

RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO DAS JUNTAS ADESIVAS PRODUZIDAS COM TRÊS DIFERENTES ESPÉCIES DE MADEIRAS E ADESIVOS VINÍLICOS PARA APLICAÇÕES NÃO ESTRUTURAIS¹

Maurício Pinheiro Oliveira² e Lucas Fiorelli Seraphim³

RESUMO – Os adesivos utilizados na colagem de madeiras para aplicações não estruturais normalmente contêm uma emulsão de poli(acetato de vinila) (PVAc) estabilizada com poli(álcool vinílico) e alguns aditivos. A ligação adesiva formada com essa classe de adesivo é pobre quando exposta à umidade e à temperatura. Nesse contexto, a classificação prévia dos adesivos utilizados para aplicações não estruturais, com resistência à umidade e à temperatura, é muito importante para a qualidade e durabilidade das juntas adesivas. Neste trabalho, foi estudada a influência de três espécies de madeiras (*Fagus sylvatica* L., *Mimosa scabrella* Bentham e *Micropholis* cf. *venulosa* Mart. & Eichler) na resistência ao cisalhamento das juntas adesivas preparadas com três adesivos vinílicos, sintetizados com diferentes concentrações do *N*-butoximetilacrilamida (NBMA). Os ensaios de resistência ao cisalhamento, na linha de colagem, foram realizados sob diferentes ciclos de acondicionamento das juntas adesivas. Os resultados indicaram que há diferenças significativas na resistência de colagem das juntas adesivas e na porcentagem de falha na madeira provocada, tanto pela espécie de madeira quanto pelo tipo de adesivo utilizado. Os adesivos produzidos foram classificados de acordo com a classe de durabilidade, após várias etapas de acondicionamento. Os valores mais altos de resistência ao cisalhamento foram observados nas juntas coladas com as madeiras de *Micropholis* cf. *venulosa* Mart. & Eichler e *Fagus sylvatica* L., com o adesivo AD-3. O menor valor de resistência ao cisalhamento foi observado nas juntas adesivas preparadas com a madeira da espécie *Mimosa scabrella* Bentham. A madeira *Micropholis* cf. *venulosa* Mart. & Eichler mostrou-se mais adequada para a substituição da madeira *Fagus sylvatica* L.

Palavras-chave: Juntas adesivas; Adesivo vinílico; Resistência ao cisalhamento.

SHEAR STRENGTH OF ADHESIVE JOINTS PRODUCED WITH THREE DIFFERENT WOOD SPECIES AND VINYLIC ADHESIVE FOR NONSTRUCTURAL APPLICATIONS

ABSTRACT – Adhesives used for wood bonding for nonstructural applications typically contain an aqueous emulsion of poly(vinyl acetate) stabilized with poly(vinyl alcohol) and some additives. The adhesive bond derived from this class of adhesive is poor when exposed to moisture and temperature. In this context, the previous classification of wood adhesives for nonstructural applications with moisture and temperature resistance is very important to the quality and durability of adhesive joints. In this study, the influence of three wood species (*Fagus sylvatica* L., *Mimosa scabrella* Bentham and *Micropholis* cf. *venulosa* Mart. & Eichler) was studied on shear strength of adhesive joints prepared with three vinyl adhesives synthesized with different concentrations of *N*-butoxymethyl acrylamide (NBMA). The shear strength tests on the glue line were conducted under various conditioning cycles of adhesive joints. The results obtained shows that there are significant differences in bond strength of adhesive joints and percentage of wood failure caused by wood species and adhesive type used. The adhesives produced were classified into durability class after various conditioning treatments. Higher values of shear strength were observed on the glue joints prepared with *Micropholis* cf.

¹ Recebido em 19.06.2013 aceito para publicação em 01.12.2014.

² Universidade Federal de São Paulo, UNIFESP, Departamento de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos, São Paulo, Brasil. E-mail: <mauricio.pinheiro@unifesp.br>.

³ BASF S.A. Guaratinguetá, São Paulo, Brasil. E-mail: <lucas.fiorelli.seraphim@basf.com>.



venulosa Mart. & Eichler and *Fagus sylvatica* L. wood glued with adhesive AD-3. The lowest value of shear strength was observed on the glue joints prepared with *Mimosa scabrella* Bentham wood. *Micropholis* cf. *venulosa* Mart. & Eichler wood seems more suitable to replace *Fagus sylvatica* L. wood.

Keywords: Glue joints; Vinylic adhesive; Shear strength.

1. INTRODUÇÃO

A redução da disponibilidade de espécies de madeiras provenientes de florestas nativas, a rápida industrialização e urbanização e o crescimento dos mercados externos vêm, gradativamente, exigindo dos fabricantes de adesivos ações mais efetivas para o desenvolvimento de adesivos com propriedades diferenciadas de aplicação e menos agressivos ao meio ambiente. Nos últimos anos, o aumento da demanda por produtos mais sustentáveis, aliado ao fortalecimento das novas tecnologias de reaproveitamento da madeira, está impondo uma tendência aos segmentos madeireiro e moveleiro e ao mercado de adesivos para colagem de madeira (OLIVEIRA, 2010).

No passado, a madeira utilizada na fabricação das juntas adesivas tinha como origem as árvores adultas, com diâmetros maiores e provenientes de florestas naturais. Atualmente, com o decréscimo constante do suprimento de madeira proveniente das florestas naturais, tornou-se comum a produção de madeira em ciclos curtos e a sua reutilização por diferentes técnicas de colagem e montagem (BALLARIN; PALMA, 2003). Com isso, os adesivos aquosos, em substituição aos adesivos contendo formaldeído e solventes orgânicos, têm sido muito utilizados em diversas aplicações não estruturais nas indústrias moveleira e madeireira, para colagem de emendas dentadas, laminação, fabricação de vigas laminadas coladas, colagem de painéis e pisos, entre outras aplicações industriais (QIAO; EASTEAL, 2001; OLIVEIRA; DANTAS, 2003; FERREIRA et al., 2012).

