

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DANIEL DO CANTO OLIVEIRA SAKS

EFEITO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO NA PRODUÇÃO DE COMPENSADOS  
COM RESINA FENÓLICA

CURITIBA

2005

DANIEL DO CANTO OLIVEIRA SAKS

EFEITO DE VARIÁVEIS DE PROCESSO NA PRODUÇÃO DE COMPENSADOS  
COM RESINA FENÓLICA

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciências Florestais, Curso de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Setsuo Iwakiri.

CURITIBA

2005

Ficha catalográfica elaborada pela  
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Saks, Daniel do Canto Oliveira

Efeito de variáveis de processo na produção de compensados com  
resina fenólica / Daniel do Canto Oliveira Saks. - Curitiba, 2005.

1 recurso on-line : PDF

Orientador: Prof. Dr. Setsuo Iwakiri

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de  
Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal.  
Defesa: Curitiba, 02/09/2005.

1. Compensados de madeira. 2. Adesão. 3. Adesivos. 4. Resina  
fenólica. I. Iwakiri, Setsuo. II. Universidade Federal do Paraná. Setor de  
Ciências Agrárias. III. Título.

CDD - 674.834

620.1924

CDU - 634.0.832.2

634.0.824

674.812

678.632

Bibliotecária: Marilene do Rocio Veiga – CRB9/424

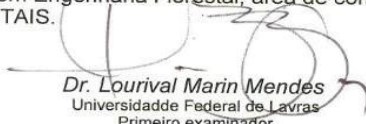


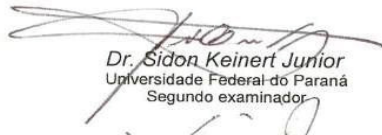
Universidade Federal do Paraná  
Setor de Ciências Agrárias - Centro de Ciências Florestais e da Madeira  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal**


### **PARECER**

Defesa nº. 622

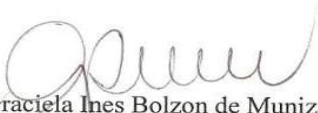
A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) mestrando(a) *Daniel do Canto Oliveira Saks* em relação ao seu trabalho de dissertação intitulado "**Efeito de variáveis de processo na produção de compensados com resina fenólica**", é de parecer favorável à **APROVAÇÃO** do(a) acadêmico(a), habilitando-o(a) ao título de *Mestre* em Engenharia Florestal, área de concentração em **TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS**.

  
*Dr. Lourival Marin Mendes*  
Universidade Federal de Lavras  
Primeiro examinador

  
*Dr. Sidon Keinert Junior*  
Universidade Federal do Paraná  
Segundo examinador

  
*Dr. Setsuo Iwakiri*  
Universidade Federal do Paraná  
Orientador e presidente da banca examinadora

Curitiba, 02 de setembro de 2005.

  
*Graciela Ines Bolzon de Muniz*  
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal  
*Carlos Roberto Sanquetta*  
Vice-Coodenador do Curso

A minhas filhas Gabriela e Carolina.

Pela ternura, amor, inspiração, apoio e paciência.

Esse trabalho é para vocês.

Ao pessoal do Teatro de Itapetininga,

Pela amizade, saudade e bebedeiras.

Vocês merecem uma parte deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Setsuo Iwakiri pela orientação, paciência, confiança e os valiosos ensinamentos transmitidos.

Ao Professor Dr. Carlos Eduardo Camargo de Albuquerque pela co- orientação.

Aos estimados professores Dr. Márcio Pereira da Rocha, Dr Jorge Luis Monteiro de Matos, Dr Umberto Klock, pelos ensinamentos transmitidos. À mais que querida Dra. Graciela Ines Bolzon de Muñiz, pela amizade, boa vontade, discussões, brincadeiras, conselhos e ensinamentos passados. Ao inigualável Dr. Ivan Tomaselli pelas excelentes aulas ministradas, conhecimento, conselhos e cobrança.

Aos colegas e amigos Alan Sulato, Antônio Américo Cardoso Junior (vulgo Gilninho), Antônio Caprara, os irmãos designers Antônio e Dalton Razera, Benedito Almeida, Cândido Biasi (Catarina), Daniel Chies (Gaúcho), Edielma Chipanski, Elaine Garcia, Fernando Nadal, Francisco Guisantes (in memorian), José Antônio Franzoni, José Guilherme Prata, Luciana Kambrech, Marcos Aurélio Mathias de Souza (Cubatão), Merielen Lopes, Patrícia Riggatto, o casal Paulo e Maura, Rui Maggi, Wilson Bettega, pela amizade, descontração e convívio, é muita gente que vai deixar saudades. Um agradecimento especial ao amigo e colega Leopoldo Karman Saldanha, pela amizade, companheirismo, descontração, convívio e por dar as guias de como ingressar neste curso, se não fosse por ele, provavelmente nada disso teria acontecido, antes de eu fazer minha inscrição ele me disse que era moleza!

Aos amigos David Pamplona, Márcio Hass e Saulo Viani, por partilharem dos objetivos e da pesquisa.

Aos acadêmicos de Engenharia Industrial Madeireira Adilson Niespodzinski, Alfredo Santana, e Paulo Veronese, pela amizade e curiosidade; à acadêmica do mesmo curso Gabriela Cristina de Almeida, pela amizade e a inestimável ajuda prestada.

Aos funcionários da UFPR, Ademir, Antônio, David, Gilnei, Ivone, Reinaldo, Tânia e Victor.

Aos colegas de trabalho um agradecimento mais do que especial, Aldrei Martins, Caroline Scorsim, Marcos Matoso, Priscila Vantropa, Sandra Wolff e Wilson Moraes, pelo apoio e ajuda.

Aos caros Fabiana Lírio, Jorge Gaias, Rogério Zômpero e Sandra Somacal, pelas caronas até Curitiba.

Ao Andreas e ao Pablo da Masisa, por permitirem que esse curso pudesse ser realizado e ainda a ajudinha com as passagens.

As Empresas DYNEA DO BRASIL, nas pessoas dos Srs Maurício Silva, Rogério Zômpero e Gerson Aldo. A BORDEN QUÍMICA, hoje HEXION, por uma lista de profissionais, em especial ao Ronald Souza, Toledo e Solon Laks, da mesma empresa um agradecimento duplo ao Norberto Vesely, este trabalho começou com longos telefonemas a ele depois do expediente. À SYNTEKO, na pessoa do Júlio Arduini. Essas três empresas, por essas e outras pessoas, foram essenciais na realização deste trabalho, contribuíram com material didático, bibliografia, matéria-prima (madeira e adesivos), com seus próprios laboratórios e principalmente seu apoio e conhecimento. Os citados sabem o que fazem! Se o leitor ler algo errado neste trabalho, não é culpa deles.

Ao prezado Bartolomeu da Silva Neto, pelas normas e os conhecimentos passados.

Aos meus pais pela hospedagem semanal que acreditaram no sonho. Para todos que direta ou indiretamente colaboraram com este curso e pesquisa.

## BIOGRAFIA

DANIEL DO CANTO OLIVEIRA SAKS, filho de Nelson do Canto Oliveira Saks e Zuleide do Canto Oliveira Saks, nasceu na capital do Estado de São Paulo 21 de maio de 1975.

Em 1988 mudou-se com a família para Brasília-DF e no ano seguinte para Curitiba-PR, onde concluiu o primeiro grau no Colégio Positivo. Concluiu o segundo grau no Colégio Terceiro Milênio em 1992, na mesma cidade.

Em março de 1993 ingressou no curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná, concluindo-o em março de 1999.

Neste mesmo ano foi trabalhar na empresa Duratex Madeira Industrializada, em Itapetininga-SP, onde trabalhou na produção de painéis de madeira aglomerada. No ano de 2000 foi trabalhar na empresa Duratex S.A., em Botucatu-SP na produção de chapas dura de fibra de madeira. No mesmo ano ingressou na empresa Masisa do Brasil em Ponta Grossa-PR, onde trabalhou na montagem, partida e produção de painéis MDF, e a primeira planta de produção de painéis OSB do Brasil, em 2001.

Em 2001 casou-se e no ano seguinte nasceu sua filha mais velha, Gabriela.

Em 2005 nasceu sua filha Carolina.

Em 2003 ingressou no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, na Área de Concentração de Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais da Universidade Federal do Paraná, defendendo sua dissertação em setembro de 2005, cumprindo assim os requisitos necessários para obtenção do título de mestre.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento de cura e a formação de uma ligação adesiva com resina fenólica; fazendo uma ligação das propriedades do adesivo com sua aplicação na madeira. Foi estudada a adesão sob efeito da variação de umidade, quantidade e tamanho do substrato (madeira); outro fator estudado foi a influência do tempo dado ao adesivo para proceder a cura, na qualidade da ligação adesiva formada. Os resultados foram baseados no aquecimento dos painéis, compostos por diferentes combinações das variáveis, a estabilidade na operação de prensagem, na tensão de cisalhamento das peças coladas e na comparação entre a ruptura na linha de cola e no substrato. Os resultados demonstraram que a resina sofre forte influência do teor de umidade do meio em que está sendo curada; a operação de prensagem de painéis é mais estável utilizando substrato mais seco; colagem em substratos secos e com maior tempo de prensagem resultam em ligação adesiva mais forte.

Palavras-chave: Resina Fenólica; Adesão; Adesivos; Painel Compensado.

## **ABSTRACT**

This work searches the cure and generation of a adhesive bonding with PF resin; linking the adhesive properties with its wood gluing. It had studied the bonding under the efect of moisture content, wood volume and size variation; another researched factor was the cure time influence in the adhesive bond quality. The results were taken from board core heating, made by different factor combinations, the stability on press operation, on shear strength of bonded wood, and comparing the broken piece between glue line and the wood. The results showed that the resin has influence of the environment moisture content where the cure is proceeding; the wood panel pressing operation has more stability when the wood is drier; higher press time and dry wood result in stronger adhesive bonding.

Key-words: Phenolic resins; Adhesion; Adesives; Plywood.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Elos de uma ligação adesiva .....	22
FIGURA 2 – Movimentos do adesivo na linha de cola.....	24
FIGURA 3 – Fenômeno de umedecimento .....	26
FIGURA 4 - Grau de umectação .....	28
FIGURA 5 - Reações de adição na síntese de um resol .....	49
FIGURA 6 - Reações de álcoois intermediários na síntese da resina fenólica.....	50
FIGURA 7 - Reações do fenol e formaldeído em meio ácido .....	52
FIGURA 8 - Ponte de ligação de metileno-éter .....	56
FIGURA 9 – Hexametilenotetramina.....	57
FIGURA 10 – Corte das amostras.....	69
FIGURA 11 – Corte dos corpos de prova .....	69
FIGURA 12 – Comportamento das curvas de gel x temperatura.....	72
FIGURA 13 – comportamento das curvas de gel x teor de água adicionada.....	72
FIGURA 14 – Respostas para cada fator de prensagem .....	76
FIGURA 15 – Análise de resíduos para aquecimento.....	78
FIGURA 16 – Interação entre aquecimento e variáveis de entrada .....	79
FIGURA 17 – Efeitos das variáveis de entrada e suas interações para o aquecimento a 100°C ..	80
FIGURA 18 – Efeitos de cada variável para o aquecimento a 100°C.....	81
FIGURA 19 – Perfis de temperatura x umidade de lâminas .....	83
FIGURA 20 – Análise de resíduos .....	86
FIGURA 21 – Interação entre tensão de cisalhamento e variáveis de entrada.....	87
FIGURA 22 – Efeitos das variáveis de entrada e suas interações para a tensão de cisalhamento	88
FIGURA 23 – Efeitos principais sobre a resistência da linha de cola.....	89
FIGURA 24 – Cartas de Contorno para tração.....	92
FIGURA 25 – Efeito das variáveis de entrada na ocorrência de falha na madeira .....	94
FIGURA 26 – Efeito das interações entre as variáveis de entrada na ocorrência de falha na madeira .....	95

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Reatividade de isômeros fenólicos .....	53
TABELA 2 – Reatividade das posições do anel aromático.....	54
TABELA 3 – Variáveis e níveis dos fatores de entrada.....	64
TABELA 4 - Matriz experimental .....	64
TABELA 5 - Tempos e fatores de prensagem testados.....	67
TABELA 6 – Propriedades do adesivo produzido .....	71
TABELA 7 - Teor de sólidos das amostras de gel time .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
TABELA 8 – Tempos de gel para diferentes temperaturas e adição de água .....	72
TABELA 9 - Umidade das lâminas utilizadas .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
TABELA 10 – Matriz experimental de resultados .....	74
TABELA 11 – Valores médios para o aquecimento dos painéis .....	76
TABELA 12 – Acréscimo do tempo de aquecimento para amostras úmidas .....	77
TABELA 13 – Equação síntese da análise DOE dos efeitos estimados para aquecimento .....	81
TABELA 14 – Estouros ocorridos nas prensagens .....	84
TABELA 15 – Valores médios de resistência a tensão de cisalhamento dos painéis .....	85
TABELA 16 – Equação síntese da análise DOE dos efeitos estimados para a tensão de cisalhamento .....	90
TABELA 17 – Valores médios de falha na madeira na determinação da resistência a tensão de cisalhamento dos painéis .....	93
TABELA 18 – Efeito da montagem .....	96

