ANOVA obtidos. A amostra de bioadesivo utilizada nesta etapa foi avaliada por meio de ensaios de adesão em substratos de aço carbono e madeira a partir da formulação 80:20 (resina/óleo) utilizando 0,5% (m.m) de catalisador Co 12.

**Figura 31.** Resultados comparativos da tensão de cisalhamento de amostras nos substratos de aço e madeira.



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 8.** Resultados da ANOVA para os substratos avaliados.

| Substrato | Fator             | SQ      | DF | QM      | F     | P-valor                      |
|-----------|-------------------|---------|----|---------|-------|------------------------------|
| Metal     | Entre grupos      | 13018   | 1  | 13      | 14,89 | <b>0,00272</b>               |
|           | Dentro dos grupos | 10489   | 12 |         |       |                              |
| Madeira   | Entre grupos      | 85,6104 | 1  | 85,6104 | 109,4 | <b>4,702.10<sup>-7</sup></b> |
|           | Dentro dos grupos | 8,60465 | 11 | 0,78224 |       |                              |

Fonte: Elaborado pelo autor.

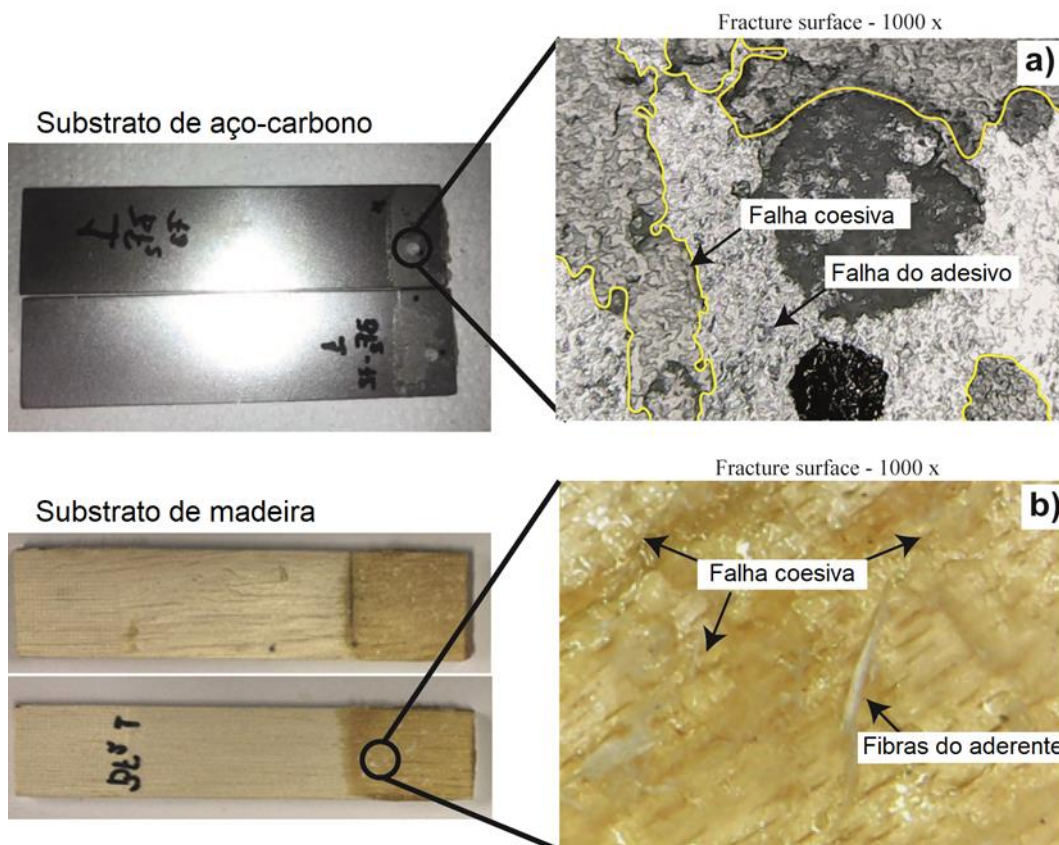
Comparando o bioadesivo e o policloropreno, observa-se que a força de adesão do primeiro é 3 vezes maior que a do segundo para o substrato de madeira e 2 vezes para o substrato metálico. Em termos de desempenho entre os substratos, a diferença foi significativamente maior, sendo a tensão de cisalhamento do substrato de madeira laminada de 67 vezes do substrato metálico para o bioadesivo e 47 vezes para o policloropreno.

