



Resistência de composições adesivas expostas às condições de intemperismo

Alexandre Miguel do Nascimento¹, Delanie Lima da Costa Tienne², Igor B. Rubim³

*Departamento de Produtos Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro¹
Acadêmico do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, UFRRJ²
Curso de Engenharia Florestal, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro³*

Recebido em 21 de junho de 2005

Resumo

Um fator de grande importância para a qualidade da linha adesiva para serviços externos é a influência do intemperismo. Para os testes foi usada a madeira de eucalipto citriodora (*Corymbia citriodora*), colada com três misturas adesivas, resorcinol puro, 85% resorcinol e 15% tanino e 85% resorcinol e 15% fenol; nas temperaturas 30° e 60°C e com 15% de metanol e 0% de metanol. Foi realizado o teste de cisalhamento paralelo às fibras sem e com exposição ao intemperismo, segundo norma da ASTM D-1183. O adesivo resorcinol-tanino em quase todas as condições foi tão resistente quanto o resorcinol puro, o resorcinol-fenol foi resistente ao intemperismo tanto quanto o resorcinol puro, apenas na colagem sem metanol na temperatura de 60°C.

Palavras-chaves: intemperismo, adesivos e *Corymbia citriodora*

Abstract

Resistance of adhesive compositions to external exposure conditions

A factor of great importance for the quality of the adhesive line for external services is the environmental exposition. Wood of eucalyptus citriodora (*Corymbia citriodora*) was used glued with three types of adhesives: pure resorcinol, resorcinol 85% and tannin 15% and resorcinol 85% and phenol 15%; in 30° and 60°C and with and without methanol (15%). The test of shear strength was made without and with exposure conditions according to instruction ASTM D-1183. The adhesive resorcinol-tannin in almost all conditions were as resistant as the pure resorcinol, the resorcinol-phenol was resistant as much as the pure resorcinol in the collage without methanol at 60°C.

Key words: external exposure, adhesives and *Corymbia citriodora*

Introdução

Os adesivos utilizados atualmente são predominantemente sintéticos, por causa de sua fácil manipulação e excelentes propriedades. No entanto, são fabricados com derivados de petróleo, cujo preço tem

crescido continuamente, sendo o item que mais onera o preço dos painéis de madeira. Por outro lado, a substituição de madeira maciça por seus derivados continua crescendo e, com isso, o consumo de adesivos sintéticos (Carneiro et al., 2001).

Um dos adesivos mais resistentes e mais utiliza-

dos em condições de alta temperatura e umidade é o resorcinol-formaldeído, Porém, por causa do seu alto custo, algumas formulações têm surgido, buscando tornar o seu uso mais viável tanto através de diluições quanto através de misturas com outros adesivos de menor custo (Vrazel,2002; Grigsby & Warnes, 2004).

Muitos fatores afetam a qualidade da adesão da madeira sólida que podem estar associados tanto ao material a ser colado quanto ao processo da colagem. O aumento da densidade da madeira até 0,8 g/cm² tende a aumentar a resistência da linha adesiva (Forest Products Laboratory, 1999). Além da densidade, também é preciso considerar a permeabilidade da madeira e a viscosidade do adesivo (Zangiácomo, 2003).

Embora seja relativamente fácil obter inicialmente uma alta resistência, obter uma boa durabilidade da linha de cola em ambientes agressivos é bem mais difícil (Davis & Shaffer, 1994).

No Brasil, existe a predominância de madeiras com densidade mais elevada e, devido ao clima tropical, a ação de intempéries é muito intensa, por isso é necessário conhecer melhor a eficiência adesiva diante destas circunstâncias.

Os objetivos deste trabalho foram verificar a influência da temperatura e presença de metanol na resistência ao cisalhamento; verificar a resistência após exposição a condições simuladas de serviços externos, verificar a variação de resistência após a exposição.

Material e Métodos

A madeira *Corymbia citriodora* foi adquirida na forma de tábuas com espessura acima de 25 mm. Estas tábuas foram colocadas para secar ao ar até atingirem a umidade de equilíbrio. Em seguida foram aclimatizadas numa temperatura de 20°C e uma umidade relativa de 65%.