## SUMÁRIO

SUMÁRIO .....	13
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1 OBJETIVOS .....	19
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>20</b>
2.1 TEORIA DA ADESÃO .....	20
<b>2.1.1 Movimentos do Adesivo .....</b>	<b>23</b>
2.1.1.1 Fluidez.....	24
2.1.1.2 Transferência.....	25
2.1.1.3 Penetração .....	25
2.1.1.4 Umedecimento .....	25
2.1.1.5 Solidificação.....	29
2.1.2 Linha de Cola .....	30
2.1.3 Ligações entre Madeira e Adesivos.....	30
2.1.3.1 Fatores anatômicos da madeira que afetam a colagem .....	31
2.1.3.2 Fatores químicos da madeira que afetam a colagem .....	33
2.2 ADESIVOS .....	34
2.2.1 Classificação dos Adesivos .....	34
2.2.1.1 Resinas termoplásticas .....	35
2.2.1.2 Resinas termofixas .....	35
2.2.2 Características e Propriedades dos Adesivos .....	35
2.2.2.1 Durabilidade .....	36
2.2.2.2 Razão molar.....	36
2.2.2.3 Viscosidade .....	37
2.2.2.4 Teor de sólidos .....	38
2.2.2.5 pH.....	38
2.2.2.6 Estabilidade .....	39
2.2.2.7 Gel time – velocidade de cura .....	39
2.2.2.8 Alcalinidade .....	39
2.2.2.9 Tamponagem (buffer) .....	40
2.2.2.10 Tack.....	40
2.2.2.11 Fluidez.....	41
2.2.3 Matérias-Primas dos Adesivos .....	41
2.2.3.1 Formaldeído .....	41
2.2.3.2 Uréia.....	42

2.2.3.3 Fenol.....	14
2.2.3.4 Melamina.....	42
2.2.3.5 Etileno .....	43
2.3 RESINAS FENÓLICAS .....	44
2.3.1 Histórico .....	44
2.3.2 Características das Resinas Fenólicas .....	45
2.3.3 Classificação das Resinas Fenólicas.....	46
2.3.4 Polimerização das Resinas Fenólicas .....	47
2.3.4.1 Catálise alcalina.....	48
2.3.4.2 Catálise ácida.....	51
2.3.4.3 Catálise intermediária.....	52
2.3.5 Cinética da Reação .....	53
2.3.6 Cura das Resinas Fenólicas .....	55
2.3.6.1 Cura dos resóis .....	55
2.3.6.2 Cura das novolacas.....	57
2.3.6.3 Estrutura das resinas curadas.....	58
2.3.7 Propriedades das Resinas Fenólicas .....	59
2.3.7.1 Peso molecular .....	59
2.3.7.2 Solubilidade.....	59
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>60</b>
3.1 MATÉRIA-PRIMA.....	60
3.1.1 Resina.....	60
3.1.1.1 Fabricação do adesivo .....	61
3.1.1.2 Análise do adesivo produzido .....	62
3.1.1.3 Gel time x umidade .....	62
3.1.2 Lâminas de Madeira .....	62
3.2 ADESÃO NA MADEIRA .....	63
3.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	63
3.3.1 Preparação das Amostras.....	65
3.3.1.1 Batida de cola .....	65
3.3.1.2 Secagem das lâminas de madeira .....	65
3.3.1.3 Aplicação do adesivo .....	66
3.3.1.4 Montagem e assemblagem dos painéis .....	66
3.3.1.5 Prensagem .....	67
3.3.2 Umedecimento .....	67
3.4 ANÁLISE DO AQUECIMENTO.....	68
3.5 ANÁLISE DOS PAINÉIS .....	68

3.5.1 Corte das Amostras .....	15
3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	68
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	70
4.1 ANÁLISE DA RESINA TESTE.....	71
4.1.1 Gel Time.....	71
4.2 UMIDADE DAS LÂMINAS.....	73
4.3 MATRIZ EXPERIMENTAL.....	73
4.4 TEMPO DE AQUECIMENTO.....	76
4.4.1 Resultados de Aquecimento a 100°C.....	76
4.4.2 Análise Estatística .....	77
4.4.3 Interação entre as Variáveis .....	79
4.4.4 Significância das Variáveis .....	80
4.4.5 Equacionamento .....	81
4.4.6 Comportamento da Temperatura.....	82
4.5 ESTABILIDADE DE PRENSAGEM .....	83
4.6 QUALIDADE DA ADESÃO .....	84
4.6.1 Resultados .....	84
4.6.2 Análise Estatística .....	85
4.6.2.1 Resíduos de análise .....	85
4.6.3 Interação entre as Variáveis .....	86
4.6.4 Significância e Efeito das Variáveis.....	88
4.6.5 Equacionamento .....	90
4.6.6 Probabilidade.....	91
4.6.7 Falhas na Madeira .....	92
4.6.7.1 Resultados .....	93
4.7 UMEDECIMENTO E PENETRAÇÃO.....	95
4.7.1 Resultados .....	95
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	97
6. REFERÊNCIAS.....	99

## 1. INTRODUÇÃO

A madeira sempre constituiu um recurso de grande aplicação para o homem. O ser humano, ao longo de sua história, produziu com a madeira habitações, móveis, utensílios e energia; é quase impossível listar todas as aplicações encontradas para a madeira no passado e presente.

O uso de madeira passou por vários ciclos de evolução. Da madeira bruta, o homem passou a processar a madeira com tecnologia primária. Posteriormente, estes manufaturados passaram por mais etapas produtivas, passando a ter utilidades (e conseqüente valor) agregadas em novos produtos finais.

Para ampliar e possibilitar a fabricação de produtos de madeira, adaptá-los a condição de comodidade do usuário, modificar sua forma, transformar suas características e obedecer padrões, ainda casar tais exigências a crescente escassez de recursos florestais (em virtude do aumento de demanda), o homem passou a utilizar o adesivo, um dos componentes mais importantes junto a própria madeira, na cadeia produtiva da indústria madeireira.

Face às limitações da madeira natural, a mesma pode ser transformada através da redução em peças menores de forma e geometria variadas, os quais, são posteriormente reordenados e reconstituídos através de ligações adesivas, em produtos cujas propriedades são diferentes ou próximas da madeira original, como mostra a tabela não periódica dos elementos de Marra (1992).

O adesivo pode ser definido como o composto de base polimérica capaz de manter unidos materiais iguais ou diferentes por junção de superfície, e promover a adesão entre dois substratos por ação de forças atrativas que podem ser químicas e/ou mecânicas. Estas forças atrativas quando atuantes entre as duas superfícies, promovem uma resistência adesiva que pode superar as forças coesivas dos próprios substratos. Em termos simples, adesivos são líquidos que se convertem em sólidos.

Este importante item da indústria madeireira determina grande parte do custo, qualidade e durabilidade do produto final. Adesivo é um termo genérico para definir a categoria de produtos descritos no último parágrafo. Tecnicamente os adesivos possuem origem sintética, e são extraídos de matérias-primas previamente processadas de material bruto (como o petróleo).

No Brasil, na segunda metade do século XX, observou-se uma evolução na produção de adesivos com praticamente todos os fabricantes globais produzindo e desenvolvendo produtos no país; também se observa que parte das matérias-primas podem ser produzidas no Brasil.

A demanda mundial de adesivos é da ordem de 27 bilhões de dólares e apresenta uma taxa de crescimento anual de 3%; deste volume a América do Norte representa 34,1%; Europa 28,1%; Ásia 26,5%; América Latina 2,1% e o restante com demais países; o Brasil representa 1,3% do mercado global somando 350 milhões de dólares (BARRETO, 2004).

Em entrevista, Barreto (2004) cita que no mercado interno e global de adesivos e selantes, o setor madeireiro corresponde ao terceiro maior negócio. Embora o consumo no Brasil seja baixo em relação a outras áreas do mundo, este consumo vem crescendo consistentemente, já que a fabricação de painéis no Brasil e países vizinhos vem apresentando crescimento superior a 10% nos últimos anos.

Atualmente a demanda global é muito próxima da capacidade de produção; no ano de 2004 no Brasil a produção de formaldeído foi de 863 mil toneladas, significando um aumento de 8,7% em relação a 2003 e uma média de crescimento de 11,55% nos últimos 10 anos, com base na produção nacional em 1994, que foi de 323 mil toneladas, (ABRAF, 2004).

Por muito tempo foram utilizados adesivos derivados de fontes naturais como proteína e gorduras animais (denominadas gomas) e resinas naturais de madeira (taninos e látex). Algumas das suas moléculas são particularmente semelhantes a radicais das matérias-primas sintéticas. Em algumas nações os adesivos naturais são utilizados em larga escala. Com o advento do petróleo as matérias-primas para adesivos tornaram-se mais abundantes (mais baratas) e padronizadas, resolvendo problemas logísticos e operacionais.

Os adesivos são obtidos através de reações de poliadição ou policondensação e são classificados em termoplásticos, que solidificam a temperaturas ambientes podendo ser fundidas com aquecimento. São moléculas condensadas de cadeia carbônica linear, como exemplos temos os adesivos vinílicos (PVA), acrílico e alguns termofusíveis (hot-melts), resinas fenólicas, etc. Já os adesivos termofixos, são reticuláveis, e possuem em sua fase pré-polimerizada uma cadeia carbônica cruzada (“cross-links”) e após a cura são insolúveis e infusíveis. Estas características de insolubilidade e infusibilidade são inerentes às resinas sintéticas formadas por ligações cruzadas, como por exemplo, os adesivos uréicos, fenólicos, resorcínicos, isocianatos e alguns vinílicos.

Entre as resinas mais utilizadas para a confecção de produtos madeireiros está a resina fenólica. As resinas fenólicas são a forma de adesivo sintético mais antiga e principal responsável pela maior parte da evolução da manufatura da madeira em sua história. Considerando as aplicações em geral (madeira e não madeira), é o tipo de adesivo mais utilizado no mundo

aonde a sua aplicação vai de lonas de freio e fôrmas de fundição até cabos de talheres e ferramentas.

Segundo Keutgen (1973), o termo resina fenólica descreve uma ampla variedade de produtos resultantes da reação do fenol com aldeídos. O aldeído quase exclusivamente utilizado é o formaldeído. Os produtos de reação fenol-aldeído podem ser líquidos ou soluções, sólidos ou pó; novas formas de utilização já estão sendo desenvolvidas (como resina emulsionada); podem ser utilizados puros ou ter uma mistura de modificadores, em sua maioria são termofixos, ou curáveis por calor; outra parte é termoplástica e para chegar a um estágio de cura final faz-se necessária a adição de um catalisador doador de formaldeído.

São resinas resistentes a umidade e de boa afinidade com a madeira já que sua composição básica é muito semelhante a compostos químicos presentes na parede celular. As resinas fenólicas possuem uma série de características de solubilidade, viscosidade e penetração que devem ser muito respeitadas para que se obtenha sucesso em um processo de colagem. Ainda o estágio de endurecimento do adesivo fenólico depende integralmente da quantidade de calor fornecida ao sistema e a umidade em que este se encontra.

Em indústrias que praticam a colagem de peças de madeira com adesivos, e em específico o fenólico, a maior causa de ocorrência de desvios de qualidade no processo são os desrespeitos às variáveis de processo no que concerne a características do substrato que está sendo colado.

Os adesivos passam por processos de alta tecnologia e possuem uma qualidade facilmente padronizada. Já o processo de transformação de madeira enfrenta os problemas de que esta normalmente parte do estado bruto.

Os esforços da cadeia da indústria madeireira (máquinas, insumos e produtores) se concentram no desenvolvimento de processos estáveis e que absorvam pequenas flutuações na qualidade das matérias-primas.

Esses esforços podem se concentrar em fornecer ao adesivo condições mais do que favoráveis para que se complete a cura, os ajustes de tempos ótimos de confecção de uma peça, a economia de recursos e insumos, adequação do substrato ao tratamento de cura que será submetido.

## 1.1 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal a análise do comportamento de cura do adesivo fenólico, a fim de estabelecer um guia de ajuste das variáveis de processo na colagem de madeira com este adesivo.

Como objetivos específicos este trabalho propõe:

- Elaborar uma formulação de resina fenólica genérica, sem a interferência de aditivos;
- Analisar as condições de cura desta formulação sob efeito de temperatura e umidade;
- Investigar o comportamento do aquecimento de painéis compensados, em função da composição da matéria-prima, durante a prensagem.
- Testar a viabilidade, ou o efeito de se produzir compensados com lâminas úmidas, sob o ponto de vista de estabilidade de processo;
- Checar o efeito do tempo do ciclo de prensagem de lâminas com resina fenólica;
- Avaliar a qualidade da ligação adesiva formada na interação entre variáveis no processo de colagem;
- Investigar o efeito do movimento de umedecimento do adesivo em fase de pré-prensagem;
- Propor modelos lineares que estimem as respostas analisadas.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 TEORIA DA ADESÃO

Compreende-se por adesão a colagem de materiais através da aplicação de uma segunda, ou terceira (se os substratos forem materiais diferentes) substância.

Para a American Society for Testing and Materials (ASTM) a adesão é definida como o estado em que duas superfícies são mantidas unidas por forças interfaciais, as quais podem consistir em forças de valência, intertravamento ou ambos.

Schmidt (1998) define a adesão utilizando um modelo: quando duas superfícies são unidas, estas são substituídas por uma região interfacial. A capacidade de resistência destas superfícies à separação trata-se da adesão, e é resultado direto das interações entre os dois materiais.

Tal fenômeno provê um mecanismo de transferência de tensões entre dois sólidos, através de processos moleculares (SOBRAL FILHO, 1982). Do ponto de vista físico-químico este fenômeno é a atração atômica ou molecular entre um sólido e uma fase líquida. Do ponto de vista tecnológico caracteriza a resistência mecânica à separação de um sistema de materiais unidos (SCHMIDT, 1998).

Kollmann (1975) explica a relação entre coesão e adesão, onde essa é causada por forças atrativas entre átomos e moléculas, ao quebrar a molécula, energia é consumida e novas superfícies são criadas; adesão ocorre por força adesiva de moléculas adjacentes, somente em moléculas muito próximas. Em corpos sólidos tal aproximação é praticamente impossível pelo fato de nessa grandeza as superfícies são extremamente irregulares e podem estar contaminadas por oxidação, umidade e poeira. Kollmann (1975) ainda afirma que a adesão é praticada pelo uso de colas que podem se adaptar ao relevo da superfície por capacidade reológica. Assim explica que todas as técnicas de colagem utilizam de adesivos líquidos que causem umedecimento da superfície sólida e formar uma boa ligação após o endurecimento.