Esse resultado está relacionado à maior afinidade da resina com o material de madeira, que possui grupos superficiais que facilitam as interações físicas e uma rugosidade que favorece a ancoragem mecânica. Além disso, a penetração do adesivo nos poros do substrato (efeito de absorção) proporciona maior resistência, sendo que esse efeito aparece para a madeira, mas está ausente para o substrato metálico (GARDNER, 2015). Os valores de tensão de cisalhamento de tração são muito superiores aos obtido por Vieira *et al.* (2014), que empregou resina *Protium heptaphyllum* bruta como adesivo e atingiu apenas 0,14 MPa de tensão de cisalhamento usando madeira como substrato. Este melhor desempenho é atribuído principalmente à reticulação com óleo de linhaça. Além disso, o óleo de linhaça atua como lubrificante interno, proporcionando ganhos na deformação e eliminando o problema de fragilidade relatado por Vieira *et al.* (2014).

Comparado com o adesivo de policloropreno, o bioadesivo de *Protium heptaphyllum* foi superior, evidenciado pelos maiores valores médios de tensão de cisalhamento para ambos os substratos que foram estatisticamente diferentes ( $p < 0,05$ ) de acordo com a ANOVA (Tabela 08). A diferença de desempenho foi mais visível para o substrato de madeira, uma vez que o bioadesivo foi três vezes maior que o policloropreno.

A Figura 32 mostra micrografias da área fraturada de amostras de testes de resistência de adesão para ambos os substratos.

**Figura 32.** Micrografia da superfície fraturada dos ensaios de corpos de prova de aderência do adesivo *Protium heptaphyllum*, realizados em aço carbono (a) e madeira como substratos (b) em ensaio de adesão a seco.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com Wei *et al.* (2020), existem três falhas diferentes que podem ocorrer em adesivos: falha adesiva, falha coesiva e falha na mistura. Neste trabalho, diferentes falhas foram observadas nos substratos testados. Para o substrato metálico, ocorreram áreas onde o adesivo se despreendeu completamente do substrato (área delimitada), caracterizando falha adesiva e partes onde a área de contato ainda apresentava adesivo, apresentando fratura coesiva.

O intertravamento mecânico, a adsorção e a ligação química são os três mecanismos primários que controlam a adesão (BALDAN, 2012). Além disso, a

rugosidade da superfície metálica é outro fator decisivo para a interação (CHEN *et al.*, 2018). Portanto, um dos motivos que pode ter contribuído para que o adesivo tenha apresentado falha adesiva é o fato de o substrato não ter passado por nenhum tipo de pré-tratamento para aumentar a aderência.

Para o aderente de madeira, a falha coesiva é percebida em regiões da área de colagem com parte das fibras aderentes (Figura 32b), que para o padrão ASTM D5573-99 pode ser definido como falha de leve-fibra-rasgo (falha LFT). Em ambos os casos, a ocorrência de falhas de coesão pode estar relacionada a uma ligeira reticulação do bioadesivo (SILVA; OCHSNER; ADAMS, 2011), que não formou um entrelaçamento consistente entre as moléculas que são necessárias para impedir uma fratura de coesão precoce durante o cisalhamento do bioadesivo. Por outro lado, indica que o adesivo Protium heptaphyllum tem uma fixação ao substrato mais forte do que a resistência interna (coesão), necessária para o comportamento de aderência (WEI *et al.*, 2020).

### 5.3 AVALIAÇÃO DA ADESÃO DO ADESIVO À ÚMIDO

Os resultados do ensaio de adesão à úmido para os corpos de prova em substratos em madeira e aço-carbono podem ser visualizados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Resultados do ensaio de adesão – 4ª etapa

| Ambiente exposto  | Tensão de cisalhamento (MPa) |                          |
|-------------------|------------------------------|--------------------------|
|                   | Substrato de madeira         | Substrato de aço-carbono |
| A Úmido           | —*                           | 0,158±0,113 <sup>a</sup> |
| A Seco (3º etapa) | 7,66 ± 0,94                  | 0,119±0,036 <sup>a</sup> |