A adesão entre os componentes de madeira e outros materiais depende de uma série de fatores relacionados à classificação do adesivo, às propriedades físico-químicas do adesivo, ao procedimento utilizado na etapa da colagem das juntas e na preparação do substrato, da forma geométrica, e, ainda, das condições em que as juntas adesivas serão expostas (MARRA, 1992; PIZZI, 1994). Nos últimos anos, diversos trabalhos foram realizados com o objetivo de entender o comportamento dos diferentes tipos de adesivos utilizados para colagem de madeiras com resistência à umidade e à temperatura (QIAO et al., 2000; LÓPEZ-SUEVOS et al., 2006a; VITAL et al., 2005; BROWN et al., 2007; CLAUß et al., 2011).

Nos ensaios de colagem, envolvendo substratos de madeira, alguns parâmetros são considerados para avaliar o desempenho da junta adesiva, entre eles a tensão de cisalhamento e a porcentagem de falha na madeira. Alta porcentagem de falha na madeira, associada a elevado valor da tensão de cisalhamento, indica que o adesivo possui boa adesão e coesão. No entanto, se a porcentagem de desfibramento for baixa, isso indica a ruptura da junta adesiva na interface com o substrato, apresentando baixa adesão ou baixa coesão na interface com o substrato, em razão de fatores externos relacionados ao substrato e ao adesivo. Na maioria dos casos de ruptura da junta adesiva, tal fato ocorre no substrato ou na interface (substrato/adesivo). Normalmente, as ligações adesivas são enfraquecidas na presença de umidade e temperatura (KABOORANI et al., 2011; CLAUß et al., 2011; STOECKEL et al., 2013).

O aumento da resistência de colagem da junta adesiva, quando exposta a diferentes condições de umidade e temperatura, pode ser obtido, principalmente, com a introdução: *i*) de uma resina fenólica parcialmente solúvel em água na formulação do adesivo (LÓPEZ-SUEVOS; FRAZIER, 2006ab); *ii*) de uma resina melamínica (QIAO et al., 2000; QIAO; EASTEAL, 2001); *iii*) de monômeros funcionais de reticulação e hidrofóbicos na cadeia do copolímero (BROW et al., 2007; OLIVEIRA, 2010; LU et al., 2011). Brown et al. (2007) estudaram o efeito da adição da *N*-metilolacrilamida (NMA) na polimerização em emulsão do acetato de vinila para posterior colagem de madeira. De acordo com esses autores, mudanças significativas na microestrutura do adesivo e no desempenho das juntas adesivas foram observadas em diferentes concentrações do NMA.

Os adesivos aquosos, para colagem de madeiras, são classificados de acordo com a resistência de colagem (durabilidade) da junta adesiva, quando exposta a diferentes condições de umidade e temperatura. No Brasil, as normas mais utilizadas para classificação dos adesivos para colagem de madeiras não estruturais são as Normas DIN-EN-204 (2002) e ASTM D-5751 (1999). A Norma EN 204 classifica os adesivos em quatro categorias e utiliza, nos ensaios de colagem, a madeira

da espécie *Fagus sylvatica* L., “faia”, com densidade entre 0,600-0,800 g cm⁻³ a 12% de umidade. Dessa forma, o estudo da resistência de colagem empregando diferentes espécies de madeiras e diferentes adesivos se faz necessário para entender a influência dessas variáveis na resistência de colagem, sob diferentes condições de umidade e temperatura, além de buscar alternativa local de madeira para efetuar os ensaios de classificação dos adesivos.

Entre as espécies botânicas, *Mimosa scabrella* Bentham e *Micropholis* cf. *venulosa* Mart. & Eichler possuem grande potencial de substituição da madeira descrita pela Norma DIN EN-205 (*Fagus sylvatica* L.) nos ensaios de resistência ao cisalhamento, visto que a madeira obtida dessas espécies é muito utilizada para fabricação de móveis, portas, chapas e outras aplicações industriais. A espécie *Mimosa scabrella* Bentham, mais conhecida como “bracatinga”, ocorre naturalmente nas Regiões Sudeste e Sul do Brasil (CARVALHO, 1994), enquanto a espécie *Micropholis* cf. *venulosa* Mart. & Eichler, mais conhecida como “currupixá”, é proveniente dos Estados do Amazonas, Acre, Pará e de Rondônia, além de ser encontrada na Colômbia, no Peru, na Venezuela e nas Guianas (ROOSMALEN; GARCIA, 2000).

Os objetivos deste trabalho foram sintetizar três diferentes adesivos vinílicos e avaliar a influência das três espécies de madeira (*Fagus sylvatica* L., *Mimosa scabrella* Bentham e *Micropholis* cf. *venulosa* Mart. & Eichler) quanto à resistência ao cisalhamento das juntas adesivas, para buscar alternativa local de madeira para ser utilizada nos ensaios de classificação dos adesivos. As juntas adesivas foram avaliadas sob diferentes ciclos de umidade e temperatura, para entender e compreender o efeito dessas variáveis na resistência ao cisalhamento dessas juntas. Os resultados dos ensaios com a madeira da espécie *Fagus sylvatica* L. foram comparados com os obtidos das juntas preparadas com a madeira das espécies *Mimosa scabrella* Bentham e *Micropholis* cf. *venulosa* Mart. & Eichler.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Na preparação dos adesivos, foram utilizados os monômeros acetato de vinila (VAc, Celanese), acrilato de *n*-butila (ABu, BASF) e o monômero reticulante *N*-butoximetilacrilamida (NBMA, Cytec). Como