Colagem com adesivos é um processo para junção de materiais. Entretanto, para fins comerciais, colagem com adesivos deve resultar em uma junção permanente de uma apreciável resistência.

Para que um adesivo apresente uma boa adesão, ele deve apresentar no momento de sua aplicação uma energia de coesão adequadamente menor que a energia de adesão, isto é, deve ser fluído o suficiente para molhar toda a superfície de contato do substrato, ligar-se a ela, sem deixar bolhas de ar que possam atuar como pontos de tensão, enfraquecendo assim a junta adesiva.

O adesivo deve ter afinidade química pelo substrato, deve ser o mais homogêneo possível e após a junção dos substratos deve tornar-se um material de resistência mecânica e química adequada a suportar os esforços para os quais a junta foi projetada.

Marra (1992) divide a tecnologia de adesão em duas partes: formação da ligação e performance da ligação. A ligação de adesão é descrita como a atividade de preenchimento de um adesivo em uma estrutura anatômica.

Iwakiri (1998) explica que a colagem de madeiras se inicia com o derramamento do adesivo sobre a superfície do substrato. Uma série de movimentos do adesivo se desenvolvem, e finaliza-se com a solidificação do adesivo. MARRA (1992) utiliza o termo “atividades adesiva” para definir a necessidade de movimentação que o adesivo pratica para a formação da ligação adesiva, e define que esta formação constitui um processo dinâmico, comparando o processo de adesão com um ciclo de vida.

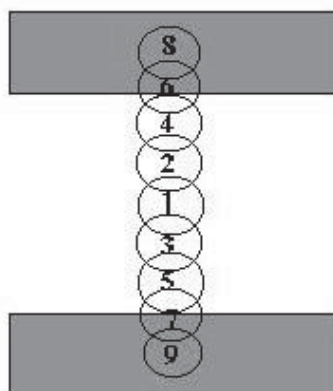
Marra (1992) sistematiza a linha adesiva em uma série de elos de ligação, e cada um desses elos requisita uma ação especial do adesivo para formar tal ligação (Figura 1).

Na Figura 1, os elos simétricos da ligação adesiva nem sempre estão representando naturezas semelhantes de ligação, a estrutura, o tipo e outras características do(s) substrato(s), assim como a posição e qualidade do adesivo podem implicar em diferenças entre os esforços praticados pelo adesivo em cada elo (MARRA, 1992).

Marra (1992) ainda explica que o ponto inicial considerando os elos de adesão é a criação de um mecanismo de transmissão de esforços entre os substratos colados, seja interna (por colocação de implementos) ou externamente (coesão ente as superfícies) aos substratos.

Os elos 2, 3, 6 e 7 representam partes da ligação adesiva com potencial à má formação. Os dois primeiros (2 e 3) por densidade e os seguintes (6 e 7) por terem sua cura dependente de condições (químicas e físicas) do substrato. Os elos 4 e 5 representam a adesão propriamente dita, isto é, a atração básica entre as moléculas (MARRA, 1992).

FIGURA 1 – Elos de uma ligação adesiva



- 1: Filme Adesivo;  
 2 e 3: Ligação Intra-Adesivo;  
 4 e 5: Interface Adesivo-Substrato;  
 6 e 7: Superfície do Substrato;  
 8 e 9: Substrato.  
 FONTE: Iwakiri (1998)

O modo com o qual um adesivo adere à superfície de um sólido e as forças envolvidas no processo de colagem são objetos de várias teorias. Marra (1992) estudado por Iwakiri (1998) e Sobral Filho (1982), e os estudos de Schmidt (1998) citam as principais teorias de adesão que podem ser classificadas de uma forma geral em:

**Teoria Eletrostática:** Primeiramente vista por Deryaguin, não há citação desta teoria em literatura especificamente para descrever adesão em madeira (SCHMIDT, 1998). Admite a hipótese de que há uma transferência eletrônica entre o adesivo e o substrato formando uma camada onde atuam forças de atração eletrostática.

**Teoria Mecânica:** Válida para a colagem de materiais porosos, na adesão mecânica e/ou travamento mecânico. O líquido penetra na estrutura porosa do substrato, preenchendo-a até certa distância da superfície, e este preenchimento promove uma ancoragem após endurecimento (cura) do adesivo. Quando se trata de madeira esta é a principal forma de adesão utilizada.

**Teoria da Difusão de Polímeros:** Nesta teoria, idealizada por Voyutskii, a adesão se daria através da difusão de segmentos de cadeia de polímeros. As forças de adesão podem ser visualizadas como as mesmas produzidas na adesão mecânica, só que a nível molecular. Tal teoria, por difícil mobilidade de longas moléculas poliméricas, possui aplicações bastante limitadas, indicando que a difusão molecular tem grande importância somente para a adesão entre duas partes do mesmo material.

Teoria da Adsorção/Adesão Específica: Desde que as duas superfícies estejam bem próximas para uma adesão, forças secundárias de adesão (ou interação molecular secundária) interagem na interface (forças de Kaeson, Debye, London). Acredita-se que tal teoria represente o mecanismo dominante da adesão na madeira devido ao caráter polar e polihidroxílico dos constituintes da madeira.

Teoria de Adesão Química: Se dá através de ligações primárias (iônicas, covalentes, metálicas). Ocorre geralmente em casos onde o adesivo se incorporará à molécula do substrato em sítios ativos. Exemplo na madeira são as hidroxilas na estrutura amorfa da celulose na parede celular. Representa o grau mais alto em força de adesão, porém poucas evidências foram geradas para apoiar tal teoria (SCHMIDT, 1998). No final do século XX, Wendler e Frazier realizaram análises envolvendo espectroscopia de massa e ressonância nuclear magnética em compósitos madeira-pMDI e reforçou tal teoria (SCHMIDT, 1998).

A adesão trata-se de um fenômeno complexo, e vale ressaltar que num processo de formação de uma liga adesiva não apenas uma teoria pode estar envolvida. Schmidt (1998) alega que as pesquisas por uma teoria unificada permanecem em estudo.

### 2.1.1 Movimentos do Adesivo

Independentemente das teorias envolvidas, para se proceder um processo de colagem três requisitos essenciais são necessários (SOBRAL FILHO, 1982):

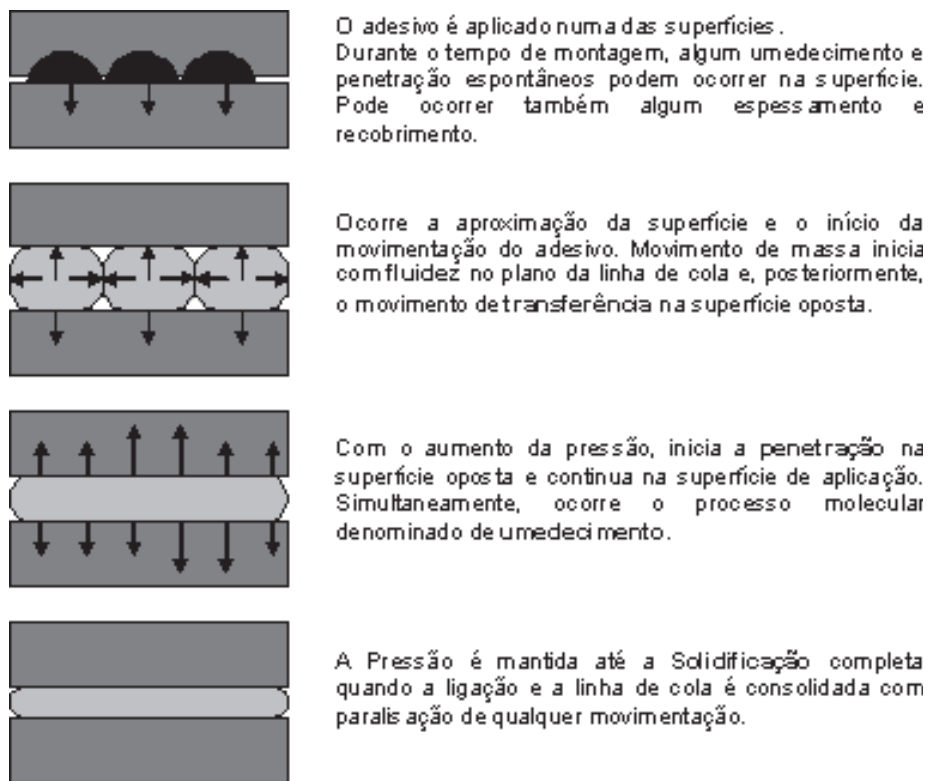
- Adequado umedecimento proporcionado pelo líquido adesivo;
- Solidificação do adesivo;
- Capacidade do adesivo de adaptação de forma já solidificado, para reduzir efeitos das tensões da junta de colagem.

Marra (1992) aborda tais requisitos e descreve que o movimento do adesivo é o meio para atendê-los. Atribui aos adesivos as cinco seguintes características de mobilidade:

1. **Fluidez:** Escoamento da massa líquida do adesivo sobre a linha de colagem do substrato.
2. **Transferência:** Movimento no qual o adesivo transfere-se entre as superfícies dos substratos, sendo muito importante se em apenas uma das superfícies for aplicado adesivo.
3. **Penetração:** Maneira como o adesivo ocupa a estrutura porosa e capilar do substrato.

4. **Umedecimento:** Consiste no recobrimento da estrutura submicroscópica do substrato, adquirindo maior proximidade e contato a nível molecular (ativação).
5. **Solidificação:** movimento caracterizado pela alteração do estado físico do adesivo, decorrente da migração do solvente, orientação molecular, polimerização e intercruzamento de moléculas e geração da tensão de adesão. Os movimentos anteriormente descritos são ilustrados na Figura 2.

FIGURA 2 – Movimentos do adesivo na linha de cola



FONTE: Iwakiri (2005).

#### 2.1.1.1 Fluidez

Quando as superfícies dos substratos são unidas, observa-se facilmente um movimento bem definido, o adesivo escorre lateralmente no plano superficial formando um filme adesivo contínuo (MARRA, 1992). Ainda explica que a ocorrência deste movimento depende somente da quantidade de adesivo que deve ser suficiente para cobrir a superfície em sua totalidade. Fatores de aproximação das superfícies por pressão auxiliarão no movimento.

O mesmo autor relata que se o adesivo tiver uma fluidez muito alta, não depende do emprego de pressão para o escorrimento lateral, podendo resultar em uma linha de cola faminta.

### 2.1.1.2 Transferência

Pode ocorrer simultaneamente ao movimento de fluidez devido às condições das superfícies. Segundo Marra (1992) este fenômeno é mais complexo e difícil, quando comparado ao movimento de fluidez.

Sendo o movimento no qual o adesivo se transfere de uma superfície para a outra, ele depende fortemente de uma propriedade de “pegajosidade” do adesivo, denominada “tack”, que permite ao adesivo se manter em contato com a superfície do substrato além da capacidade de fluidez (MARRA, 1992).

Parâmetros no processo de adesão como umidade, pressão, temperatura e as propriedades físico-químicas do adesivo facilitam a performance deste movimento.

Logicamente que este movimento deixa de ser necessário quando o adesivo for aplicado às duas superfícies.

### 2.1.1.3 Penetração

A penetração é o movimento onde o adesivo flui pela estrutura porosa da superfície do substrato. O nível de mobilidade do fluido deve ser alto e a penetração é facilitada pelas mesmas variáveis que os movimentos de fluidez e transferência (MARRA, 1992). Para a adesão mecânica a penetração constitui num movimento prioritário para a formação da ancoragem.

Scoville (2001) cita com base no Wood Handbook que no caso específico da madeira, a penetração do adesivo por seis camadas de células, providenciará uma ancoragem efetiva.

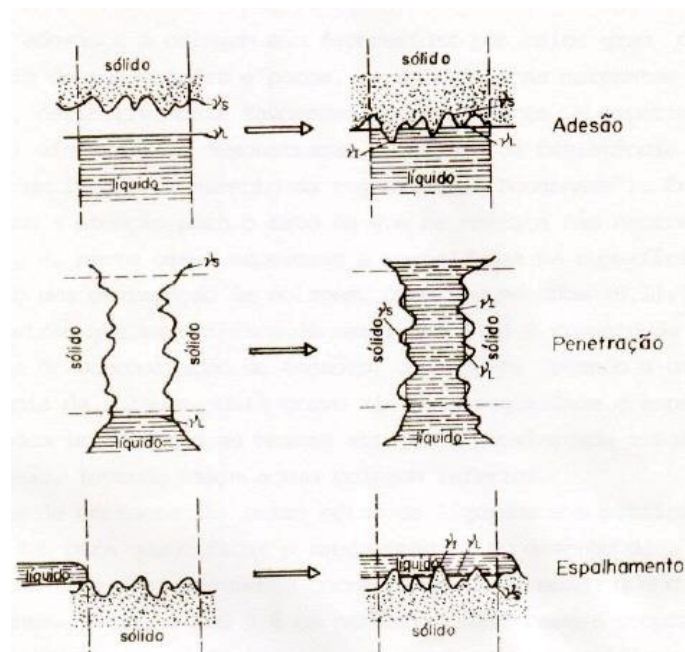
### 2.1.1.4 Umedecimento

O umedecimento é um movimento espontâneo, como será demonstrado mais a frente. Na madeira ele é causado principalmente pela atração por polaridade entre as moléculas do adesivo e do substrato.

Patton citado por Sobral Filho (1982), enfatiza o umedecimento e relaciona-o aos conceitos de adesão, penetração e espalhamento. Collet, Sharp e Schonhorn, citados pelo mesmo autor,

explicam que o conceito de adesão, quando empregado como um sub-grupo de umedecimento, descreve as condições de umedecimento que se aplicam durante o contato entre as faces de adesivo e do substrato, restringindo-se portanto a um fenômeno interfacial; ainda a penetração se refere às condições de umedecimento que ocorrem quando do movimento do adesivo líquido nos vasos capilares; e espalhamento aplica-se às condições de umedecimento que ocorrem quando o adesivo líquido espalha-se sobre uma superfície (Figura 3).