\*Todos as amostras descolaram após 4 dias imersos em água

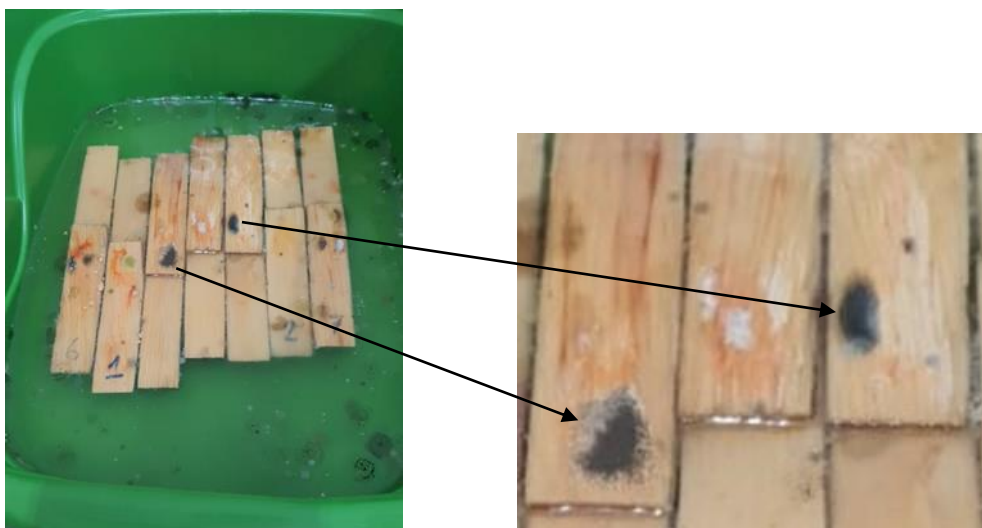
Letras diferentes nas colunas representam formulações estatisticamente diferentes (p<0,05)

Fonte: Elaborado pelo autor.

Não foi possível a realização dos ensaios de adesão à úmido nos substratos de madeira, pois, os mesmos após o período de 4 dias submersos

descolaram-se antes da realização do ensaio. Além disso, foi observado, conforme Figura 33 o aparecimento de fungos na amostra.

**Figura 33.** Corpos de prova de substrato de madeira após 4 dias submersos em água (esquerda) e ampliação com detalhe de colônia de fungos (direita)