estabilizante polimérico, foi utilizado um copolímero de poli(etileno-*co*-álcool vinílico) (EVOH) de médio grau de hidrólise (EXEVAL 1717, Kuraray América Inc.). A solução de cloreto de alumínio hexa-hidratado (AlCl₃.6H₂O, 45% m/v) utilizada foi adquirida da Merck do Brasil. Como iniciador de polimerização, foram utilizados o peróxido de hidrogênio (Merck, 35% v/v) e o ácido tartárico (Veronese Produtos Químicos Ltda., 99,9%). As madeiras utilizadas nos ensaios de resistência ao cisalhamento foram das espécies *Fagus sylvatica* L. – proveniente da Alemanha (Saegewerk Bachmann GmbH) e *Mimosa scabrella* Bentham e *Micropholis* cf. *venulosa* Mart. & Eichler – oriundas dos Estados de Santa Catarina e Pará, respectivamente, e adquiridas do SENAI de São Bento do Sul, SC. A densidade aparente das madeiras a 12% de umidade foi de 0,720 g cm⁻³ da espécie *Fagus sylvatica* L., 0,670 g cm⁻³ da *Mimosa scabrella* Bentham e 0,740 g cm⁻³ da *Micropholis* cf. *venulosa* Mart. & Eichler.

2.2. Síntese dos copolímeros/preparação dos adesivos

Os copolímeros foram sintetizados em reator de vidro com capacidade para 4,0 L, em processo semicontínuo por um período de 5 h. O reator foi carregado com água deionizada (930,0 g) e a solução de EVOH, a 15% m/v (500,0 g). Os monômeros VAc (1140,0 g), ABu (130,0 g) e o NBMA (30 g e 60 g) foram dosados continuamente no reator por um período de 5 h. As soluções a 10% v/v de peróxido de hidrogênio e ácido tartárico foram adicionadas continuamente no reator por um período de 5 h. As reações foram conduzidas a (75±2)°C sob agitação mecânica de 200 rpm. Em seguida, os adesivos foram preparados com a adição de cloreto de alumínio hexa-hidratado diluído em 50 g de água deionizada sobre os copolímeros, por um período de 30 min. Na Tabela 1, encontram-se as variáveis e as condições experimentais utilizadas na preparação dos adesivos.

2.3. Caracterização dos adesivos

Os adesivos foram caracterizados quanto ao teor de sólidos via análise gravimétrica. Uma alíquota (~1g) de cada adesivo foi pesada em suportes de alumínio e seca em estufa com circulação de ar a 140 °C, por 1 h. O diâmetro médio das partículas de polímero foi determinado via espalhamento de luz (Light Scattering, Malvern-Zetasizer 1000). O pH dos adesivos foi determinado com o auxílio de um pH-metro digital, marca Gehaka, modelo PG2000. A viscosidade dos adesivos

Tabela 1 – Formulações utilizadas na síntese dos adesivos vinílicos.**Table 1** – Recipes for the synthesis of vinyl adhesives.

Reagentes (g)	Adesivos		
	AD-1	AD-2	AD-3
Água deionizada	980,0	980,0	980,0
Sol. de EVOH (15% m/v)	500,0	500,0	500,0
Acetato de vinila	1140,0	1110,0	1080,0
Acrilato de <i>n</i> -butila	130,0	130,0	130,0
<i>N</i> -butoxi metil acrilamida	—	30,0	60,0
Água oxigenada (10% v/v)	40,0	40,0	40,0
Sol. ácido tartárico (10% m/v)	60,0	60,0	60,0
Sol. cloreto de alumínio (45% m/v)	150,0	150,0	150,0

foi determinada com um viscosímetro digital Brookfield, modelo DV-E, a 25 °C. A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada por calorimetria exploratória diferencial (DSC 2010, Mettler Toledo), com temperatura de 0 a 200 °C e taxa de aquecimento de 5,0 °C min⁻¹. Os ensaios de absorção de água dos filmes de adesivo foram realizados conforme a Norma ASTM D 570 a (25±2)°C. Os filmes de adesivo foram obtidos via evaporação da água na temperatura de 25 °C e (50±5)% de umidade relativa do ar (UR), por um período de sete dias. Os filmes foram pesados, imersos em água por um período de 60 min, retirados do recipiente com água e pesados novamente. Foram preparados 20 corpos de prova de (2,0 × 2,0 × 0,1)cm.

2.4. Preparação das juntas adesivas

Foram utilizadas madeiras de três espécies (*Fagus sylvatica* L., *Mimosa scabrella* Bentham e *Micropholis* cf. *venulosa* Mart. & Eichler), nas dimensões descritas pela Norma EN-205 (2003). As madeiras livres de defeitos foram cortadas em chapas com espessura de 5 mm, 600 mm de comprimento e 50 mm de largura. As lâminas de madeira foram climatizadas por sete dias a (23±2)°C e (50±5)% de UR. As colagens foram feitas com a umidade da madeira estabilizada em 12%. Antes de receberem os adesivos, as lâminas foram lixadas superficialmente com lixa fina, sendo os adesivos (Tabela 1) aplicados manualmente com um rolo de borracha nas duas faces da madeira. A gramatura por face foi de 150 g m⁻² e o tempo de montagem, inferior a 4 min. As lâminas de madeira foram prensadas utilizando prensa hidráulica da marca Maiola, modelo M1, por um período de 4 h a 25 °C e pressão manométrica de 12 kgf cm⁻². As juntas adesivas foram climatizadas por sete dias a (23±2)°C e (50±5)% de UR e desdobradas em corpos de prova

nas dimensões de 150 mm de comprimento, 20 mm de largura e 10 mm de espessura (Figura 1). Foram preparados 20 corpos de prova para cada série ensaios.