FIGURA 3 – Fenômeno de umedecimento



FONTE: Sobral Filho (1982).

$$W_a = \gamma_s - \gamma_l + \gamma_L \text{ (Eq. de Dupré)}$$

$$W_p = \gamma_s - \gamma_l$$

$$W_s = \gamma_s - \gamma_l - \gamma_L$$

Onde:

$W_a$  = trabalho de adesão;

$W_p$  = trabalho de penetração;

$W_s$  = trabalho de espalhamento;

$\gamma_s$  = energia livre de superfície do sólido;

$\gamma_l$  = tensão superficial da interface líquido – sólido;

$\gamma_L$  = tensão superficial do líquido.

Conclui-se que:

- Adesão é sempre espontânea;
- Penetração é sempre espontânea;
- Espalhamento pode ser espontâneo ou não.

Quanto a terceira consideração, a espontaneidade do espalhamento depende do termo [ $R(\gamma_s - \gamma_l)$ ] ser maior ou menor que a tensão superficial do líquido. Onde R é o fator de rugosidade definido pela razão da área real com a área aparente da superfície; SUCHSLAND determinou para a madeira valores de R variando entre 1.15 e 1.85.

Assim PATTON, citado por SOBRAL FILHO (1982) define que para uma boa colagem deve ser assegurado:

- íntimo contato entre o adesivo e o substrato sólido (superfície limpa, fluidez do adesivo e pressão adequada);
- líquidos com a mais baixa tensão superficial possível para garantir o espalhamento;
- superfície sólida com rugosidade, a adesão mecânica é favorecida pelo espalhamento em superfícies ásperas.

De acordo com as conclusões acima, quando ocorre o completo umedecimento, a adesão e a colagem serão favorecidas por maior grau de rugosidade. A existência de rugosidades e poros, características marcantes da superfície da madeira, definitivamente favorecem o umedecimento.

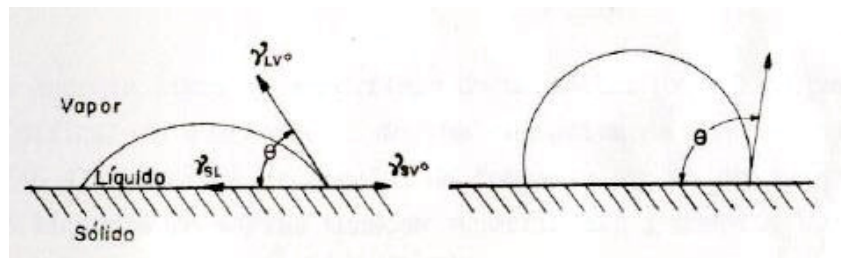
MARIAN et al., citados por SOBRAL FILHO relacionaram o efeito benéfico na qualidade da colagem de madeira causado pela rugosidade. Em contrapartida, o mesmo autor comenta que COLLET indica um enfraquecimento da colagem por alta aspereza do substrato, por reduzir o fator proximidade exposto na primeira conclusão de PATTON. IWAKIRI (1998) define que tal prejuízo por alta aspereza/porosidade do substrato propicia a formação de uma linha de cola faminta.

#### Grau de Umectação

O comportamento de uma gota adesiva é demonstrado na Figura 4. Com o contato do adesivo e a superfície sólida, observa-se a força de coesão (força interna) do líquido ( $\sigma_L$ ) tentando manter a esfericidade da gota, que representa a menor superfície para uma quantidade de material (superfície correspondente ao menor estado de energia de superfície), e a tensão superficial líquido-sólido ( $\gamma_l$ ) tentando espalhá-la (SOBRAL FILHO, 1982).

Os líquidos expressam sua atração por uma superfície sólida na conversão do formato esférico de uma gota em um fino filme, mantendo-se na forma esférica ou assumindo uma forma intermediária (MARRA, 1992).

FIGURA 4 - Grau de umectação



FONTE: Sobral Filho (1982)

Na Figura 4 pode-se notar a interação entre três forças superficiais partindo da borda da gota onde se encontram as fases líquida, sólida e vapor. Para as condições em que ocorre parcial umedecimento (forma intermediária) Young definiu a seguinte relação (SOBRALFILHO, 1982):

$$\text{Eq Young:} \quad \gamma_s - \gamma_l = \gamma_L \cos \theta$$

A Equação de Dupré vale-se de parâmetros difíceis de quantificar. Se a relacionar com a Equação de Young tem-se uma definição para o trabalho de adesão em parâmetros mensuráveis (SOBRAL FILHO, 1982).

$$\text{Eq Young-Dupré:} \quad W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

Onde  $\theta$  = ângulo de umectação.

SOBRAL FILHO (1982) explica que desta forma, a equação de Young-Dupré quantifica o trabalho de umedecimento e adesão com somente duas variáveis bem acessíveis, o **ângulo de contato e umectação** entre o líquido e a superfície sólida, e a tensão superficial do líquido.

Tal situação indicada pela Equação de Young-Dupré vale para líquidos puros, superfície lisa e sem interações químicas entre as partes, sendo que nenhuma dessas condições são válidas para a madeira, assim como as condições ambientais na prática de colagem de madeira podem ser bem distintas (pressão e temperatura), segundo MARRA e GRAY citados por SOBRAL FILHO (1982):

- Quando o ângulo de umectação for  $0^\circ$ , o máximo umedecimento será alcançado, ou seja, o líquido se espalhou espontaneamente pela superfície. Seria o reflexo da tensão superficial do substrato ser maior que a tensão superficial do adesivo.

- Quando o ângulo é maior que  $90^\circ$ , há pouca afinidade entre o fluido e o sólido, e o grau de umectação será baixo. Reflexo de a tensão superficial do adesivo ser maior que a do substrato.
- Quando o ângulo é agudo, o nível de umectação será inversamente proporcional ao valor do ângulo; a tensão superficial do líquido ainda é maior que a do substrato; o umedecimento é possível, necessitando de fatores externos como calor, pressão, umidade, ...

MITTAL, citado por SOBRAL FILHO (1982), concluiu que a melhor adesão vai ocorrer quando as tensões superficiais do líquido e do sólido se assemelham em valores, pois a tensão superficial da interface ( $\gamma_I$ ) será mínima. Porém encontrou casos em que mesmo satisfazendo a condição de perfeito espalhamento, a resistência da colagem foi insignificante devido a elevadas energias livre de interface.

O umedecimento por si só não pode garantir a perfeita colagem, e os demais movimentos do adesivo no substrato devem ser garantidos. Se na solidificação houver formação de bolhas e outros defeitos, estes pontos apresentam concentração de tensões e levarão ao enfraquecimento da ligação adesiva (SOBRAL FILHO, 1982).

#### 2.1.1.5 Solidificação

Trata-se do movimento final do adesivo, onde se encerram todos os movimentos e consolida-se a ligação adesiva (MARRA, 1992). Porém, dependendo do adesivo este estado de adesivo sólido pode ser revertido.

Dependendo da natureza do adesivo ele terá seu respectivo sistema de endurecimento, que pode ser químico (através da formação de ligações químicas), físico (perda de calor, aplicação de pressão) e modificação do meio (perda de solvente). Ainda interagindo as características do adesivo com o ambiente da linha de cola outros movimentos podem ocorrer durante a cura (solidificação). Estes sub-movimentos geram diferentes estados de solidificação que terão forte influência sobre o Elo 1 da adesão (Figura 1) afetando o poder da ligação adesiva (MARRA, 1992).

Schmidt (1998) cita que para demonstrar a durabilidade da ligação, a solidificação do adesivo deve envolver o inter cruzamento das moléculas.

### 2.1.2 Linha de Cola

De acordo com Iwakiri (1998), dependendo da magnitude das funções dos movimentos do adesivo, as linhas de cola formadas podem ser:

**Faminta:** quando a quantidade de resina aplicada não recobre adequadamente a superfície; há excessiva penetração do líquido de forma que na junção haverá carência do material ligante prejudicando a força de adesão;

**Normal ou Adequada:** onde há resina suficiente para uma boa união de superfícies e possibilita uma forte resistência de coesão da liga adesiva; a penetração do adesivo é suficiente para a ancoragem do substrato;

**Não Ancorada:** o umedecimento e penetração não ocorrem de uma forma satisfatória, não promovendo o ancoramento necessário, enfraquecendo a junção entre as duas superfícies coladas;

**Pré-Curada:** o endurecimento do adesivo ocorre de maneira prematura, fazendo com que na junção das duas superfícies boa parte do adesivo (já curada) não promoverá o umedecimento adequado, prejudicando a resistência da linha de cola.

### 2.1.3 Ligações entre Madeira e Adesivos

Da teoria química da adesão, a colagem resulta das atrações químicas e elétricas entre o adesivo e o substrato quando as estruturas moleculares destes estão suficientemente próximas.

Burger e Richter (1991) definem a madeira como um conjunto heterogêneo de diferentes tipos de células com propriedades específicas de condução de líquidos, processamento, armazenamento e transporte de substâncias, além da sustentação. Siau citado por Albuquerque (2000) descreve que propriedades como penetração e permeação dependem de fatores anatômicos e químicos.

Gray e Herczeg citados por Schmidt (1998) que foram pioneiros nas pesquisas de adesão e umedecimento em madeira, apontaram as diferenças de umectação entre espécies e lenhos.

Sobral Filho (1982) explica que embora se enalteça muito sobre a importância e suficiência da ação das forças secundárias na adesão, a proximidade entre adesivo e substrato é de suma importância, e as forças secundárias agem a pequenas distâncias da ordem de 3 a 5 Angstroms.

Kollmann (1975) descreve que a penetração do adesivo na madeira é facilitada por forças capilares, possibilitando a forte ligação mecânica entre as superfícies de madeira.

Através do estudo da rugosidade da superfície da madeira, foi determinado que há mudanças na morfologia e composição química da superfície com o tratamento mecânico da superfície, e o efeito destes traumas é um decréscimo na energia livre de superfície; por raspagem o efeito foi contrário pelo fato do arrancamento das fibras (SCHMIDT, 1998).

Sobral Filho (1982) ainda cita que pesquisas tentam comprovar a ocorrência de ligações primárias entre a madeira e os adesivos utilizados para a colagem. Em seu trabalho cita Troughton que estudou a cinética de sistemas de adesivos a base de formaldeído com madeira, onde concluiu que os radicais metilol, derivados da condensação do formaldeído com outras moléculas (uréia, melamina e fenol) nas extremidades das cadeias poliméricas, reagem formando ligações covalentes com hidroxilas livres da madeira, presentes na celulose e na lignina.

Chow citado por Schmidt (1998), estudou a cinética de adesivos fenólicos na madeira e determinou que a energia de ativação da reação diminui a medida que aumenta o número de grupos hidroxila disponíveis. Pizzi (1994) citado pelo mesmo autor sugere que a madeira será capaz de reduzir a energia de ativação para a polimerização de adesivos fenólicos, melamínicos e isocianatos.

#### 2.1.3.1 Fatores anatômicos da madeira que afetam a colagem

Cada árvore, por se tratar de um ser vivo, apresenta variabilidade entre grupos, famílias, gêneros, espécies e indivíduos; ressalta-se também a variabilidade do material na própria estrutura de um indivíduo. Os adesivos devem ser fabricados e manuseados de forma que suportem as variações da madeira.

A madeira ainda é um material anisotrópico, isto é, em seus três eixos de crescimento apresenta propriedades diferentes, resultantes da orientação e distribuição celular, condições de crescimento e formação dos tecidos, e da estrutura da parede celular. Tal anisotropia afeta as propriedades de resistência físico-mecânica e comportamento quanto a absorção e remoção de líquidos.

Kollman (1995) explica que as propriedades da madeira possuem relevante influência sobre os efeitos de colagem e que madeira de coníferas apresentam menor dificuldade de colagem

que folhosas. Albuquerque (2000) concluiu que a variabilidade estrutural e anatômica existente na madeira afeta significativamente a performance de uma ligação adesiva.

Vários autores destacam a influência das propriedades da madeira sobre as atividades de colagem e adesão. Segundo Marra (1998), a significância desta influência está relacionada às alterações que a anatomia da madeira possa causar ao movimento de penetração do adesivo ao interior da madeira, quais sejam (SOBRAL FILHO, 1982; ALBUQUERQUE, 2000):

- Densidade: há indicações de adesão mais durável em madeiras de baixa densidade pela facilidade ao movimento de penetração; por outro lado, as colagens executadas em madeiras de mais alta densidade devem suportar tensões maiores por estas madeiras possuírem maior resistência mecânica.
- Anisotropia: cada plano de corte de uma peça de madeira possui características próprias; são diferentes na estrutura anatômica, composição química e acabamento de superfície, que influenciarão fortemente nos movimentos de formação da ligação adesiva.
- Anéis de Crescimento/ Lenho Inicial e Tardio: a diferença de densidade entre os lenhos formados em distintas estações climáticas afeta significativamente a penetração do adesivo, de forma que o movimento de penetração do fluido será limitado na zona de maior densidade. A penetração deverá ser auxiliada por uma ação operacional;
- Cerne e Alburno: fator de maior relevância em folhosas, devido ao preenchimento de células por substâncias químicas (óleos e taninos), e consequente densificação da madeira, na formação do cerne a partir do alburno. O primeiro apresenta menor permeabilidade dificultando a difusão de adesivos, e ainda há o fenômeno da tilose que fecha os poros. Os efeitos das propriedades químicas serão discutidos mais a frente.
- Lenho de Reação: os lenhos de reação possuem instabilidade dimensional acentuada; o lenho de compressão apresenta um comportamento desigual, e a madeira do lenho de tração apresenta anéis largos e superfície tangencial áspera o que dificulta a uniformidade de uma ligação adesiva pela superfície.
- Grã: de acordo com o plano de corte a madeira apresentará diferente grau de porosidade. A grã cruzada, ou superfície de topo, apresenta maior porosidade, e este tipo de superfície apresenta tensões fortes que dificilmente uma ligação adesiva poderá suportar. A grã levemente inclinada se mostra adequada por permitir a penetração do adesivo na segunda camada de células. A colagem de topo normalmente requer um tratamento da superfície que aumente a área de colagem, reduzindo em tal área o aspecto original, de grã cruzada. Um exemplo deste tratamento é a operação de finger-joint.