Após a aclimatização, as tábuas foram desempenadas, aplainadas com 5 mm de espessura e serradas com 60 mm de largura e 500 mm de comprimento. Posteriormente estas lâminas foram coladas formando peças com 3 camadas.

O delineamento experimental foi constituído por 3 tipos de adesivos: resorcinol puro, resorcinol-fenol-formaldeído e resorcinol-tanino-formaldeído. Estes

foram testados com 2 níveis de temperatura de colagem (30 e 60°C) e com presença (15%) e ausência do aditivo metanol. Deste modo o experimento foi um fatorial com 3 fatores e 16 repetições (duas juntas coladas por tratamento), gerando um total de 12 tratamentos e 192 amostras. Destas amostras, a metade foi usada imediatamente para determinar a resistência ao cisalhamento na compressão paralela as fibras e as demais foram destinadas a avaliação após expostas em condições simuladas de serviços externos. A Tabela 1 mostra a combinação que gerou os 12 tratamentos. Como cada corpo de prova possuía duas interfaces coladas, cada amostra resultou em dois valores de resistência ao cisalhamento.

Tabela 1. Combinação dos fatores: adesivos, temperatura e presença de aditivo para formação dos tratamentos.

Table 1. Combinations of factors: adhesives, temperature and additive presence for composition of the treatments.

Adesivos	Temperatura			
	30°C		60°C	
	Metanol			
	0%	15%	0%	15%
Resorcinol Puro	T1	T4	T5	T10
85% resorcinol + 15% tanino	T2	T5	T8	T11
85% resorcinol + 15% fenol	T3	T6	T9	T12

Na preparação dos adesivos foram utilizadas 5 partes de adesivo para uma parte de endurecedor (para-formaldeído) e misturado por um tempo mínimo de 5 minutos. O adesivo tanino de acácia negra foi fornecido pela TANAC adesivos e os adesivos resorcinol e fenol foram fornecidos pela Borden Química. Na prensagem, foi utilizada uma prensa hidráulica com capacidade de 400 kgf/cm² com controle de temperatura.

Para a preparação dos corpos de prova, as lâminas de madeira foram pré-aquecidas em estufas nas temperaturas de 30 e 60° C. Posteriormente o adesivo foi espalhado pela superfície das laminas na quantidade de 300 g/m² e logo a seguir foram prensadas nas temperaturas estabelecidas, numa pressão de 10 kgf/cm², por um período de 8 horas.

Após a prensagem, as juntas coladas foram cortadas longitudinalmente e destopadas com 50mm em cada extremidade, gerando amostras com 25 mm de largura, 15 mm de espessura e 400mm de comprimento. Com este material foram confeccionados os corpos de prova de cisalhamento (Figura 1). As amostras geradas foram novamente aclimatizadas e suas dimensões foram tomadas com paquímetro de precisão, após o equilíbrio de umidade.

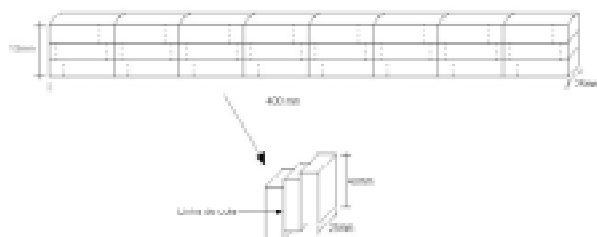


Figura 1: Corpo de prova para testes de cisalhamento antes e após a condição de exposição.

Figure 1: Test specimen for shear tests before and after exposure conditions.

A qualidade da linha de cola foi avaliada segundo a resistência ao cisalhamento antes e após as condições de exposição e pela percentagem de perda da resistência. A resistência ao cisalhamento da linha de cola foi feita na compressão segundo a norma ASTM D905 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1994a), com modificações das dimensões e com número de lâminas das amostras. Para isso foi utilizado uma máquina universal de ensaio com capacidade de 100 kN. A percentagem de perda de resistência foi obtida entre a relação das médias das resistências da madeira antes e após sofrer intemperismo.