2.5. Ensaios de resistência ao cisalhamento

Os ensaios de resistência ao cisalhamento das juntas adesivas foram realizados de acordo com as exigências descritas na Norma DIN EN-205 (2003). Utilizou-se um dinamômetro da marca Emic, modelo DL-3000, trabalhando com velocidade de 50 mm min⁻¹. As juntas adesivas foram acondicionadas de acordo com as seguintes etapas: *i*) teste A: as juntas adesivas foram climatizadas a (23±2)°C e (50±5)% de UR, por sete dias; *ii*) teste B: as juntas adesivas foram climatizadas nas mesmas condições do teste A, imersas em água, a (20±5)°C, por um período de quatro dias, e climatizadas a (23±2)°C e (50±5)% UR por sete dias; *iii*) teste C: as juntas adesivas foram climatizadas nas mesmas condições do teste A e imersas em água a (20±5)°C, por um período de quatro dias; *iv*) teste D: as juntas adesivas foram climatizadas nas mesmas condições do teste A, imersas em água, a (98±2)°C, por um período de 6 h e imersas em água a (20±5)°C, por um período de 2 h. Após o rompimento das juntas adesivas, foi realizada uma análise visual para classificar o tipo de rompimento e o percentual de falha na madeira. Para verificar a existência de diferenças significativas entre as médias, foi realizada uma análise estatística (Análise de Variância) com nível de significância de 5%.

3. RESULTADOS

O aumento da concentração do NBMA resultou no decréscimo do diâmetro médio das partículas, na redução da polidispersão e no aumento da viscosidade

final dos adesivos. Foi observado, ainda, aumento da Tg de 3,5 °C para o adesivo AD-2 e de 6,0 °C para o adesivo AD-3, em comparação com o adesivo AD-1. Nos ensaios de absorção de água dos filmes, o adesivo AD-3 apresentou menor percentual de absorção de água, enquanto o filme do adesivo AD-1, maior percentual de absorção de água, ou seja, 3,6 vezes maior que a absorção do adesivo AD-3 e 2,7 vezes maior que a absorção do adesivo AD-2. Na Tabela 2 são mostradas as propriedades físico-químicas e o percentual de absorção de água dos adesivos produzidos com diferentes concentrações do monômero reticulante (NBMA).

A resistência ao cisalhamento das juntas preparadas com os adesivos AD-2 e AD-3 foram superiores aos valores obtidos nas juntas preparadas com o adesivo AD-1. O valor médio de resistência ao cisalhamento do adesivo AD-1 ficou próximo do limite mínimo especificado pela Norma EN 204 (2002), ou seja, próximo de 10 MPa. Entretanto, os valores mais altos de resistência

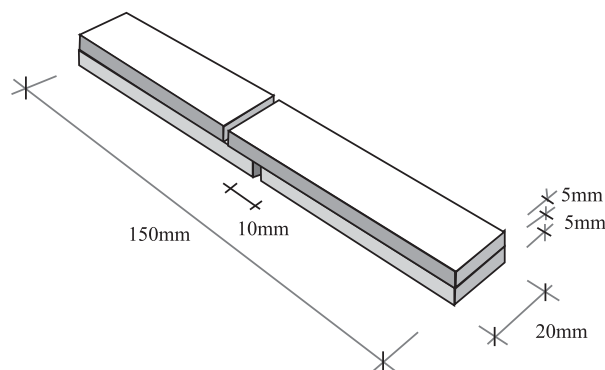


Figura 1 – Dimensões do corpo de prova empregado neste estudo (DIN EN-205:2003).

Figure 1 – Dimensions of test specimens employed in this study (DIN-EN-205:2003).

ao cisalhamento e a porcentagem de falha na madeira (Tabela 3, teste A) foram obtidos nas juntas preparadas com o adesivo AD-3.

Os valores médios de resistência ao cisalhamento das juntas preparadas com a madeira da espécie *Mimosa scabrella* Benth (Figura 2a) foram significativamente inferiores quando comparados com os valores obtidos nas outras duas espécies de madeiras preparadas com os adesivos AD-2 e AD-3. Já os valores de resistência ao cisalhamento das juntas preparadas com madeira das espécies *Fagus sylvatica* L. e *Micropholis cf. venulosa* Mart. & Eichler foram semelhantes e não apresentaram diferenças significativas pela análise de variância a 5% quando o mesmo adesivo foi utilizado na preparação das juntas. Na Figura 2a são apresentados os resultados de resistência ao cisalhamento das juntas adesivas do ensaio A.

Nos ensaios realizados com as juntas adesivas no ensaio B (Figura 2b), verificou-se que os valores de resistência ao cisalhamento das juntas preparadas com os adesivos AD-2 e AD-3 foram maiores, em comparação com os obtidos das juntas preparadas com o adesivo AD-1. Independentemente do adesivo utilizado, a resistência ao cisalhamento das juntas preparadas com a madeira da espécie *Mimosa scabrella* Benth foi inferior em comparação com a resistência das juntas preparadas com as outras duas espécies de madeira. Já a resistência ao cisalhamento das juntas preparadas com a madeira da *Micropholis cf. venulosa* Mart. & Eichler e da *Fagus sylvatica* L. foi similar e não apresentou diferenças significativas pela análise de variância. Os resultados apresentados na Figura 2b e na Tabela 3 (teste B) para o ciclo estudado indicam, ainda, redução significativa na resistência ao cisalhamento e no percentual de falha na madeira, em comparação com os resultados apresentados na Figura 2a e na Tabela 3 (teste A).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas e absorção de água dos adesivos vinílicos.

Table 2 – Physicochemical properties and water absorption of vinyl adhesives.