- Porosidade: A porosidade se relaciona à penetração de adesivos em efeito contrário ao da densidade. Quanto mais porosa, mais permeável será a madeira. Isto se dá pela presença de espaços vazios, sendo que em folhosas a comunicação entre células pode ser prejudicada por outros motivos como extrativos e tiloses.

Desta forma, a madeira sempre apresentará variabilidade em sua estrutura anatômica, de um indivíduo para outro, no plano de corte, ou até na mesma superfície; cabendo a tecnologia dos adesivos o aprimoramento da execução e conclusão satisfatória dos movimentos do adesivo na formação de uma ligação adesiva.

### 2.1.3.2 Fatores químicos da madeira que afetam a colagem

Browne e Brouse mencionados por River et al. (1991), propuseram que a adesão na madeira ocorria mecânica e quimicamente, considerando que o adesivo penetra na estrutura porosa da madeira permitindo uma ancoragem após a solidificação do mesmo, e a interação da molécula do adesivo com sítios ativos na estrutura molecular da madeira.

As forças de atração intermoleculares são responsáveis pela adesão com a madeira. Entre moléculas há duas classes de forças atuantes, polares e apolares. Tal natureza é definida pela estrutura molecular dos compostos e a polaridade de um líquido pode variar em amplitude. Como regra geral líquidos polares se misturam a outros compostos polares, o mesmo vale para compostos apolares. A regra básica da adesão é que ligações fortes não podem ser realizadas com um adesivo polar e um substrato de superfície não-polar, assim como uma ligação entre um adesivo apolar e uma superfície polar.

A madeira constitui-se em um material altamente polar. Mas a regra citada acima pode ser contornada por adição de agentes umectantes e substâncias polares em adesivos apolares. Adesivos que promovem uma forte ligação com a madeira também são altamente polares, outros adesivos apolares e de baixa polaridade podem desenvolver fortes ligações com a madeira, porém estas ligações podem ser prejudicadas pela presença de um agente externo, como a água.

Sobre a influência das propriedades e substâncias químicas da madeira, Sobral Filho (1982) resume:

- Extrativos: a presença dos extrativos interferem na solidificação do adesivo, além de representarem um obstáculo a permeação do fluido. Outros estudos revelam que essas

substâncias químicas agem como anti-umectantes prejudicando a interação adesivo/substrato. Já foi demonstrado que a extração de essências em algumas espécies em vida facilita as operações de colagem.

- Umidade: a maioria dos adesivos são prejudicados pela presença de umidade. Alguns adesivos catalisados pela presença de pontes de hidrogênio podem ter a adesão contaminada pelo excesso de água formando cadeias curtas e sem ancoragem com o substrato. Outros adesivos possuem solubilidade muito baixa formando um gel no contato com a água, impedindo a penetração. A presença de umidade também possibilita a penetração excessiva de adesivos solúveis na madeira enfraquecendo muito a ligação adesiva.
- Tamponagem: boa parte dos adesivos dependem de condições estritas de pH para a cura. A tamponagem (buffer) da madeira representa a resistência às alterações de pH, e desta forma em espécies de capacidade de tamponagem elevada e adesivos curados por faixa de pH, faz-se necessária a adição de catalisadores ácidos ou alcalinos.

Assim como nas dificuldades encontradas para a colagem com os aspectos anatômicos da madeira, vale à tecnologia dos adesivos superarem os obstáculos das propriedades químicas da madeira.

## 2.2 ADESIVOS

Um composto pode ser definido como adesivo quando é capaz de manter unidos materiais por junção de superfície e promove a adesão entre dois substratos por ação de forças atrativas que podem ser de natureza química e/ou mecânica. Estas forças atrativas quando atuam entre dois substratos, promovem uma resistência adesiva que pode superar as forças coesivas dos próprios substratos.

Os principais adesivos utilizados para a colagem de madeira são as resinas uréia-formaldeído, fenol-formaldeído, melamina-uréia-formaldeído, vinílicos, hot-melts e isocianatos.

### 2.2.1 Classificação dos Adesivos

Os adesivos são obtidos através de reações de poliadição ou policondensação e são classificados em resinas termoplásticas e termofixas:

### 2.2.1.1 Resinas termoplásticas

Essas resinas solidificam a temperaturas ambientes podendo ser fundidas com aquecimento. São moléculas condensadas de cadeia carbônica linear. São exemplos, os adesivos vinílicos (PVA), acrílico e alguns termofusíveis (hot-melts), resinas fenólicas, etc.

### 2.2.1.2 Resinas termofixas

As resinas termofixas são reticuláveis, possuem já em sua fase pré-polimerizada uma cadeia carbônica cruzada (“cross-links”) e após a cura são insolúveis e infusíveis. Estas características de insolubilidade e infusibilidade são inerentes às resinas sintéticas formadas por ligações cruzadas, como por exemplo, os adesivos uréicos, fenólicos, resorcínicos, isocianatos e alguns vinílicos.

As resinas termo rígidas são apresentadas principalmente na forma líquida e seu grande indicativo do estado de cura é através da viscosidade.

Sobre as resinas fenólicas será dedicada uma parte deste trabalho, onde discutirá mais sobre suas propriedades, características, tipos e obtenção.

## 2.2.2 Características e Propriedades dos Adesivos

A escolha de um adesivo vem da otimização da qualidade do adesivo com o custo do mesmo. O fabricante de peças coladas seleciona seu adesivo pela necessidade e vontade do consumidor; as preocupações estão em torno da durabilidade do adesivo, custo, capacidade de fornecimento e fácil operação com maquinário disponível.

Por via de regra, na adesão, a quantidade de adesivo e a força de ligação resultante são proporcionais, tendo um limite nesta relação. Em madeira os aumentos na quantidade de resina, produzem painéis com melhores propriedades físico- mecânicas.

A escolha de um determinado tipo de resina está condicionada à aplicação e condições de uso do produto final. Por exemplo, as resinas fenólicas, isocianatos e uréicas adicionadas de melamina, são indicadas para produção de painéis de uso externo e/ou em ambientes com alta umidade (KELLY 1977; MOSLEMI, 1974).

### 2.2.2.1 Durabilidade

Durabilidade de um adesivo é definida como a capacidade deste em suportar as variações do meio ambiente durante um longo período de tempo, sem degradar. As principais ações do tempo que induzem uma ligação a sua deterioração são o calor, a umidade e os esforços de contração do substrato, além de ataques biológicos de fungos, insetos e bactérias (SELLERS JR, 1985).

Pode-se resumir a necessidade do consumidor de acordo com a utilização. Sellers Jr (1985) classifica a durabilidade dos adesivos de acordo com o uso final da seguinte maneira:

- a) Exterior: O adesivo é a prova de água e resistente a variações climáticas, e não são vulneráveis ao ataque de microorganismos. Este adesivo reterá a qualidade da ligação adesiva mesmo que molhado e seco repetidamente.
- b) Interior resistentes a água: Possuem uma certa resistência a exposições severas e temporárias a condições adversas, envolvendo água na forma líquida, porém não servem para condições mais rigorosas, e com o tempo há uma deterioração da ligação adesiva.
- c) Interior e resistente a umidade: A ligação resultante destes adesivos suporta alguma variação de umidade ambiente, mas se perde quando a peça é molhada. São muito susceptíveis ao ataque de fungos e bactérias quando expostos a umidade.

Quando os painéis são destinados a ambientes internos podem ser revestidos por papéis impregnados, vernizes e lâminas coladas. O adesivo mais adequado utilizado para este fim é a Resina Uréia-Formaldeído que aliam uma boa qualidade estrutural, resistência à umidade, e baixo custo; porém a resistência à água é um tanto precária. Se os painéis estarão sujeitos a um ambiente externo, exposto a intempéries e condições mais exigentes de trabalho e umidade, os adesivos fenólicos são mais indicados.

### 2.2.2.2 Razão molar

A razão molar de uma resina é a proporção de formaldeído (componente principal) para o outro componente do adesivo (VALENZUELA, 1995).

A proporção de formaldeído implicará na força da adesão, assim como influi fortemente na velocidade de cura do adesivo, visto que o formaldeído é um componente altamente reativo.

Em contrapartida quanto maior o excesso de formaldeído livre na composição do adesivo, pode acarretar em uma taxa elevada de moléculas não reagidas, assim no produto final curado será notada a emissão de vapores do composto. Tais emissões são desagradáveis e o formaldeído é um produto tóxico.

O nível de emissão de formaldeído pode ser quantificado através de métodos de evaporação, extração e absorção em água do composto. Os três métodos de análise principais são o método de extração em Perforador (EN-120), método do Dessecador e Método de Câmara Compacta.

Na aplicação da madeira, o formaldeído confere maior rigidez aos produtos produzidos com ele. Em certas aplicações é vaporizado formaldeído, na forma de paraformol, para a estabilização dimensional da madeira (DEL MENEZZI, 2004). Em adesão de painéis reconstituídos o excesso de formaldeído confere ao painel rigidez e força, porém torna mais tênue a fase elástica do material.

Em adesivos fenólicos e isocianatos, apesar do formaldeído representar um importante componente do adesivo e possuírem altas razões molares, as emissões no adesivo final são nulas (TECO, 2001).

Já com os adesivos uréicos as emissões de formaldeído não são insignificantes, porém é necessário o emprego de razões molares pouco maiores que 1,00; se o usuário julgar que seu produto final deve ter emissão de formaldeído baixa faz-se necessária uma prévia mistura do adesivo com uma resina de baixíssima razão molar, ou uma solução de uréia para atuar como sequestrante de moléculas de formaldeído.

### 2.2.2.3 Viscosidade

A viscosidade refere-se a capacidade de fluidez do fluido. Quanto maior a viscosidade maior resistência o fluido terá para o escoamento. Essa propriedade deve ser ajustada de acordo com a aplicação do usuário.

Para a maioria dos adesivos líquidos o aumento da viscosidade é um indicador do estágio de cura do adesivo, visto que no processo de cura as moléculas poliméricas vão se condensando e formando cadeias maiores de polímeros, resultando em perda da mobilidade das moléculas.

Recentes desenvolvimentos na indústria estão resultando em resinas de moléculas maiores, evitando assim a perda de adesivo para o interior do substrato. Além da melhor aderência entre as superfícies, este adesivo teria sua cura mais rápida. Faz-se assim a necessidade de um ajuste da solubilidade da cadeia polimérica maior para que o adesivo apresente a mesma viscosidade do polímero num estado retardado de cura; o ajuste da catálise do adesivo também deve ser realizado, pois pode comprometer fortemente a estabilidade do componente.

Maloney (1999) cita que para aspersão, resinas de mais baixa viscosidade, na faixa de 100 a 500 cP, são desejáveis; sugerindo para resinas mais viscosas a adição de água, desde que haja compatibilidade entre a água e o adesivo, para reduzir a viscosidade.

A viscosidade apresenta uma taxa crescente a medida que o processo de cura vai avançando, e no instante que o adesivo se solidifica o mesmo perderá totalmente sua viscosidade.

#### 2.2.2.4 Teor de sólidos

Um termo auto-explicativo. Boa parte dos adesivos vem diluído em solventes, e o teor de sólidos representa o conteúdo de moléculas do adesivo, porção ativa de resina, contida na solução.

Para os adesivos uréicos o teor de sólidos está entre 60 e 68%; para os adesivos fenólicos são encontrados teores de 40 a 55% de sólidos.

#### 2.2.2.5 pH

O pH é uma medida de quantificar a presença de íons no adesivo e indicar o caráter da cura dessas resinas.

As resinas uréicas possuem a cura ácida, e normalmente são entregues em pH próximo da faixa neutra, levemente ácido, sua cura além de ser facilitada pela temperatura, a adição de catalisadores ácidos acelera muito o processo de colagem.

As resinas fenólicas podem ser preparadas sob diferentes faixas de pH. Muitos autores defendem a cura alcalina dos resóis, porém a cura das fenólicas dependem fortemente do calor fornecido e a adição de álcalis auxilia de forma indireta o processo de cura. Sobre a influência da catálise alcalina em resinas fenólicas na fabricação ou no endurecimento do adesivo, será tratado mais adiante.

A medida que a resina avança em seu estado de cura, o pH vai alterando, tendendo para a condição mais extrema do estado de catálise. No caso das uréicas diminui se tornando cada vez mais ácido; para as fenólicas um acréscimo de pH também é notado.

#### 2.2.2.6 Estabilidade

Todo adesivo deve apresentar uma capacidade de armazenagem. A tecnologia de fabricação dos adesivos deve considerar uma vida útil e a maneira do adesivo suportar o transporte e a estocagem, manter sua homogeneidade, por certo período de tempo e variações das condições ambientais.

Durante a armazenagem o adesivo pode estar sujeito a avançar em sua cura, perder a atividade, ou degradar decantando em fases; qualquer um desses fenômenos acarretará em graves prejuízos operacionais para o usuário.

Marra (1992) cita que a validade de um adesivo pode ser aumentada significativamente se a resina for refrigerada. A medida que a tecnologia de resinas avança para a maior velocidade de cura, a estabilidade do adesivo deve ser melhor estudada. Resinas sólidas também podem se aglomerar, precisando posteriormente serem reduzidas a pó.

#### 2.2.2.7 Gel time – velocidade de cura

O tempo de gel da resina representa o tempo em que este adesivo atinge um estado gelatinoso e solidifica, sob as condições de uso, indicando assim a reatividade da resina.

Resinas uréicas apresentam tempo de gel em torno de 1 minuto; já as fenólicas curam para as mesmas condições em torno de 20 minutos. Tais tempos citados referem-se a formulações genéricas, cabendo a tecnologia dos adesivos torná-los mais reativos e a tecnologia do usuário criar melhores condições de cura.