Para simular as condições ambientais do serviço externo, parte das amostras foram expostas a condições severas de variação de temperatura e umidade relativa segundo a norma ASTM D 1183 (ASTM,1994b). Foi escolhido o procedimento B, dessa norma, com a inclusão do procedimento imerso em água na temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$, observando que foi executado apenas 1 ciclo. Após a exposição à simulação de intemperismo acelerado, as amostras foram colocadas em câmara aclimatizadas e suas dimensões foram tomadas com paquímetro de precisão após atingirem o equilíbrio de umidade.

Com os resultados da resistência ao cisalhamento da linha de cola, antes e após o intemperismo simulado, foi calculada a percentagem de variação de resistência devido à exposição às condições citadas. Esta percentagem foi calculada pela expressão a seguir:

$$R = [(Y-X) / X]100$$

Onde: R é percentagem de mudança na resistência como resultado da exposição para as condições do teste; X é a resistência inicial; Y é a resistência depois da exposição das condições do teste.

Os resultados obtidos de resistência das juntas foram submetidos à análise de variância. O teste de comparação entre as médias, quando necessário, foi feito pelo teste de Tukey.

Resultados e Discussão

A análise de variância, que se encontra na Tabela 2, feitas para a resistência antes e após as condições de serviços externos mostram que todos os fatores isolados, como as interações duplas e triplas forma significativas, ao nível de 5% de significância, com exceção da temperatura antes da exposição.

A Figura 2 mostra a comparação gráfica da interação dos fatores adesivo, presença de metanol e temperatura antes da exposição ao ciclo de intemperismo. Na temperatura de 30°C , os adesivos resorcinol e resorcinol-tanino apresentaram as maiores resistências na presença e na ausência de metanol. Na temperatura de 60°C , o adesivo resorcinol-tanino, na presença de metanol, apresentou queda de resistência significativa.

No adesivo resorcinol-fenol a presença de metanol melhorou muito os resultados de resistência ao cisalhamento quando temperaturas próximas ao ambiente foram utilizadas no processo de prensagem-colagem. Na temperatura de 60°C este adesivo teve desempenho semelhante as demais, independentemente do uso do metanol.

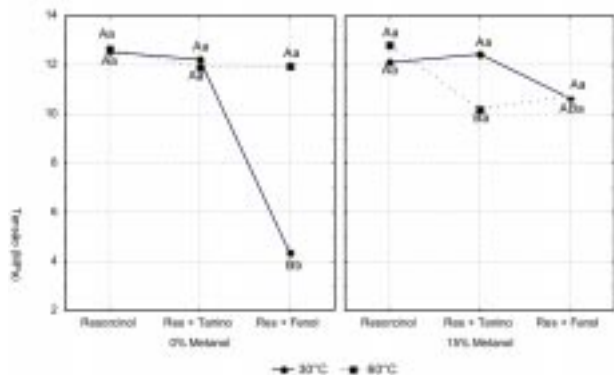
Os resultados da comparação entre médias da interação adesivo-metanol-temperatura após a exposição estão na Figura 3. Pode-se observar que o com-

Tabela 2. Resumo da análise de variância das médias pelo teste F no teste de cisalhamento antes e após o ciclo de exposição.

Table 2. Summary of variance analysis by F test at the shear strength test before and after the exposure cycle.

Fonte de variação	Antes da exposição			Depois da exposição		
	GL	QM	F	GL	QM	F
Adesivo (1)	2	15035,04	37,54**	2	26678,43	92,18**
Temperatura (2)	1	1389,84	3,47 ns	1	2716,56	9,39**
Metano l(3)	1	4454,64	11,12**	1	4233,33	14,63**
Interação						
(1x2)	2	4368,61	10,91**	2	1024,17	3,54*
(1x3)	2	9739,99	24,32**	2	5974,20	20,64**
(2x3)	1	9742,77	24,32**	1	14428,65	49,85**
(1x2x3)	2	6309,00	15,75**	2	5471,70	18,91**
Resíduo	168	400,54		163	289,43	