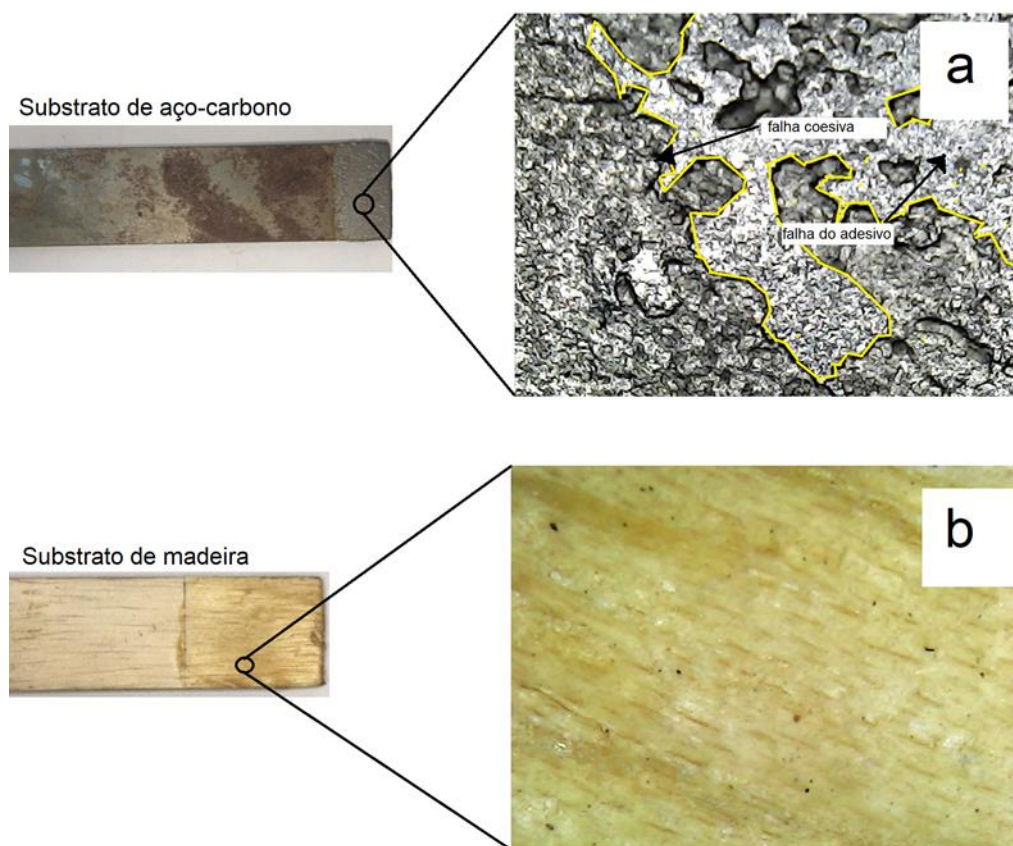


Fonte: Elaborado pelo autor.

Contudo, os corpos de prova de substrato de aço-carbono, apesar da oxidação ocorrida nas placas, continuaram aderidas pelo adesivo de *Protium heptaphyllum*. Pode-se observar, através dos resultados de ensaio de adesão da Tabela 10, que estes corpos de prova, tanto a seco quanto a úmido, apresentaram resultados estatisticamente compatíveis, demonstrando que o adesivo não foi solubilizado ou degradado pelo contato com a água. O que pode ser comprovado fazendo a análise da fratura do adesivo dos corpos de prova a úmido, pois, é possível observar as mesmas falhas do adesivo e coesivas apresentadas na Figura 32 para o substrato metálico quando do ensaio de adesão realizado a seco.

Na figura 34 visualiza-se as micrografias da superfície fraturada dos corpos de prova em substratos de aço e madeira a úmido.

**Figura 34.** Micrografia da superfície fraturada dos ensaios de corpos de prova de aderência do adesivo Protium heptaphyllum, realizados em aço carbono (a) e madeira como substratos (b) em ensaio de adesão a úmido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Desta forma, supõe-se que o substrato de madeira sofreu descolagem devido as células vegetais presentes na estrutura do corpo de prova terem sofrido turgescência, o que possivelmente contribuiu para a fratura do adesivo. Além disso, a partir da análise de fratura do adesivo em substrato de madeira, Figura 32 b, observa-se uma melhor molhabilidade do adesivo sobre o substrato de madeira, sem qualquer distinção de falha do adesivo, indicando que o alargamento das fibras vegetais, durante a hidratação, possa ter corroborado para a infiltração do adesivo entre as fibras vegetais da madeira.

## 6. CONCLUSÕES

Através de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , foi confirmado que a resina *Protium heptaphyllum* é composta principalmente por terpenos ( $\alpha$ -amirina e  $\beta$ -amirina) e dióis (breína e maniladiol). As análises termogravimétricas revelaram que a resina *Protium heptaphyllum* se decompõe em duas etapas e o bioadesivo em quatro. As duas etapas adicionais do bioadesivo apresentam maior estabilidade térmica e surgiram após a reticulação com óleo de linhaça. A calorimetria exploratória diferencial demonstrou que a cura bioadesiva ocorre em duas etapas, marcadas por dois eventos exotérmicos na faixa de 70-140 ° C. Evidências de um processo de cura foram adicionalmente notadas nos espectros de FTIR, nos quais bandas importantes, como OH e = C-H, desapareceram após a cura bioadesiva.

O resultado da tensão de cisalhamento demonstra que a reticulação com óleo de linhaça melhora a resistência de adesão em relação à resina, e que a presença do óleo na composição promove uma lubrificação interna, proporcionando ganhos de deformação e eliminando um problema de fragilidade relatado anteriormente na literatura. Observou-se ainda que a formulação 80/20 (resina/óleo) utilizando como catalisador o octanoato de cobalto 12% obteve os melhores resultados de adesão.

Foi possível inferir que apesar da concentração de catalisador não ser um fator decisivo para o aumento da adesão do bioadesivo aconselha-se realizar a produção do adesivo a baixas concentrações para diminuição de custos de produção.