A diferença notada nos exemplos citados é função da natureza de cura dos adesivos (térmica, ácida, perda de solvente).

#### 2.2.2.8 Alcalinidade

Termo bem empregado para as resinas fenólicas. A alcalinidade vai afetar substancialmente a solubilidade da resina, e quanto mais alcalina for, maior sua solubilidade em água. Desta forma resinas de maior peso molecular, mais reativas, menos móveis e menos solúveis, podem ser melhor diluídas e terem sua viscosidade diminuída com o acréscimo de uma porção de álcalis.

Embora o aumento da mobilidade das moléculas acarretará em uma velocidade de cura maior, por diluição as moléculas estarão mais distantes. Esta prática é utilizada para diminuir a viscosidade de resinas estocadas em estado avançado de cura.

#### 2.2.2.9 Tamponagem (buffer)

A tamponagem é descrita como o grau de tolerância de um adesivo ao contato com uma substância ácida ou alcalina sem alterar o seu pH. Tal característica é muito importante quando se projeta uma resina para ter um alto tempo de estocagem, porém pode prejudicar a cura de resinas que dependem da variação de pH para o endurecimento, como as uréicas. A tamponagem das resinas pode ser ajustada para qualquer faixa de pH.

#### 2.2.2.10 Tack

O principal significado do termo tack para adesivos, seria relacionado à pegajosidade do adesivo. A pegajosidade é descrita no instante em que o adesivo perde sua capacidade de escoamento e se torna “aderente ao toque”, estado este que será perdido a medida em que o adesivo for secando (perda de solvente, atividade).

A intensidade do Tack pode ser medida e classificada através de ensaios específicos. Esta propriedade do adesivo interfere significativamente no fator de operação de uma linha de produção devido a acúmulo de resíduos de cola nas paredes das máquinas, sugerindo até, dependendo da localização geográfica da fábrica, diferentes formulações de resinas para diferentes estações do ano. Em algumas aplicações específicas, o Tack pode causar uma aderência prévia entre partículas, ocasionando também problemas operacionais, como enrolamento de fibras, grumos de pó.

### 2.2.2.11 Fluidez

Ao contrário do que se possa pensar a fluidez não está associada diretamente a viscosidade. Maloney (1999) explica que a capacidade do adesivo de permanecer fluido sob temperatura e pressão, e umedecer superfícies denomina-se fluidez. Característica cujo controle é muito apreciável por representar o inverso da pré-cura.

O mesmo autor cita que o excesso de fluidez pode ser prejudicial, devido ao fato de possibilitar que a resina penetre muito na estrutura do substrato e se perca a atividade do adesivo na superfície.

Os fenômenos de “Dry-Out” e “Wash-Out” estão ligados a fluidez do adesivo. Respectivamente tais fenômenos associam a capacidade da resina secar, permanecendo na superfície (umedecimento menor), e penetrar excessivamente (penetração e umedecimento maiores) na superfície do substrato.

Em seu desenho experimental, Souza (2005) constatou a baixa influência da montagem e pré-prensagem de lâminas coladas no “Dry-Out”, e observou nos mesmos experimentos a maior importância do extensor farinha de casca de coco.

## 2.2.3 Matérias-Primas dos Adesivos

### 2.2.3.1 Formaldeído

Formaldeído, ou formol, ou aldeído fórmico, é o composto carbonílico ( $=C=O$ ) mais reativo devido seu pequeno tamanho molecular. Possui odor irritante e é solúvel em água onde hidrata-se como metilenglicol, composto altamente instável de duas hidroxilas em um átomo de carbono. Trata-se do mais importante componente de toda a indústria de adesivos.

Composto descoberto em 1859 e normalmente utilizado em soluções aquosas em várias concentrações. É utilizado na fabricação de inúmeros produtos e é impossível imaginar a manutenção da vida sem produtos derivados do formaldeído.

O formaldeído é uma molécula bifuncional, onde nas reações de polimerização, haverá a condensação de duas moléculas que serão ligadas pela “ponte de metileno”, que se trata do carbono originalmente da molécula de formaldeído.

O formaldeído é obtido através da oxidação parcial do metanol, e trata-se de uma reação altamente exotérmica. Para sua obtenção, industrialmente são utilizados dois métodos, Prata e Óxidos Metálicos, sendo este de maior rendimento (LESSMANN, 2002).

Embora seja produzido artificialmente também pode ser encontrado na natureza como metabólito de plantas e na combustão incompleta de produtos orgânicos (UKCIA, 1995). Por sua alta reatividade, é um composto tóxico e de odor irritante mesmo em baixas concentrações.

Na formulação de alguns adesivos faz-se necessário o emprego de um excesso de formaldeído em relação aos outros componentes. Este excesso é primordial para a velocidade de cura e qualidade da ligação adesiva. Porém este excesso resultará em uma quantidade de moléculas livres não reagidas, que mesmo após a cura do adesivo, será emitido ao ambiente.

#### 2.2.3.2 Uréia

Composto presente na urina dos mamíferos, tem larga utilização em indústrias de fertilizantes, iniciador de reações químicas, e outras aplicações. A uréia utilizadas em indústrias é totalmente sintética obtida através da reação do gás carbônico (dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ ) com amônia ( $\text{NH}_3$ ).

A uréia possui quatro hidrogênios ligados aos átomos de nitrogênio, por razões estereoquímicas apenas três desses átomos são ativos e reagem com o formaldeído.

Na composição básica dos adesivos fenólicos, não faz parte o componente uréia, porém tem sido uma prática comum entre os fabricantes de resinas deste tipo a adição deste componente para baixar custo da resina.

Tecnologicamente a presença da uréia no adesivo fenólico reduz a resistência a umidade e tem um impacto um pouco menor na resistência mecânica do polímero. Porém além do ganho em custo da matéria-prima também ocorre uma maior reatividade do adesivo, reduzindo assim para o usuário o custo operacional.

#### 2.2.3.3 Fenol

Os Fenóis são compostos caracterizados pela ligação de uma hidroxila ( $-\text{OH}$ ) a um núcleo aromático. Ácido fraco e altamente tóxico o fenol apresenta-se na forma de cristais incolores,

porém com a adição de água em pequeníssimas proporções o seu ponto de fusão é reduzido, estando em estado líquido com apenas 6% de água.

Para fins de polimerização, o fenol é um composto tri-funcional, onde a hidroxila é um indicador de posição orto e para, para a adição de radicais no anel aromático.

Também conhecido como ácido fênico e hidroxibenzeno, o fenol é obtido mais comumente pela síntese a partir do cumeno, que é oxidado a peróxido e decomposto em meio ácido.

O fenol é um composto altamente tóxico e de baixa solubilidade formando uma solução aquosa homogênea somente em concentrações menores que 8% e maiores que 72%. Porém acima de 65°C pode ser misturado em qualquer proporção. O fenol em contato com o ar desenvolve uma coloração avermelhada, principalmente se apresentar traços de Ferro e Cobre (normalmente arrastados dos reatores).

#### 2.2.3.4 Melamina

Aditivo especial com o objetivo principal de proporcionar ao adesivo maior resistência à água. Normalmente adicionado às resinas uréicas para estas adquirirem uma durabilidade semelhante à das fenólicas.

A adição da melamina ao adesivo uréico pode proporcionar maior força de ligação, e dependendo da proporção adicionada, acelerar ou retardar a velocidade de cura do adesivo.

É um composto sólido e produzido a partir da cianamida. Caracteriza-se como um composto cíclico alternado de três carbonos e três nitrogênios com um radical amina ligado a cada carbono. Essa estrutura cíclica garante boas propriedades de ligação do adesivo.

A melamina na composição do adesivo evita que durante operações de colagem a molécula do polímero quebre por hidrólise. A melamina é um composto incompatível com o fenol. No contato de uma resina melamínica com uma fenólica há a formação imediata de um gel que rapidamente endurecerá.

O comportamento de uma resina melamínica frente a água é semelhante a uma fenólica, a solubilidade é baixa, formando um gel logo que é posta em contato.

### 2.2.3.5 Etileno

Hidrocarboneto de dois átomos de carbono caracterizado por uma ligação dupla entre eles. O etileno é composto base para uma série de polímeros, visto a sua facilidade em se transformar em radical livre e condensar-se em uma longa cadeia. Do etileno é obtido o radical vinil.

O etileno é obtido da destilação fracionada do petróleo e é retirado em uma das mais leves frações.

## 2.3 RESINAS FENÓLICAS

As resinas fenólicas são a forma de adesivo sintético mais antiga e principal responsável pela maior parte da evolução da manufatura da madeira em sua história.

Considerando as aplicações em geral (madeira e não madeira) é o tipo de adesivo mais utilizado no mundo aonde a sua aplicação vai de lonas de freio e fôrmas de fundição até cabos de talheres e ferramentas.

Essas resinas possuem propriedades de performance desejáveis como alto ponto de transição vítrea, alta tolerância a tensões e alta estabilidade dimensional e resistência a solventes. Por tais razões são os adesivos mais utilizados na indústria madeireira, principalmente para aplicações exteriores.

### 2.3.1 Histórico

A descoberta de um adesivo fenólico remete-se a 1872, quando Adolf Von Bayer descobriu uma massa marrom avermelhada intratável derivada de radicais fenólicos com acetaldeído (LESSMANN, 2002).

Speier realizou primeiro uma resina fenólica curável através da reação entre resorcinol, amônia e formaldeído. Posteriormente a primeira patente veio de Arthur Smith, em 1899, quando desenvolveu um método de polimerização e moldagem de uma resina para substituir a borracha de alta densidade, reagindo fenol com um excesso de formaldeído na presença de álcali (KEUTGEN, 1973).

Na primeira década do século XX, Leo Bakeland, explorando as oportunidades comerciais, descobriu tratar-se de resinas conformáveis por calor e pressão e definiu processos diferentes de catálise gerando dois grupos de resinas diferentes: Bakelite (alcalino) e Novolaca (ácido). No final desta década foi fundada a General Bakelite Company primeira companhia a produzir resinas inteiramente sintéticas.

Em 1926, houve a quebra da patente sobre o termo curável a pressão e calor, e várias empresas entraram no mercado, que se ampliou em uma vasta quantidade de aplicações (KEUTGEN, 1973).

Os primeiros produtos feitos com resinas fenólicas foram principalmente para moldagem, impregnação e isolamento. Na década de 30 foram largamente utilizados na indústria de compensados. Posteriormente foram utilizados em aglomerados, e desde o início da produção de OSB se tornaram o adesivo predominante (SCHMIDT, 1998).

### 2.3.2 Características das Resinas Fenólicas

As resinas fenólicas são adesivos produzidos através da síntese do fenol com o formaldeído na presença de um catalisador.

São resinas resistentes a umidade e de boa afinidade com a madeira já que sua composição básica é muito semelhante a compostos químicos presentes na parede celular. É o adesivo que predomina na fabricação de painéis estruturais em nível global.

Chow citado por Schmidt (1998), postulou que um intermediário da cura das resinas fenólicas é resultado da ligação química covalente entre a resina fenólica e a madeira.

Marra (1992) cita que após a imersão de uma peça de madeira em uma solução de resina fenólica líquida, a solução apresentará um teor de concentração de sólidos de resina menor, por absorção desses sólidos pela parede celular.

Iwakiri et al. (2003) concluíram que para mesmas razões de dosificação em sólidos de resina fenólica em painéis aglomerados de alta densificação, a qualidade dos painéis, em termos de propriedades de resistência à flexão e inchamento eram muito superiores em relação a painéis de mesma densidade colados com adesivos uréicos e melamínicos.

### 2.3.3 Classificação das Resinas Fenólicas

Há dois principais grupos de resinas fenólicas, Resóis e Novolacas, e suas concepções partem da fase de condensação. Estes dois grupos diferem significativamente em termos de cura, propriedades e aplicação. O que determina a produção de cada tipo de resina é a quantidade entre os ingredientes e o meio em que reagem.

Um grupo de resinas fenólicas caracterizado por uma longa cadeia linear devido a deficiência em metilóis na reação, será denominada Novolaca. É um polímero termoplástico de validade indeterminada pela incapacidade de cura por si só. Comercialmente a resina novolaca é oferecida em escamas ou moída em pó.

Outro grupo de resinas fenólicas, o mais utilizado na indústria madeireira, caracteriza-se pela presença de intertravamentos em sua estrutura molecular, sendo um pré-polímero insolúvel denominado Resol, que depois de curado resultará em um polímero de um único estágio (termofixa).

Os resóis são fornecidos na forma líquida ou em pó, se submetidos a secagem, na forma líquida torna-se necessária a adição de álcalis (hidróxido de sódio principalmente) onde o fenol converte-se a fenolato um íon extremamente solúvel tornando a resina solúvel.

Recentemente um fabricante de resina fenólica encontrou uma maneira de emulsioná-la em água facilitando por parte dos clientes uma mistura com outros insumos. Ainda há, dentro do grupo das fenólicas, os Resitóis, que são resinas em estágio intermediário de endurecimento irreversível; e os Resites que são resinas complementares que são insolúveis em solventes.

Devido a natureza predominantemente alcalina da resina fenólica, este adesivo apresenta-se pouco propício para o ataque de fungos e insetos degradadores da madeira.

A coloração das resinas fenólicas varia do incolor para um marrom-avermelhado. Como comentado anteriormente, o fenol é um composto incolor, porém o íon fenolato possui uma coloração fortemente avermelhada.

Portanto sem a influência de outros aditivos quanto mais alcalina a resina fenólica, mais escura ela se tornará. Porém devido aos efeitos da correlação viscosidade, solubilidade e alcalinidade a velocidade de cura da resina será maior.

### 2.3.4 Polimerização das Resinas Fenólicas

A polimerização da resina fenólica é baseada na funcionalidade das moléculas de fenol e formaldeído. Devido a trifuncionalidade do fenol uma estrutura reticulada torna-se possível. Uma vez que essa estrutura é obtida, o polímero formado apresenta um baixo grau de flexibilidade e alta resistência a tensões e temperatura (KEUTGEN, 1973).