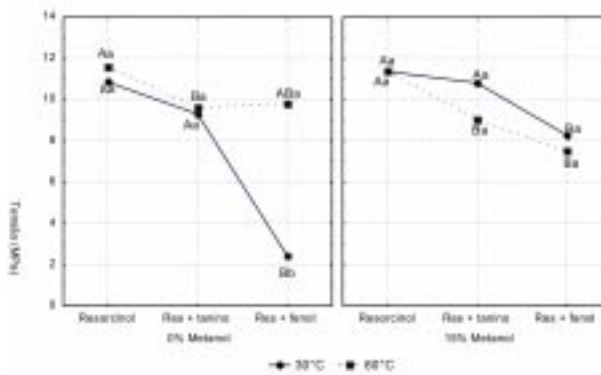
Nota: GL é o grau de liberdade, QM quadrado médio, * Diferenças significativas ao nível de 5% de probabilidade, ** Diferenças altamente significativas ao nível de 1% de probabilidade.



Nota: Letras minúsculas representam comparações entre um mesmo adesivo, mesma taxa de metanol e temperaturas diferentes, ou seja, entre linhas e letras maiúscula representam as comparações em uma mesma taxa de metanol mesma temperatura e adesivos diferentes, ou seja, dentro da linha.

Figura 2. Comparação entre médias da interação tripla Adesivo-Temperatura-Metanol pelo teste de tukey ao nível de 5% de confiança, no teste de cisalhamento antes do ciclo de exposição.

Figure 2. Comparison among shear strength means of the triple interaction and the factors adhesives, additive and temperature, before the exposure cyclic.



Onde: Letras minúsculas representam comparações entre um mesmo adesivo, mesma taxa de metanol e temperaturas diferentes, ou seja, entre linhas e letras maiúscula representam as comparações em uma mesma taxa de metanol mesma temperatura e adesivos diferentes, ou seja, dentro da linha.

Figura 3. Comparação entre médias da interação tripla Adesivo-Temperatura-Metanol pelo teste de tukey ao nível de 5% de confiança, no teste de cisalhamento após o ciclo de exposição.

Figure 3. Comparison among shear strength means of the triple interaction and factors adhesives, additive and temperature, after the exposure cyclic.

portamento do adesivo resorcinol, não foi afetado estatisticamente pela temperatura e pelo metanol. O mesmo não ocorreu com o resorcinol-tanino e resorcinol-fenol. O primeiro apresentou resistência igual ao resorcinol puro na temperatura 30°C, porém a 60°C, sua resistência diminuiu tanto na presença quanto na ausência de metanol. O resorcinol-fenol teve uma queda abrupta de resistência quando colado na temperatura de 30°C, sem metanol. Na presença do metanol, houve um ganho substancial de resistência da colagem.

Todos os tratamentos com resorcinol puro, os tratamentos com resorcinol-tanino a 30°C, com e sem metanol, assim como os tratamentos com resorcinol-fenol a 60°C e sem metanol, apresentaram os maiores resultados e não diferiram entre si estatisticamente.

A Figura 4 mostra a porcentagem de variação da resistência ao cisalhamento em função dos adesivos, temperaturas e aditivo. Observou-se perda de resistência para todos os adesivos utilizados, e a perda de resistência do resorcinol puro foi a menor delas, independentemente da temperatura e do aditivo metanol. Na seqüência, os adesivos resorcinol-tani-

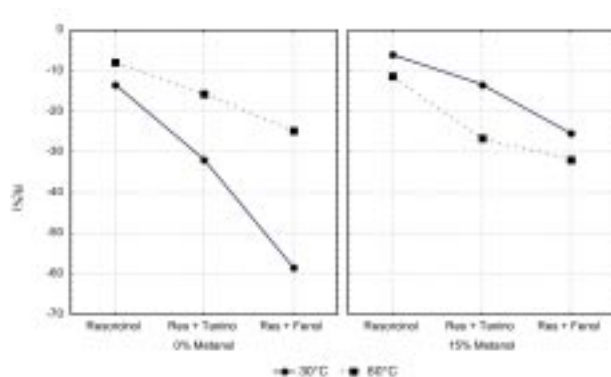


Figura 4. Porcentagem de variação de resistência após exposição a condições de serviço externo.

Figure 4. Percentage of resistance change after external services exposition.

no e do resorcinol-fenol tiveram maiores perdas.