Análises	Adesivos		
	AD-1	AD-2	AD-3
Teor de sólidos (%)	48,6	48,8	48,7
pH	1,9	1,8	1,8
Viscosidade (mPa.s)	2300	2900	3200
Diâmetro médio de partícula (nm)	850,0	780,0	690,0
Polidispersão	0,24	0,190	0,180
Tg (°C)	34,5	38,0	40,5
Absorção de água dos filmes (%)	38,0 (±6)	14,1 (±2)	10,5± (1,8)

Os resultados apresentados na Figura 3a e na Tabela 3, para o ensaio C, evidenciam queda acentuada da resistência ao cisalhamento e do percentual de falha na madeira para todas as juntas adesivas, em comparação com os resultados apresentados na Figura 2ab e na Tabela 3 (ensaios A e B). Os resultados revelam ainda que, independentemente da espécie de madeira

utilizada na preparação das juntas com o adesivo AD-1, a ruptura ocorreu no adesivo, evidenciando a baixa resistência à água desse adesivo. Já as juntas preparadas com os adesivos AD-2 e AD-3 apresentaram ruptura entre a madeira e o adesivo (Tabela 3, ensaio C). A resistência ao cisalhamento das juntas produzidas com a madeira da espécie *Mimosa scabrella* Bentham

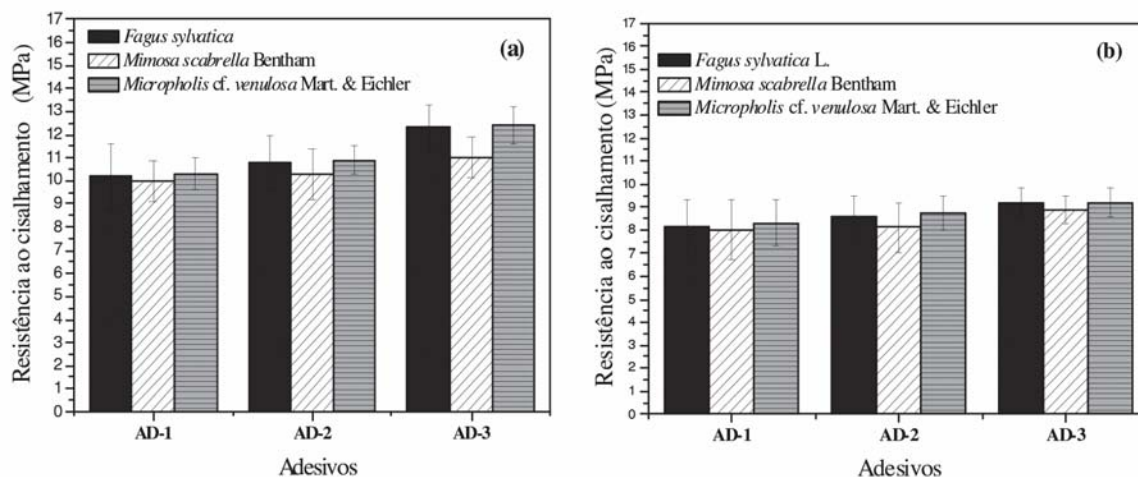


Figura 2 – Resistência ao cisalhamento das juntas adesivas expostas sob diferentes ciclos de acondicionamento. **(a)** Sete dias em ambiente climatizado (23 ± 2)°C e (50 ± 5)% de UR; e **(b)** sete dias em ambiente climatizado, quatro dias em H₂O (20 ± 5)°C e sete dias em ambiente climatizado (23 ± 2)°C e (50 ± 5)% de UR.

Figure 2 – Shear strength of adhesive joints exposed under different conditioning cycles. **(a)** 7 days in standard atmosphere (23 ± 2)°C and (50 ± 5)% relative humidity; **(b)** 7 days in standard atmosphere, 4 days in water (20 ± 5)°C and 7 days in standard atmosphere (23 ± 2)°C and (50 ± 5)% relative humidity.

Tabela 3 – Porcentagem de falha na madeira sob diferentes condições de tratamento.

Table 3 – Percentage of wood failure under different treatment conditions.

Espécies de madeira	Falha na madeira (%)		
	AD-1	AD-2	AD-3
Teste A*			
<i>Fagus sylvatica</i> L.	73,0	88,0	90,0
<i>Mimosa scabrella</i> Bentham	61,0	74,0	87,0
<i>Micropholis cf. venulosa</i> Mart. & Eichler	76,0	87,0	88,0
Teste B**			
<i>Fagus sylvatica</i> L.	52,0	60,0	57,0
<i>Mimosa scabrella</i> Bentham	44,0	58,0	60,0
<i>Micropholis cf. venulosa</i> Mart. & Eichler	54,0	66,0	56,0
Teste C#			
<i>Fagus sylvatica</i> L.	8,0	22,0	28,0
<i>Mimosa scabrella</i> Bentham	6,0	20,0	27,0
<i>Micropholis cf. venulosa</i> Mart. & Eichler	10,0	27,0	28,0
Teste D*			
<i>Fagus sylvatica</i> L.	13,0	38,0	42,0
<i>Mimosa scabrella</i> Bentham	12,0	33,0	34,0
<i>Micropholis cf. venulosa</i> Mart. & Eichler	16,0	40,0	47,0

*Sete dias a (23 ± 2)°C e (50 ± 5)% UR; **Sete dias a (23 ± 2)°C e (50 ± 5)% UR, quatro dias em H₂O (20 ± 5)°C + sete dias (23 ± 2)°C e (50 ± 5)% UR; #sete dias (23 ± 2)°C e (50 ± 5)% UR + quatro dias em H₂O (20 ± 5)°C; *sete dias a (23 ± 2)°C e (50 ± 5)% de UR + 6 h em H₂O (98 ± 2)°C + 2 h em água (20 ± 2)°C.

(Figura 3a) foi menor, em comparação com os valores obtidos das juntas preparadas com as outras espécies de madeira. Os valores de resistência ao cisalhamento das juntas preparadas com a madeira das espécies *Micropholis cf. venulosa* Mart. & Eichler e *Fagus sylvatica* L. foram estatisticamente iguais nos adesivos AD1 e AD-2 e diferentes no adesivo AD-3.