A síntese das resinas fenólicas é caracterizada pela metilolação do formaldeído e sua condensação com o radical fenólico. Este por sua vez contém a hidroxila que é um radical orto e para orientador para o metilol. Com esta condensação é formado o Monometilolfenol que é o composto monomérico base para a polimerização da resina fenólica (LESSMANN, 2002).

Na condensação de dois radicais Monometilolfenol, a hidroxila do metilol liga-se com o hidrogênio do núcleo aromático, gerando água (LESSMANN, 2002).

Os dois núcleos aromáticos serão unidos pelo átomo de carbono do formaldeído caracterizando a ponte de metileno, que é considerada a mais forte e mais durável ligação que pode ser formada entre duas moléculas orgânicas (MARRA, 1992).

A partida da síntese se dá quando, o formaldeído em solução aquosa converte-se no metilenoglicol e está pronto para ser condensado a um núcleo aromático (KEUTGEN, 1973; LESSMANN, 2002).

A simples mistura de fenol com formaldeído não produz nenhuma reação em taxas mensuráveis por um período de tempo, que pode chegar a semanas. Faz-se necessária a adição de um catalisador ácido que possibilitará a partida, através do pH do ambiente, da reação entre as moléculas (KEUTGEN, 1973).

Keugten (1973) descreve que ácidos são adicionados para a correção do pH para o valor de 0,5 a 1,5; quando bases são adicionadas, reconhece-se duas faixas, uma de 4 a 7 e outra verdadeiramente alcalina de 7 a 11.

Uma mistura catalisada de fenol e formaldeído que contenha uma razão molar maior ou igual a 1,0 (formaldeído para fenol), haverá os ingredientes e funcionalidade para se tornar uma resina termofixa, ou resina de um estágio (KEUTGEN, 1973).

Quando tal mistura é catalisada por um ácido, o resultado será uma resina de cura rápida por acidez. Se a mistura for catalisada por uma base, a resina será mais controlável, e haverá a formação de intertravamentos moleculares (cross-links) entre os núcleos aromáticos e as posições

para serão igualmente condensadas com metilóis assim como as posições orto, está formado o resol, como classificado no item anterior (KEUTGEN, 1973).

Na produção de resóis a reação pode ser interrompida a qualquer momento por resfriamento (temperatura abaixo de 20°C), e esta interrupção é feita dependendo da utilização da resina.

Keutgen (1973) descreve que se a mistura contiver um teor menor de formaldeído em relação ao fenol, apesar da funcionalidade molecular ser a mesma, não haverá o intertravamento suficiente dos reagentes, e uma resina termoplástica será originada. Quando a catálise neste caso for ácida, pH entre 1 e 6, o resultado será a resina de dois estágios reativa ao calor, a Novolaca, conforme descrito no item de classificação. No caso de uma catálise alcalina, o produto de reação será uma solução da resina termofixa do parágrafo anterior com a presença de moléculas de fenol livres. Tal produto de reação se aquecido sem a perda de fenóis, pode ser convertido à resina termoplástica.

Este último estágio é importante comercialmente para produção de uma resina de alto teor de cadeias de posição orto, em uma faixa de pH de 4,0 a 7,0; em pH maior a estrutura será reticulada e reagirá com as cadeias lineares formando um gel (KEUTGEN, 1973).

Na preparação de um polímero outras mudanças podem ser realizadas para guiar a resina fenólica, como temperatura, aditivos, modificadores, tempo de reação, catalisadores específicos e a dosagem gradual dos reagentes.

#### 2.3.4.1 Catálise alcalina

Na produção de resóis são utilizadas razões molares de 1,0 a 3,0; formaldeído para fenol. O solvente presente é a água, e o catalisador utilizado na totalidade dos processos industriais é o hidróxido de sódio (NaOH). Porém podem também ser utilizados amônia, hexametilenotetramina e outros hidróxidos metálicos.

Quando uma mistura de um mol de fenol e um mol de formaldeído reagem a um pH acima de 8, o mecanismo de reação procede conforme ilustrado na Figura 5 (SCHMIDT, 1998):

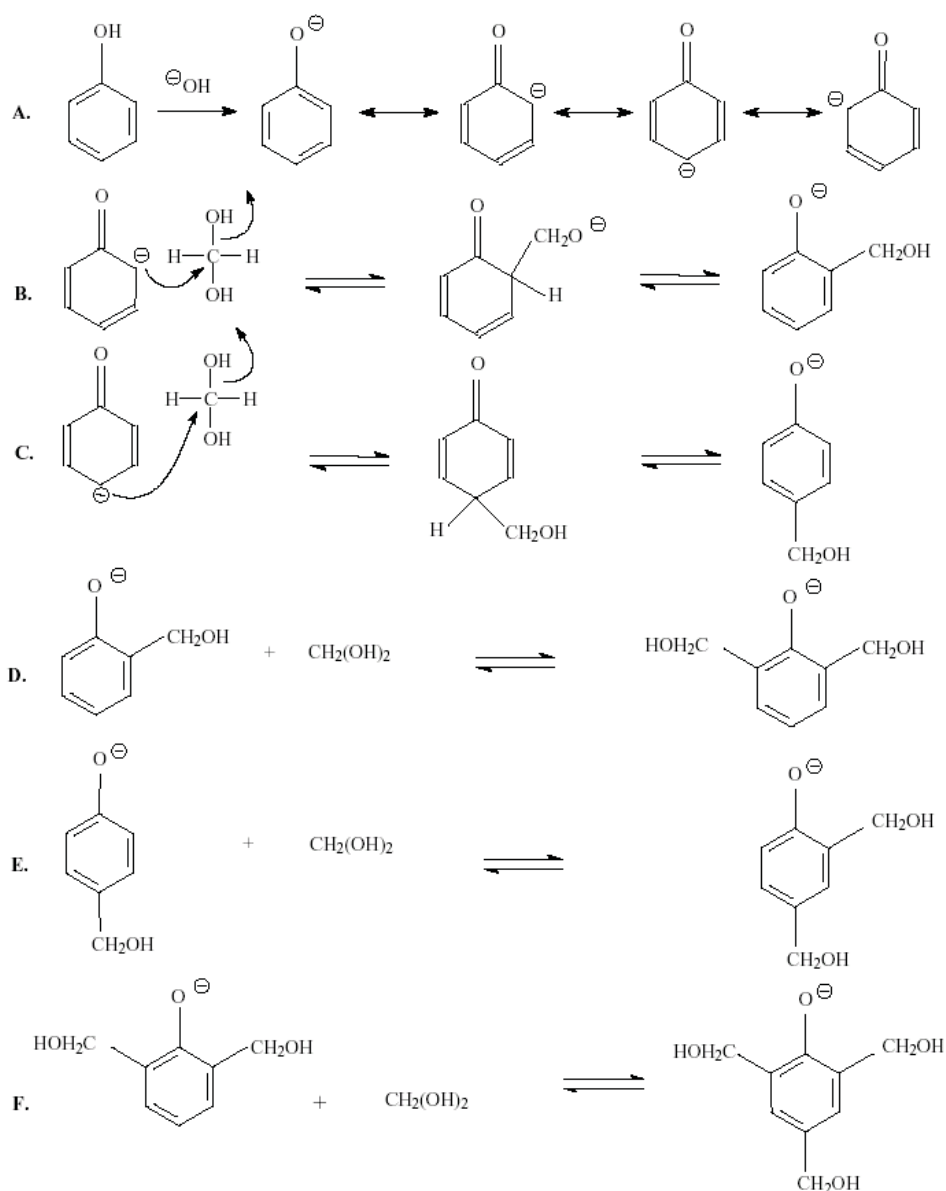
O mecanismo de reação alcalina depende da formação do ânion fenolato, garantida pelo catalisador alcalino (A). Esta reação é rapidamente observada, visto que os fenóis possuem o caráter ácido.

O fenolato irá sofrer a substituição nucleofílica do formaldeído, devido a ressonância estabilizada deste íon, formando um complexo metilolquinona, o qual se converterá em mono-substituído metilolfenol, possibilitando a regeneração do ânion (B e C). Nesta fase de condensação há a formação de água.

As moléculas mono-substituídas reagirão com o excesso de metilenglicol presente no meio de reação, em mecanismos similares ao da primeira substituição (D).

Os álcoois fenólicos gerados a partir das reações C, D, E e F, reagem entre si a medida que a energia para reação estiver disponível.

FIGURA 5 - Reações de adição na síntese de um resol



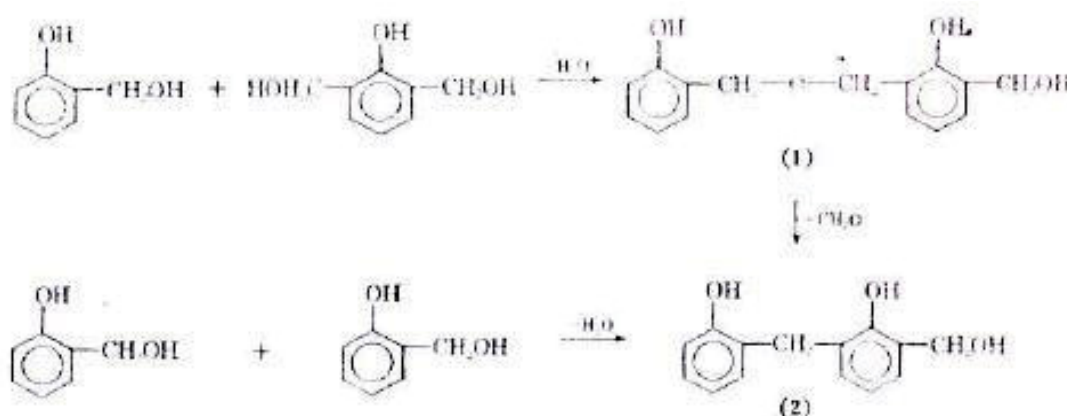
Freeman e Lewis, citados por Schmidt (1998), determinaram que o fenol é mais reativo na posição para que na orto. Keugten (1973) explica que a definição da estrutura molecular é guiada de forma que, na faixa de pH entre 7 e 11, a posição para não é tão reativa quanto a soma da reatividade das posições orto do núcleo aromático.

O resultado é que mais o- que p-metilolfenol é formado nos estágios iniciais da reação. A reatividade dessas moléculas com o formaldeído é maior que com o fenol puro; assim a soma das taxas de adição de formaldeído para o o-metilolfenol para converter em o,o- e o,p-dimetilolfenol está em uma a uma vez e meia a taxa de adição do formaldeído ao fenol (KEUTGEN, 1973).

Conseqüentemente, ao passo que o formaldeído é consumido, serão formados preferencialmente poliálcoois. A concentração de todos os poliálcoois formados e o fenol não reagido estará mudando a todo o tempo de reação. Embora não se possa quantificar nenhuma das reações paralelas, a taxa de reação do o-metilolfenol é maior que o p-metilolfenol, tendendo a desequilibrar as concentrações, favorecendo este (KEUTGEN, 1973). O mesmo autor explica que o o,p-dialcool é mais reativo que o isômero o,o e será convertido anteriormente em trimetilolfenol.

Segundo Keugten (1973), há duas possibilidades de polimerização, uma formando éter de metileno (1), e uma outra independente ou subseqüente que forma o diarilmetano (2), conforme apresentado na Figura 6.

FIGURA 6 - Reações de álcoois intermediários na síntese da resina fenólica



Fonte : Keutgen (1973)

A catálise por amônia, ou uma amina primária, ou secundária, resulta na formação de triaminas fenólicas.

Estes monômeros, dímeros e pré-polímeros continuarão a reagir e o peso molecular médio da resina irá aumentar. Se a taxa de reação não for interrompida, ocorrerá o subseqüente intertravamento molecular e uma estrutura reticulada será resultante, o produto obtido terá a característica de um gel (KEUTGEN, 1973).

Por resfriamento, a taxa de reação pode ser diminuída ou interrompida. Desta forma é que industrialmente é controlado o peso molecular das resinas.

As resinas produzidas podem ser de baixo e alto peso molecular, e elas podem ser secas para ficarem sólidas. Desta forma pode ser fundida, ou diluída em solventes. Em qualquer dos estados físicos em que for entregue, esta resina será reativa ao calor e se mantida em baixa temperatura sua vida útil será prolongada.

Se aquecida, a resina continuará sua polimerização, até se tornar um sólido infusível, insolúvel e de estrutura reticulada.

#### 2.3.4.2 Catálise ácida

O resultado de uma reação catalisada por ácido com razão molar menor que 1, mais especificamente entre 0,70 a 0,85 (SCHMIDT, 1998), será uma novolaca, conforme descrito anteriormente. Diferente das resinas de um único estágio, as novolacas representam uma reação completa, e por carência de formaldeído não podem continuar o crescimento molecular.