Quanto a absorção de água, constatou-se que o adesivo de *Protium heptaphyllum* apresenta baixos valores de absorção o que remete a possibilidade de que a reação de reticulação possa ter permitido uma maior hidrofobicidade do adesivo. Além disso, foi possível detectar através das análises de caracterização por termogravimetria, calorimetria diferencial exploratória e infravermelho da resina de *Protium*, do óleo de linhaça e do bioadesivo produzido que há eventos que permitem identificar que a reação de reticulação se processou.



Em relação aos substratos testados, verificou-se que a resistência de adesão é maior para o substrato de madeira, representando cerca de sete vezes a obtida para o metálico. Foi realizada uma comparação com um adesivo comercial (policloropreno) e o bioadesivo de *Protium heptaphyllum* apresentou nítida superioridade, sendo a diferença de desempenho mais visível para o substrato de madeira.

A investigação da superfície de fratura revelou que os corpos de prova de ambos os substratos apresentavam falha coesiva, o que significa que o adesivo *Protium heptaphyllum* tem uma fixação ao substrato mais forte do que a resistência interna (coesão).

Embora se tenha comparado apenas com o policloropreno, os resultados dos ensaios mecânicos demonstram o potencial do adesivo *Protium heptaphyllum* para competir com adesivos tradicionais disponíveis no mercado.

Em conclusão, tendo em vista os bons resultados obtidos para o substrato de madeira, considera-se que o bioadesivo preparado a partir do adesivo *Protium heptaphyllum* possui potencial para emprego em movelaria, laminação ou ainda para a produção de compósitos que utilizem resíduos de madeira.

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Produção de compósitos utilizando o adesivo como matriz;
- Realização de testes de fadiga no substrato;
- Testes de intemperismo com adesivo, bem como, compósitos produzidos a partir do uso do adesivo;
- Estudo de micrografias obtidas por MEV;
- Realização de outros testes de aderência, como o teste de arranque.

## REFERÊNCIAS

- ALBINO, Rayane C. et al. Phytochemistry Oxidation of monoterpenes in *Protium heptaphyllum* oleoresins. **Phytochemistry**, v. 136, p. 141–146, 2017.
- ADDIS, C.C., KOH, R. S. & GORDON, M. B. (2020). Preparation and characterization of a bio-based polymeric wood adhesive derived from linseed oil. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 102, 102655. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102655>.
- ASTM D 906. American Society for Testing Materials. **Standard Test Method for Strength Properties of Adhesives in Plywood Type Construction in Shear by Tension Loading**. West Conshohocken, 2017.
- ASTM D 1002-10, **Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-Lap-Joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (Metal-To-Metal)**. West Conshohocken, 2019.
- ASTM D5573-99. **Standard Practice for Classifying Failure Modes in Fiber-Reinforced-Plastic (FRP)**. West Conshohocken, 2019
- BALDAN, A. Adhesion phenomena in bonded joints. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 38, p. 95-116. 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2012.04.007>
- BANDEIRA, P. N., DEUSDÊNIA, O., PESSOA, L., TERESA, M., TREVISAN, S., & GOMES, L. (2002). METABÓLITOS SECUNDÁRIOS DE *Protium heptaphyllum* MARCH **Quim.**, 25(6), 1078–1080.
- BARNWAL, B.K. ; SHARMA, M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. **Renewable and Sustainable Energy**. v. 9, August 2005, p. 363-378.
- BIERMANN, Ursula et al. Renewable Raw Materials Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry Angewandte. **Angew. Chem. Int.**, p. 3854–3871, 2011
- BUENO, P. O. **Análise Comparativa entre Juntas de "Single-Lap" e "Wavy-Lap" de Compósitos Unidas Por Adesivos**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2002.
- BUTT, M. A. *et al.* Theory of Adhesion and its Practical Implications: A critical review. **Journal of Faculty of Engineering & Technology**, p. 21-45. 2007
- CHARAMZOVÁ, I., VINKLÁREK, J., KALENDA, P.; HONZÍČEK, J. (2018).. Application of Oxovanadium Complex Stabilized by N,N,N,N-Chelating Ligand in Air-Drying Paints. **Coatings**, 8, 204. doi:10.3390/coatings8060204.

CHEN, P., WANG, Y., LI, J., WANG, H., ZHANG, L. . Adhesion and erosion properties of epoxy resin composite coatings reinforced with fly ash cenospheres and short glass fibers. **Progress in Organic Coatings**, 125, 2018, p. 489–499. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.09.029>

COGNARD, P. **Adhesives and sealants: General Knowledge, Application Techniques, New Curing Techniques**. Oxford: Elsevier, 2006.