Na ausência de metanol, as ligações adesivas feitas na temperatura 30°C, tiveram sempre as maiores perdas de resistência e o contrário ocorreu na presença do metanol, ou seja, os tratamentos feitos na temperatura de 30°C superam aqueles feitos a 60°C. O resorcinol puro não mostrou influências negativas ou positivas da temperatura e da presença de

metanol, antes e após o ciclo de exposição. Os resultados deste trabalho estão de acordo com Vrazel (2002), onde algumas misturas adesivas para espécies de baixa a alta dificuldade de colagem, mostrou que não houve diferença significativa na resistência do adesivo resorcinol na colagem em baixa e alta temperatura.

O tanino e o fenol apresentaram resistências altas na colagem a 60°C. Segundo Mori et al (2002) o pico de cura do tanino de acácia negra começa em 126, 09°C e pode chegar até 216, 2°C e a do fenol 178°C. Por isso os adesivos apresentaram uma alta resistência a 60°C.

A mistura resorcinol-tanino por várias vezes se igualou ao resorcinol puro. Na temperatura ambiente o adesivo resorcinol-tanino apresentou também boa resistência. Segundo Pizzi (1983) isso ocorre porque a adição do resorcinol aumenta o pH acima de 6,0 diminuindo a temperatura exotérmica que controla a reatividade do adesivo, tornando o capaz de curar em temperatura ambiente com boas resistências.

Esses resultados estão em desacordo ao encontrado por Grigsby & Warnes (2004), que usando associação de resorcinol com tanino, observaram que em temperatura ambiente, a resistência de colagem foi baixa, e nas temperaturas acima de 100°C a resistência foi elevada.

O adesivo fenol-resorcinol foi à composição que mais mostrou influência do metanol. Antes da exposição, ele teve resultados estatisticamente iguais ao do resorcinol na temperatura ambiente e com metanol, e na temperatura de 60°C sem aditivo. Isso pode ter acontecido porque o metanol diminuiu a viscosidade tornando o adesivo mais fluido e mais móvel. Pizzi (1983) confirma esta afirmação e ainda cita que o metanol diminui o tempo de reação do resorcinol diminuindo o tempo de gel devido à formação temporária de hemiformol entre o álcool e o formaldeído. Além dos adesivos fenóis apresentarem características químicas similares à do resorcinol. Como a maior parte da composição é formada por resorcinol esses fatores melhoraram a absorção do adesivo pela madeira, proporcionando uma boa resistência.

Após o intemperismo o resorcinol fenol sofreu as maiores perdas de resistência, mas mesmo assim, a composição na temperatura 60°C sem aditivo, ainda teve a resistência estatisticamente igual ao resorcinol

puro. Laufenberg (1982) confirma este resultado. Ele comparou madeira laminada colada (MLC) e madeira sólida, usando adesivo fenol-resorcinol, e constatou que no teste de cisalhamento a MLC teve uma queda de 22% da resistência após a exposição ao intemperismo.

Como este trabalho foi realizado com madeira de alta densidade, portanto, mais difícil de absorver o adesivo, devido ao tamanho e quantidade dos poros, quando se diminui o tempo de reação e a viscosidade do adesivo, esse ganha uma maior fluidez e mobilidade sendo mais facilmente absorvido pela madeira.

Segundo a APA (The engineered wood association, 2002), um adesivo pode ser classificado de acordo com a sua qualidade por externo, exposição 1, exposição 2 e interno. Os adesivos externos podem ser expostos ao ar livre ou em lugares onde haja uma grande variação de umidade e temperatura, por longo tempo sem que haja modificação na sua resistência, um exemplo seria uma passarela ou uma ponte. Um adesivo de nível exposição 1 pode ser usado em lugares onde haja uma variação das condições ambientais, porém com algumas restrições, sendo um bom exemplo seria vigas de um telhado. Os adesivos do nível exposição 2 e interno só podem ser usados em ambientes bem protegidos, porém o primeiro pode ser usado em ambiente onde possivelmente possa ocorrer variações ocasionais de umidade e temperatura.