Para a condição de ensaio do teste D (Figura 3b), verificou-se redução significativa da resistência ao cisalhamento das juntas preparadas com o adesivo AD-1, em relação à resistência das juntas preparadas com os adesivos AD-2 e AD-3. Independentemente das espécies de madeira utilizadas, as juntas preparadas com o adesivo AD-3 apresentaram valores mais altos de resistência ao cisalhamento. Analisando os resultados de resistência ao cisalhamento das três espécies de madeira, apresentados na Figura 3b, verificou-se que as juntas produzidas com a madeira da espécie *Mimosa scabrella* Bentham tiveram valores médios de resistência ao cisalhamento estatisticamente inferiores aos obtidos nas outras duas espécies. Entretanto, para um nível de confiança de 95%, os valores de resistência ao cisalhamento das juntas preparadas com as madeiras da espécie *Micropholis cf. venulosa* Mart. & Eichler e *Fagus sylvatica* L. não evidenciaram diferenças significativas entre as médias dos adesivos utilizados.

4. DISCUSSÃO

A diferença de viscosidade dos adesivos, observada na Tabela 2, é resultado do aumento da reticulação e do menor diâmetro médio de partícula dos adesivos. O baixo valor de pH pode ser atribuído à introdução do cloreto de alumínio hexa-hidratado para aumentar a resistência à umidade e temperatura do adesivo. O aumento da Tg dos adesivos pode ser explicado pelo incremento da reticulação, a qual está associada à introdução do NBMA e do cloreto de alumínio hexa-hidratado. Conforme descrito por Lu et al. (2011) e López-Suevos e Fraizer (2006b), a introdução de monômeros de reticulação na cadeia do copolímero, em conjunto com agentes de reticulação, resulta no aumento da Tg e das propriedades mecânicas dos adesivos.

A diferença de absorção de água, observada nos adesivos estudados (Tabela 2), pode ser explicada pelo menor valor do diâmetro médio de partícula, observado nos adesivos AD-2 e AD-3, e uma possível diferença na morfologia dessas partículas em comparação com o adesivo AD-1. Essa diferença no diâmetro e na polidispersão pode ter contribuído para a formação de um filme mais uniforme, com menor rugosidade na superfície (BROWN et al., 2007) e, por consequência, menor afinidade à água. A presença do NBMA, em conjunto com o cloreto de alumínio hexa-hidratado, também pode ter contribuído para a baixa absorção

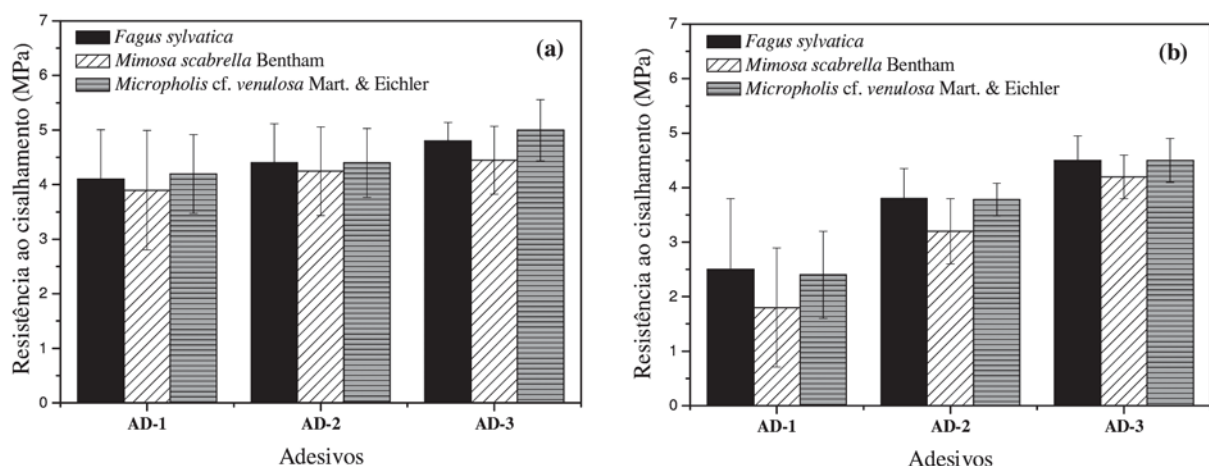


Figura 3 – Resistência ao cisalhamento das juntas adesivas expostas sob diferentes ciclos de acondicionamento. (a) Sete dias em ambiente climatizado (23 ± 2)°C e (50 ± 5)% de UR, quatro dias em H₂O (20 ± 5)°C; e (b) sete dias em ambiente climatizado, 6 h em H₂O quente (98 ± 2)°C e 2 h em água (20 ± 2)°C.

Figure 3 – Shear strength of adhesive joints exposed under different conditioning cycles. (a) 7 days in standard atmosphere (23 ± 2)°C and (50 ± 5)% relative humidity and 4 days in water (20 ± 5)°C; (b) 7 days in standard atmosphere, 6 hours in hot water (98 ± 2)°C and 2 hours in water (20 ± 2)°C.

de água dos adesivos AD-2 e AD-3, em função do aumento da reticulação desses adesivos (LÓPEZ-SUEVOS; FRAIZER, 2006b; LU et al., 2011).