CONNER, A. H.; BHUIYAN, M. S. H. Wood: adhesive. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.01932-9. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/312924801\\_Wood\\_Adhesives](https://www.researchgate.net/publication/312924801_Wood_Adhesives). Acesso em: 18 ago 2018.

DA SILVA, L. F. M.; CAMPILHO, R. D. S. G. Advances in Numerical Modelling of Adhesive Joints, **SpringerBriefs in Computational Mechanics**, 2011. DOI: 10.1007/978-3-642-23608-2\_1,

DEWICK, P. M. **Medicinal Natural Products: A Biosynthetic Approach**. London: John Wiley & Sons, 2002. 499 p.

EISEN, A; BUSSA, M.; RODER, H. A review of environmental assessments of biobased against petrochemical adhesives. *Journal of Cleaner Production*, n. 277, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124277>

EBNESAJJAD, Sina. **Handbook of Adhesives and Surface Preparation**, p.3–13. 2011, doi:10.1016/b978-1-4377-4461-3.10001-x

FELIPE, L. O.,; BICAS, J. L. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química e sociedade**, v.39, n. 2, p. 120-130, maio 2017. <http://dx.doi.org/10.21577/0104-8899.20160068>

FAN, B.; KAN, H.; KAN, Y. BAI, Y.; HAN, G.; BAI, L.; ZHANG, S.; GAO, Z. An aqueous polyisocyanate adhesive with excellent bond durability for engineered wood composites enhanced by polyamidoamine-epichlorohydrin co-crosslinking and montmorillonite hybridization. **Internacional adhesion and adhesives**, n. 112, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.103022>

GARDNER, Douglas J. et al. Adhesion Theories in Wood Adhesive Bonding. **Progress in Adhesion and Adhesives**, [s. l.], p. 125–168, 2015.

GIGANTE, Bárbara. Resinas naturais TT - Natural resins. **Conservar patrimônio**, Lisboa. n. 1, p. 33–46, 2005.

JI, X., LI, B., YUAN, B. & GUO, M. (2017). Preparation and characterizations of a chitosan-based medium-density fiberboard adhesive with high bonding strength and water resistance. **Carbohydrate Polymers**, 176, 273–280. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.100>.

JI, X. & GUO, M. (2018). Preparation and properties of a chitosan-lignin wood adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 82, 8–13. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.12.005>.

LAZZARI, Massimo; CHIANTORE, Oscar. Drying and oxidative degradation of linseed oil. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 65, n. 2, p. 303–313, 1999.

LIMA, Ewelyne M. *et al.* Triterpenes from the protium heptaphyllum resin – Chemical composition and cytotoxicity. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, [s. l.], v. 24, n. 4, p. 399–407, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bjp.2014.06.003>

LIMA, G. E.S., NUNES, E. V., DANTAS, R. C, SIMONE, C. A., MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. (2018). Catalytic Behaviors of CoII and MnII Compounds Bearing  $\alpha$ -Diimine Ligands for Oxidative Polymerization or Drying Oils. **J. Braz. Chem. Society**, 29, 412–418. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170155>.

LLIGADAS G, RONDA JC, GALIÀ M, CÁDIZ V. Renewable polymeric materials from vegetable oils: A perspective. **Mater Today**. 2013;16(9):337-343. doi:10.1016/j.mattod.2013.08.016

LOUREIRO, A. M. V.; BORSCHIVER, S.; COUTINHO, P. L. A. Tendências Tecnológicas de Adesivos e Selantes Aplicados na Construção Civil. **Technology management e innovation**, v. 9, 2009.

KARIUKI, S. W.; WACHIDA, J.; KAWIRA, M.; MURITHI, G. Crop residues used as lignocellulose materials for particleboards formulation. **Heliyon**, n. 6, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05025>

MAIA, R., ROCHA BARBOSA, P., GUARÉ CRUZ, F., FRANCA ROQUE, N., & FASCIO, M. (2000). Triterpenos da resina de protium heptaphyllum March (Bourseraceae): Caracterização em misturas binárias. **Química Nova**, 23(5), 623–626.

MANDARINO, José Marcos Gontijo; ROESSING, Antonio Carlos; BENASSI, Vera de Toledo. **Oleos Alimentos Funcionais**. Londrina: Embrapa Soja, 2005.