Foi executado apenas 1 ciclo de exposição e segundo o Forest Products Laboratory (1999), para condições externas de longo tempo devem ser realizados pelo menos 2 ciclos, por esse motivo os adesivos que apresentaram melhores resultados nos testes após o intemperismo, como o resorcinol puro em todas as suas composições, o resorcinol-tanino e o resorcinol-fenol sem diluição a 60°C e com diluição a 30° são indicados para utilização nos níveis de exposição 1 e 2.

Conclusões

- O uso do metanol é fundamental para a melhoria da colagem de madeira de alta densidade como o *Corymbia citriodora*, para o adesivo fenol-resorcinol e tanino resorcinol, em temperatura ambiente, para o resorcinol puro ele não mostrou in-

fluência;

- O aumento da temperatura foi mais relevante nos adesivos fenol-resorcinol e tanino-resorcinol, sem adição de metanol. Este fator não influenciou na qualidade da colagem do resorcinol puro;
- Após a simulação ao intemperismo, todas as composições de resorcinol puro, as composições de tanino-resorcinol e fenol-resorcinol, com exceção das composições sem metanol coladas a 30°C, apresentaram baixas taxas de perda de resistência;

Referências Bibliográficas

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Resistance of adhesives to cyclic laboratory aging conditions. ASTM D-1183. **Annual book of A.S.T.M. Standards**, p.405-407, 1994a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS-ASTM. Standard test method for strength properties of adhesive bonds in shear by compression loading. ASTM D-905. **Annual book of A.S.T.M. Standards**, p.20-26, 1994b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard specification for adhesives for structural laminated wood products for use under exterior (wet use) exposure conditions. ASTM D-2559. **Annual book of A.S.T.M. Standards**, p.154-158, 1994c.

APA – The engineered wood association. **Bond Classification**. Technical Topics, technical Services division, p.1, 2002.

CARNEIRO, A.C.O.; VITAL, B. R.; PIMENTA, A. S.; MORI, F. A. Reatividade dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos. **Revista Cerne**, V.7, n.1, p. 001-009, 2001.

DAVIS, G.D.; SHAFFER, D.K. Durability of Adhesive Joints in: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. Marcel Dekker: New York p. 347-358, 1994.

FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood handbook : wood as an engineering material**.

- Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1999. Paginação irregular.
- GRIGSBY, W.; WARNES J. Potential of tannin extracts as resorcinol replacements in cold cure thermo set adhesives. **Holz Roh Werkst**, V. 62, p. 433–438, 2004.
- LAUFENBERG, T.; Exposure effects upon performance of laminated veneer lumber and glulam materials. strength LVL from thin laminated veneers. **Forest Products Journal**, Madison, V. 32, n.5, p. 42-48, 1982.
- PETRAUSKI, S. M. F. C.; DELLA LUCIA, R. M.; VITAL, B. R. Avaliação do desempenho de juntas coladas de *eucalyptus citriodora* em função de diferentes níveis de pressão, consumo de adesivo e número de faces de aplicação do adesivo. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA 8, EB211.10, 2002, Uberlândia. **Anais...** Minas Gerais: Universidade Federal de Uberlândia Faculdade de Engenharia Civil, 1-CD Rom
- PFEIL, W. **Estruturas de Madeiras**. Rio de Janeiro: Editora Livros Técnicos e Científicos S.A., 1994, 295p.
- VRAZEL, M.E.; **The effects of species, adhesive type, and cure temperature on the strength and durability of a structural finger joint**. Mississippi, EUA. 84p. Dissertação (mestrado em Science in Forest Products) Department of Forest Products-MSU, 2002.
- PIZZI, A. Phenolic resin wood adhesives in: PIZZI, A. (Ed) **Wood adhesives Chemistry and Technology**, Marcel Dekker: New York, 1983 p. 105-176.
- PIZZI, A. Tannin-Based wood adhesives in: PIZZI, A. (Ed) **Wood adhesives Chemistry and Technology**, Marcel Dekker: New York, 1983 p. 105-176.
- ZANGIÁCOMO, A.L.; **Emprego de espécies tropicais alternativas na produção de elementos estruturais de madeira laminada colada**. São Carlos, SP. 103p. Dissertação (Mestrado em engenharia de estruturas) - Escola de engenharia de São Carlos-USP, 2003.