Os resultados da Figura 2a estão de acordo com o percentual de falha na madeira apresentado na Tabela 3 (teste A) e de acordo com os resultados obtidos por Clauß et al. (2011) nas juntas adesivas fabricadas com a madeira da espécie *Fagus sylvatica* L. e adesivo de PVAc. Tais resultados podem ser explicados pela ausência do monômero funcional na composição do adesivo (AD-1), o qual contribui para o aumento da resistência da junta adesiva (QIAO et al., 2000; LÓPEZ-SUEVOS; FRAIZER, 2006b; BROWN et al., 2007). Outro fator que pode ter contribuído para a baixa resistência ao cisalhamento das juntas adesivas foi a menor viscosidade do adesivo AD-1 (Tabela 2), resultando em maior penetração do adesivo nos poros da madeira, porém com uma linha de cola superficial e pouco resistente (MARRA, 1992; VITAL et al., 2006). Conforme descrito por Vital et al. (2006), valores mais altos de resistência ao cisalhamento das juntas adesivas foram obtidos para adesivos vinílicos de média (2000-4.000 mPa.s) e alta (4.000-6.000 mPa.s) viscosidades.

A redução da resistência ao cisalhamento das juntas adesivas (Figuras 3a) pode ser decorrente da maior umidade das juntas quando submetidas ao teste de cisalhamento, indicando que variações dimensionais da madeira, juntamente com o enfraquecimento da linha adesiva, podem ter contribuído para a queda da resistência e o baixo percentual de falha na madeira (Tabela 3). É importante ressaltar que nessa etapa de acondicionamento (teste C) as juntas não foram climatizadas após a imersão em água, ou seja, depois de quatro dias de imersão em água, essas juntas foram submetidas ao teste de cisalhamento. Nessas condições de umidade, podem ocorrer significantes alterações na madeira (inchamento, retenção de água, torção), com redução natural da resistência das juntas preparadas com o adesivo PVAc (PIZZI, 1994; STOECKEL et al., 2013). Segundo Vital et al. (2005), a exposição das juntas adesivas a sucessivos ciclos de umidade resultou na redução da resistência ao cisalhamento, porém não afetou a porcentagem de falha na madeira. No trabalho realizado por Lopes (2008) foi observada queda na resistência ao cisalhamento e no percentual de falha na madeira das juntas adesivas preparadas com adesivo PVAc e expostas à umidade.

Conforme descrito por Marra (1992) e Pizzi (1994), a adesão é um fenômeno interfacial entre a madeira e o adesivo. Dessa forma, a anatomia das espécies utilizadas e as propriedades físico-químicas dos adesivos podem ter influenciado na mobilidade e penetração do adesivo nos poros da madeira, resultando na formação de uma ligação adesiva mais fraca. De acordo com Vital et al. (2006), variações na densidade e permeabilidade das espécies de madeira podem contribuir para a redução da resistência ao cisalhamento das juntas adesivas. É importante ressaltar que a madeira sólida, quando submetida a temperaturas mais altas, apresenta redução na resistência ao cisalhamento (CLAUß et al., 2011).

A queda na resistência ao cisalhamento das juntas adesivas (Figura 3b) pode ser explicada pela baixa resistência à temperatura dos adesivos AD-1 e AD-2 e ao menor valor de viscosidade desses adesivos (Tabela 2). Na presença de água e com a temperatura de acondicionamento das juntas acima da Tg do adesivo, podem ocorrer plastificação e hidrólise do adesivo, resultando no decréscimo da resistência e na durabilidade da junta adesiva. Conforme observado por Clauß et al. (2011), a resistência ao cisalhamento e o percentual de falha na madeira das juntas preparadas com o adesivo PVAc e na madeira da espécie *Fagus sylvatica* L. decrescem, significativamente, com o aumento da temperatura de acondicionamento das juntas.

Durante o acondicionamento das juntas adesivas sob diferentes condições de umidade e temperatura, podem ocorrer tensões na interface da madeira com o adesivo, resultando na redução da resistência e da durabilidade da junta adesiva. Conforme descrito por Lu et al. (2011), as propriedades mecânicas dos adesivos estão relacionadas com a formação de ligações covalentes na cadeia do polímero e com o grau de reticulação, redundando no aumento da Tg e da resistência à temperatura. É importante ressaltar que as juntas preparadas com o adesivo AD-1 apresentaram rompimento no adesivo, enquanto as juntas preparadas com os adesivos AD-2 e AD-3, rompimento entre a madeira e o adesivo (Tabela 3).

Considerando os critérios de classificação dos adesivos descritos na Norma EN-204 (2002), é possível posicionar o adesivo AD-1 na classe de durabilidade em que a junta adesiva não pode ficar exposta a ambientes com umidade superior a 18%. As juntas preparadas com o adesivo AD-2 podem ficar expostas a ambientes internos, porém com período reduzido de contato com

a umidade. Já com o adesivo AD-3 as juntas podem ficar expostas à umidade em ambientes internos e externos, desde que revestidas com verniz, tinta etc.

5. CONCLUSÕES

A introdução do monômero reticulante (NBMA) resultou no aumento da resistência ao cisalhamento das juntas adesivas, no aumento da Tg e no aumento da viscosidade dos adesivos. O adesivo AD-1 apresentou elevada absorção de água, enquanto o AD-3, absorção baixa.

A exposição das juntas adesivas a diferentes etapas de acondicionamento reduziu a resistência ao cisalhamento e o percentual de falha na madeira em todos os conjuntos estudados.

As juntas adesivas preparadas com o adesivo AD-1 tiveram os valores mais baixos de resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha na madeira, devido à baixa viscosidade desse adesivo e à linha de cola “faminta”. Os valores mais altos de resistência ao cisalhamento foram obtidos nas juntas preparadas com o adesivo AD-3. Os adesivos utilizados em conjunto com as três espécies de madeira podem ser classificados na ordem crescente de resistência ao cisalhamento: AD-3>AD-2>AD-1.