MARQUES, Delcio Dias *et al.* Chemical composition of the essential oils from two subspecies of Protium heptaphyllum. **Acta Amazonica**, [s. l.], v. 40, n. 1, p. 227–230, 2010.

MENEGHETTI, Simoni M. Estudo Catalítico da Polimerização Oxidativa em Sistemas Alquídicos - Utilização do Modelo Óleo de Linhaça. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Pós-graduação em Química. Porto Alegre, 1996. p. 160.

MO, J., WANG, F., XU, Z., FENG, C. FANG, Y., TANG, X. & SHEN, X. (2019). Characterization and performance of soybean protein modified by tyrosinase. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 92, 111–118. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.04.013>.

MOGHADAM, P. N., YARMOHAMADI, M., HASANZADEH, M. & NURI, S. (2016). Preparation of polyurethane wood adhesives by polyols formulated with polyester polyols based on castor oil. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 68, 273–282. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.04.004>.

NORSTRÖM, E., FOGELSTRÖM, L., NORDQVIST, P., KHABBAZ, F., & MALMSTRÖM, E. (2015). Xylan - A green binder for wood adhesives. **European Polymer Journal**, 67, 483–493. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.02.021>

OLEA; R. S.G.; ROQUE, N. F. Análise de mistura de triterpenos por RMN de <sup>13</sup>C. **Química Nova**. 13 (4). 1990.

OLIVEIRA, P. R., MAY, M. PANZERA, T. H., SCARPA, F. & HIERMAIER, S. (2020). Reinforced biobased adhesive for eco-friendly sandwich panels. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 98, 102550. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102550>.

OLIVEIRA, A. S. **Desenvolvimento e caracterização de adesivos de proteína de soja isolada e ácido tânico para uso em madeira**. Monografia (TCC). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Engenharia de materiais. Porto Alegre, 2020.

PANG, H., ZHAO, S., WANG, Z., ZHANG, W., ZHANG, S. & LI, J. (2020). Development of soy protein-based adhesive with high water resistance and bonding strength by waterborne epoxy crosslinking strategy. **International Journal of Adhesion and Adhesives**. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2020.102600>.

PARAKAR, P. M.; PRABHUDESAI, M. S.; HATKAR, V. M.; KULKARNI, R. D. Vegetable oil based polyurethane coatings – A sustainable approach: A review. **Progress in Organic Coatings**, n. 156, 2021.

<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106267>

PEETERS, Loes H. M. et al. Oil type and cross-linking influence growth of *Aureobasidium melanogenum* on vegetable oils as a single carbon source. **MicrobiologyOpen**, [s. l.], n. November 2017, p. 1–12, 2018.

PETRIE, E. M. (1999). **Handbook of adhesive and sealants** (1 ed.). New York: McGraw-Hill. Retrieved from <http://users.fs.cvut.cz/libor.benes/vyuka/lepeni/Handbook of Adhesives and Sealants.pdf>

PIZZI, A.; MITTAL, K. **Handbook of Adhesive Technology**, Revised and Expanded. New York: Marcel Dekker. Disponível em: <<https://www.taylorfrancis.com/books/9780203912225>>. Acesso em 20 ago 2018.

POTH, U. Drying Oils and Related Products. **Encyclopedia of industrial chemistry**. v.11, Münster, 2001, p. 621-623, 2001.

PRADYAWONG, Sarocha *et al.* Adhesion properties of soy protein adhesives enhanced by biomass lignin. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, [s. l.], v. 75, n. February, p. 66–73, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.02.017>>

RONDA, Juan Carlos *et al.* Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis. **European Journal of Lipid Science and Technology**, [s. l.], v. 113, n. 1, p. 46–58, 2011

SAHOO, S. K., KHANDELWAL, V. & MANIK, G. (2019). Synthesis and characterization of low viscous and highly acrylated epoxidized methyl ester based green adhesives derived from linseed oil. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 89,174–177. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.01.007>.

SANDJO, Louis Pergaud; KUETE, Victor. Triterpenes and Steroids from the Medicinal Plant Research in Africa. **Medicinal Plants of Africa**. [s.l.] : Elsevier Inc., 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-405927-6.00004-7>>

SANTOS, R. A. F. **Avaliação das propriedades biológicas dos derivados sintéticos do  $\beta$ -sitosterol e triterpenos** (2010). Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Bahia. Programa de Pós-Graduação em Química, 2010, 106 p.

SAUL, A. C. Obtenção de microcápsulas aplicadas a “tintas inteligentes” de proteção anticorrosiva. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Pós-graduação em Química. Porto Alegre, p. 108, 2014.

SILVA JÚNIOR, Walter Ferreira *et al.* Development, physicochemical characterization and in vitro anti-inflammatory activity of solid dispersions of  $\alpha,\beta$  amyirin isolated from protium oilresin. **Molecules**, [s. l.], v. 22, n. 9, 2017.

SILVA, LUCAS F M; ÖCHSNER, A.; ADAMS, D. ROBERT. **Handbook od Adhesion Technology**. Springer:[s.l.]. v.2. p. 1553, 2011.

SILVA NETO, Almir. **Estudo de tensões e modos de falha no desenvolvimento de adesivos nanomodificados e juntas coladas**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

SILVA NETO, Almir. **Desenvolvimento de um Adesivo Nanomodificado por Grafeno. 2011.** Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG<p>Escola de Engenharia - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2011. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/BUOS-8NWH5T>>.

SUSUNAGA, G. S. et al. Triterpenes from the resin of *Protium heptaphyllum*. **Fitoterapia**, [s. l.], v. 72, n. 6, p. 709–711, 2001.

SUWAN, A.; SUKHAWIPAT, N.; UTHAIPAN, N.; SAETUNG, A.; SAETUNG, N. Some properties of experimental particleboard manufactured from waste bamboo using modified recycled palm oil as adhesive. **Progress in Organic Coatings**. n. 149, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105899>

TURATTI, Jane M.; GOMES, Renato A.R.; ATHIÉ, Ivânia. **Lipídeos: Aspectos Funcionais e Novas Tendências**, Campinas: ITAL, 2002, pp. 9-14, 58-61, 64-

VASQUEZ, L.; PALAZON, J.; OCAÑA, A. The Pentacyclic Triterpenes  $\alpha$ ,  $\beta$ -amyryns: A Review of Sources and Biological Activities. 2012. DOI: 10.5772/27253. Disponível em: <https://www.intechopen.com/embed/phytochemicals-a-global-perspective-of-their-role-in-nutrition-and-health/the-pentacyclic-triterpenes-amyryns-a-review-of-sources-and-biological-activities>.

VIEIRA JUNIOR, Gerardo Magela; SOUZA, Cleide Maria; CHAVES, Mariana Helena. Resina de *Protium heptaphyllum*: Isolamento, caracterização estrutural e avaliação das propriedades térmicas. **Química Nova**, [s. l.], v. 28, n. 2, p. 183–187, 2007

VIEIRA, Raimundo Kennedy et al. Characterization of amazonic white pitch (*protium heptaphyllum*) for potential use as green adhesive. **Journal of Adhesion Science and Technology**, [s. l.], v. 28, n. 10, p. 963–974, 2014.

VILLANUEVA, J. G.V., HUERTAS, P. A.S., GALAN, F. S., RUEDA, R. J. E., TRIANA, J. C. B. & RODRIGUEZ, J. P. C. (2019). Bio-adhesion evaluation of a chitosan-based bone bio-adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 92, 80–88. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2019.04.009>.

XIA, Ying; LAROCK, Richard C. Vegetable oil-based polymeric materials: Synthesis, properties, and applications. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 12, n. 11, p. 1893–1909, 2010

WANG, F., WANG, J., CHU, F., WANG, C., JIN, C., WANG, S., & PANG, J. (2018). Combinations of soy protein and polyacrylate emulsions as wood adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 82(December 2017), 160–165. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2018.01.002>



WEI, H., XIA, J., ZHOU, W., ZHOU, L., HUSSAIN, G., LI, Q., OSTRIKOV, K. (2020). Adhesion and cohesion of epoxy-based industrial composite coatings. **Composites part B**, 193, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108035>.

ZENG, Y.; XU, P.; YANG, W.; CHU, H.; WANG, W.; DONG, W.; CHEN, M.; BAI, H.; MA, P. Soy protein-based adhesive with superior bonding strength and water resistance by designing densely crosslinking networks. **European Polymer Journal**, 142, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110128>