Os valores mais altos de resistência ao cisalhamento foram obtidos nas juntas preparadas com a madeira das espécies *Fagus sylvatica* L. e *Micropholis cf. venulosa* Mart. & Eichler. Dessa forma, é possível estabelecer a seguinte relação entre as resistências ao cisalhamento na junta adesiva (T_{Ci}), em todas as espécies: *Fagus sylvatica* L. (1), *Micropholis cf. venulosa* Mart. & Eichler (2) e *Mimosa scabrella* Benth (3): $T_{Ci,1} \geq T_{Ci,2} > T_{Ci,3}$.

A madeira da espécie *Micropholis cf. venulosa* Mart. & Eichler apresentou-se como alternativa para os ensaios de classificação dos adesivos em substituição à madeira da espécie *Fagus sylvatica* L.

As juntas preparadas com o adesivo AD-1 não podem ficar expostas a ambientes com umidade superior a 18%. Já as juntas preparadas com o adesivo AD-2 podem ficar expostas a ambientes internos, porém com período reduzido de contato com a umidade.

As juntas preparadas com o adesivo AD-3 podem ficar expostas à umidade em ambientes internos e externos, desde que revestidas com verniz, tinta.

6. REFERÊNCIAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D5751: Standard specification for adhesives used for laminate joints in nonstructural lumber products, **Annual Book of ASTM Standards** - Sec. 15.06. Madison: 1999.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. ASTM D570: “**Standard test method for water absorption of plastics**”. Philadelphia: 1998.
- BALLARIN, A. W.; PALMA, H. A. L. Propriedades de resistência e rigidez da madeira juvenil e adulta de *Pinus taeda* L. **Revista Árvore**, v.27, n.3, p.371-380, 2003.
- BROWN, N. R.; LOFERSKI, J. R.; FRAZIER, C. E. Cross-linking poly(vinyl acetate-co-N-methylolacrylamide) latex adhesive performance Part II: Fracture mechanics and microscopic durability studies. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.27, p.554-561, 2007.
- CARVALHO, P. E. R. **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira**. Brasília: Embrapa - SPI, 1994.
- CLAUB, S.; JOSCAK, M.; NIEMZ, P. Thermal stability of glued wood joints measured by shear tests. **European Journal of Wood and Wood Products**, v.69, p.101-111, 2011.
- DIN EN 205. **Determination of tensile shear strength of lap joints**. Brussels: European Committee for Standardization, 2003.
- DIN EN 205. **Determination of tensile shear strength of lap joints**. Brussels: European Committee for Standardization, 2003.
- FERREIRA, B.S.; CAMPOS, C.I.; SILVA, M.S.; VALARELLI, I.D. Cisalhamento na linha de cola de compensados de *Eucalyptus* sp. e adesivo PVA. **Floresta e Ambiente**, v.19, n.19, p.141-146, 2012.
- KABOORANI, A.; RIEDL, B. Effects of adding nano-clay on performance of polyvinyl acetate (PVA) as a wood adhesive. **Composites: Part A**, v.42, p.1031-1039, 2011.

- LOPES, M. C. **Espectroscopia no infravermelho próximo aplicada na avaliação de painéis de madeira colados lateralmente**. 2008. 130f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- LÓPEZ-SUEVOS, F.; FRAZIER, C. E. *The role of resol fortifiers in latex wood adhesives*. **Holzforschung**, v.60, p.561-566, 2006a.
- LÓPEZ-SUEVOS, F.; FRAZIER, C. Rheology of latex films bonded to wood: influence of cross-linking. **Holzforschung**, v.60, n.1, p.47-52, 2006b.
- LU, J.; EASTEAL, A. J.; EDMONDS, N. R. Crosslinkable poly(vinyl acetate) emulsions for wood adhesive. **Pigment & Resin Technology**, v.40, n.1, p.161-168, 2011.
- MARRA, A.A. **Technology of wood bonding**. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1992.
- OLIVEIRA, M.P.; DANTAS, W. C. V. Evolução dos adesivos ecologicamente corretos para o setor madeireiro. In: SEMINÁRIO DE PRODUTOS SÓLIDOS DE MADEIRA DE EUCALIPTO, 2., 2003, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: 2003. p.96-104.
- OLIVEIRA, M.P. **Síntese de novos estabilizantes poliméricos do tipo poli(álcool vinílico-co-neodecanoato de vinila) para utilização na copolimerização em miniemulsão do acetato de vinila com o neo-nonanoato de vinila (VEOVA-9)** 2010. 266f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2010.
- PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. New York: Marcel Dekker, 1994. 289p.
- QIAO, L.; EASTEAL, A. J.; BOLT, C. J.; COVENY, P. K.; FRANICH, R. A. Improvement of the water resistance of poly(vinyl acetate) emulsion wood adhesive. **Pigment & Resin Technology**, v.29, p.152-158, 2000.
- QIAO, L.; EASTEAL, A. J. Aspects of the performance of PVAc adhesives in wood joints. **Pigment & Resin Technology**, v.30, n.1, p.79-87, 2001.
- ROOSMALEN, M. G. van; GARCIA, O. M. C. G. Fruit of Amazonian forest. Part II: Sapotaceae. **Acta Amazonica**. v.39, p.187-290, 2000.
- STOECKEL, F.; KONNERTH, J.; GINDL-ALTMUTTER, W. Mechanical properties of adhesives for bonding wood - A review. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.45, n.1, p.32-41, 2013.
- VITAL, B. R.; MACIEL, A. S.; DELLA LUCIA, R. M. Qualidade de juntas coladas com lâminas de madeira oriundas de três regiões do tronco de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna*, *Pinus elliottii*. **Revista Árvore**, v.30, n.4, p.637-644, 2006.
- VITAL, B. R.; MACIEL, A. S.; DELLA LUCIA, R. M. Efeito de ciclos de umidade relativa e temperatura do ar na resistência de juntas coladas com lâminas de *Eucalyptus grandis*, e chapas de fibra de densidade média (MDF). **Revista Árvore**, v.29, n.5, p.801-807, 2005.