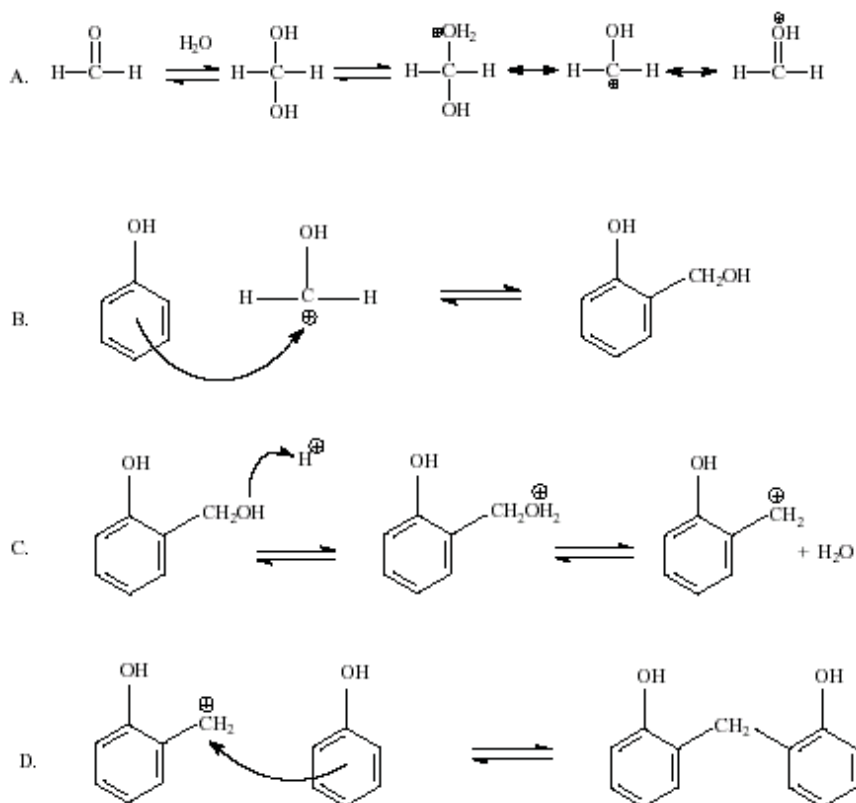
Os catalisadores ácidos na síntese de uma novolaca mais utilizados são os ácidos sulfúrico, oxálico, fosfórico e hidrocloreto (SCHMIDT, 1998). Para completar o a polimerização de uma novolaca, um agente doador de formaldeído será necessário. O resultado final será um polímero reticulado semelhante ao resol.

O mecanismo de reação do fenol com o formaldeído sob condições ácidas é mostrado na Figura 7 (SCHMIDT, 1998):

O mecanismo da reação ácida é uma substituição eletrofílica promovida a partir da protonação do formaldeído, formando um ressonante e estável carbocátion, ou sua forma de metilenoglicol (A).

A substituição eletrofílica fará com que o formaldeído se condense ao anel aromático nas posições orto (B) e para, porém, a maior atividade na posição para resultará em uma taxa de substituição maior nesta posição, gerando o o-monossustituído hidroximetilfenol (HMP). A posição orto será favorecida para uma faixa de pH menos ácida, entre 4 e 7, e o uso de sais de metais bivalentes como catalisadores (SCHMIDT, 1998).

FIGURA 7 - Reações do fenol e formaldeído em meio ácido



FONTE: Schmidt (1998).

As moléculas de hidroximetilfenol têm um tempo de vida muito curto em meio ácido. A protonação do metilol resulta na conversão para um carbocátion (C), e este reagirá imediatamente com uma molécula de fenol livre, regenerando o próton e criando o dihidroxifenilmetano (D).

A primeira substituição nos anéis aromáticos desativa o anel para demais substituições com formaldeído. Isto marca a diferença entre a catálise ácida e a catálise alcalina, que conduz à formação do poliálcool com pH elevado e ao crescimento linear com pH baixo.

Keutgen (1973) explica que a molécula do dihidroxifenilmetano é ativada da mesma maneira que o fenol, porém não tão fortemente. Portanto a proporção de difenol presente aumentará rapidamente enquanto polifenóis estão apenas começando a ser formados. Eventualmente a combinação de dois difenóis irá reduzir sua proporção até que todo o formaldeído seja consumido e uma distribuição final de vários tamanhos de moléculas seja alcançado.

#### 2.3.4.3 Catálise intermediária

Keutgen (1973) cita que a faixa de pH de 4 a 7 é utilizada para a produção de uma resina de alto teor de ligações o,o'. Isto é conseguido através da catálise com alguns sais metálicos. O

mesmo autor explica que em geral o pH de 4 a 7 resulta em uma lenta adição de formaldeído ao fenol e a subsequente reação com um segundo fenol para formar um difenol. Uma razão molar de 0,7 a 0,85 direciona a estrutura o,o'.

Com crescente excesso de fenol, o produto final é fixado mais aproximadamente ao difenol e uma sensível resinificação ocorre. Com um alto excesso de fenol e uma reação suave, com desidratação do álcool o-hidroxibenzílico pode ser recuperado em larga escala. Para obter a novolaca cristalina ou um produto resinoso, é necessário remover água e permitir aos álcoois a reação com os fenóis livres a 160°C por 30min (KEUTGEN, 1973).

Posteriormente os fenóis livres podem ser retirados por vácuo ou destilação. A remoção prematura de fenol resultará em gelificação através dos álcoois fenólicos presentes.

A reatividade desses isômeros cristalinos varia por uma larga escala, o o,o'- oferece velocidade de reação altíssima. As ligações o,o'- permitem que a posição para, mais reativa, estejam disponíveis para a reação (KEUTGEN, 1973).

Na Tabela 1 é apresentada uma comparação entre as taxas de reatividade dos seis isômeros de dois anéis condensados possíveis.

TABELA 1 – Reatividade de isômeros fenólicos

Isômero	Gel Time (s) 15% Hexa, 160°C
o,o'-	60
o,p'-	240
p,p'-	175
o,m'-	140
m,m'-	120
m,p'-	130

FONTE: Keutgen (1973)

Os efeitos estruturais estão também presentes na estrutura o,o'-. A aproximação maior das hidroxilas dos anéis favorecem a formação de pontes de hidrogênio (KEUTGEN, 1973).

### 2.3.5 Cinética da Reação

A taxa de reação entre fenol e o formaldeído é uma função direta da temperatura. Com catálise ácida a taxa é também proporcional à concentração do íon hidrogênio. Em torno de 20kcal/mol são liberadas na reação.

Quando a catálise é alcalina, a reação é independente do pH acima de 7, mas é dependente da concentração do fenolato e do formaldeído livre. Os primeiros estágios de uma reação de catálise alcalina liberam por volta de 10kcal/mol, evidenciando a ocorrência de uma reação incompleta em comparação com a reação em meio ácido.

Constantes de reatividade relativa foram estimadas para a formação de mono, di e trimetilolfenol. Estas constantes estão na Tabela 2, permitindo a compreensão da reatividade dos compostos inicialmente formados (KEUTGEN, 1973).

TABELA 2 – Reatividade das posições do anel aromático

Posição	Reatividade
orto (cada)	1
para	1,07
orto, com uma orto já substituída	1,85
para, com uma orto já substituída	1,4
para, com duas orto já substituída	1,84
orto, com orto e para já substituídas	2,92
cada orto, com para já substituída	0,58

FONTE: Keutgen (1973).

A Tabela 2 indica que a posição para é levemente mais reativa que as posições orto, e a razão para a maior conversão do fenol em orto-metilolfenol é a existência de duas posições orto no núcleo aromático.

Keutgen (1973) explica que a introdução de um grupo para-metilolfenol, reduz em 2/3 a presença de posições ativas, porém a reatividade da molécula cai para menos que 40%, considerando a soma das duas posições orto (1,16).

Na introdução de um grupo orto-metilolfenol o efeito é contrário, e reduz o número de posições disponíveis em 1/3, mas a soma das reatividades das outras posições (3,25) é maior que a do fenol original (KEUTGEN, 1973).

Desta forma explica-se a ausência de emissão de formaldeído no adesivo, já que o fenol é mais apto a receber um metilol na posição orto, e a partir desta adição fica mais atrativo a sofrer nova adição que o fenol não reagido.

### 2.3.6 Cura das Resinas Fenólicas

Cura, ou endurecimento, é um processo no qual a resina é levada a um estado elevado de polimerização. O crescimento do peso molecular durante a cura é compreendido como o fenômeno de combinação dos anéis aromáticos, onde pelo menos um entre dois anéis terá uma molécula de formaldeído reagido, ou o metilol, condensado.

O conhecimento do estado de cura tem sido adquirido indiretamente por uma ampla variedade de métodos. A variedade de possíveis reações de cura, a complexidade, intratabilidade e insolubilidade do polímero resultante impede uma explicação exata da cura ou do estado de cura (KEUTGEN, 1973).

#### 2.3.6.1 Cura dos resóis

A cura do polímero fenol-formaldeído catalisado em meio alcalino é uma continuação das primeiras condensações moleculares ocorridas a partir da mistura dos ingredientes da resina no reator de preparação.

A cura deste polímero depende somente do ambiente ao qual está exposto (calor) limitando assim sua validade de armazenamento. Também pode ser curado a temperatura ambiente através da adição de ácidos fortes com compatibilidade de se incorporarem a estrutura molecular do polímero.

A cura do resol é caracterizada pela condensação de várias moléculas gerando uma macromolécula, o grau de agitação das moléculas, sua mobilidade e o tamanho acelerarão a reação de polimerização.

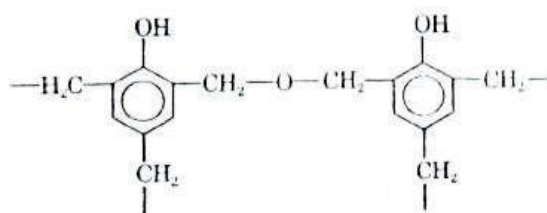
O termo resina curável de um estágio descreve as resinas fenólicas resol, onde após o endurecimento deste adesivo, este estado não pode ser revertido.

Qualquer excesso de formaldeído que seja usado na preparação da resina é perdido na cura, ou constituirá uma ponte de ligação metileno-éter. Esta característica da polimerização das resinas fenólicas exclui a possibilidade de emissão de formaldeído livre no polímero (KEUTGEN, 1973).

O pH durante o aquecimento de uma resina de um único estágio guia a cura. Quando o metilolfenol é aquecido sem catalisador há a formação em larga proporção de éter de metileno; quando um álcali, ou um ácido é adicionado predomina a produção de dihidroxifenilmetanos; a

altas temperaturas ocorre a decomposição dos éteres de metileno, que são instáveis acima de 160°C (KEUTGEN, 1973). Toda vez que há a condensação de um álcool fenólico, ocorre a liberação de uma molécula de água.

FIGURA 8 - Ponte de ligação de metileno-éter



FONTE: Keutgen (1973).

Em várias aplicações as resinas de um estágio são curadas a baixo pH. Isto encarrega a resina a um fator muito mais rápido de cura a uma mesma temperatura. Porém as condições de catálise neutra e alcalina em reações de cura diferem das condições de polimerização (KEUTGEN, 1973).

Quando uma resina de peso molecular muito baixo é utilizada como ponto de partida, a acidificação apresenta um ambiente semelhante ao da preparação de uma novolaca com a única diferença de que os álcoois fenólicos já estão formados. Esses álcoois são extremamente reativos e condensam com anéis aromáticos formando pontes de metileno a uma alta taxa de reação (KEUTGEN, 1973).

A liberação de calor resulta em aumento da temperatura que aumenta a taxa de reação. Durante o endurecimento a temperatura da resina pode chegar ao ponto de fervura da água, e esta fervura pode acarretar em defeitos da linha de cola (principalmente bolhas e texturas), enfraquecendo ou anulando a ligação (KEUTGEN, 1973).

Nielsen (2000) cita em seu trabalho, que para a polimerização e endurecimento do adesivo fenólico, um teor de umidade inferior a 3% deve ser alcançado, para a produção de painéis de partículas de madeira.

Matos (1988) em seu trabalho de pesquisa observou que a umidade implicou em uma mais rápida transferência de calor durante a prensagem de painéis particulados. A mesma umidade facilitava a compressão do material.

O mesmo autor observou a taxa crescente de temperatura até certo tempo de prensagem, notando que após este tempo a temperatura permanece constante pela taxa de evaporação.

Com painéis de partículas menos úmidas este período encerrou-se mais cedo e a temperatura passou a aumentar novamente. Nos painéis formados com colchões mais úmidos houve uma queda de temperatura causada pela maior massa de água a ser evaporada.

Para várias aplicações internas (compensados, areia de fundição) os excessos de calor e umidade são dissipados tornando possível a formação de uma estrutura de ligação forte e rápida. Embora algumas moléculas de éteres possam ser formadas, sob condições extremamente ácidas eles se decompõe liberando uma molécula de formaldeído.

Mendes (2001) citando Watai comenta que os produtos colados terão cada vez mais destaque na construção civil, onde as resinas fenólicas representam o carro-chefe dos adesivos utilizados em função de sua durabilidade.

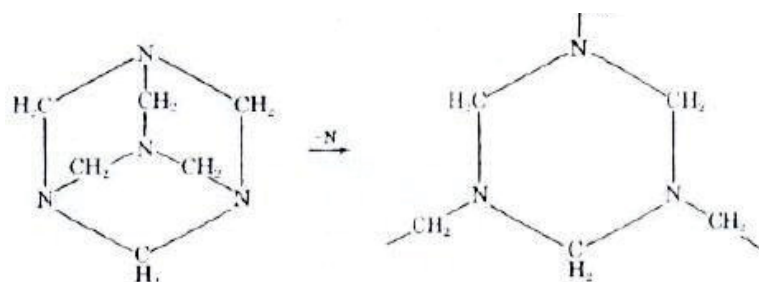
Dentre as pesquisas por otimização da cura de resinas fenólicas em condições de alta umidade, Mendes (2001) cita estudos de Philipps e uma nova formulação do adesivo desenvolvida por Andersen e Troughton.

### 2.3.6.2 Cura das novolacas

Na cura da Novolaca faz-se necessária a presença de um doador de formaldeído, e o mais comumente utilizado é o hexametenotetramina, conhecido comercialmente como hexa, que durante a cura ao invés de água o produto gerado pela condensação será amônia.

A hexa possui uma estrutura tetraédrica (ver Figura 9). A perda de qualquer um dos átomos de nitrogênio leva a uma estrutura com três sítios ativos (idem) que podem reagir com posições disponíveis do anel aromático da cadeia de uma molécula da resina. A liberação de qualquer molécula de água durante a cura é resultado da umidade residual da resina original (KEUTGEN, 1973).

FIGURA 9 – Hexametenotetramina



FONTE: Keugten (1973).

A reação inicia com a presença de moléculas de resina de cadeia linear de anéis ligados por pontes de metileno (novolaca), contendo posições dos anéis aromáticos disponíveis a adição, e uma porção (cerca de 5%) de fenol livre, e umidade abaixo de 1% (KEUTGEN, 1973).

No entanto durante a cura da novolaca começam a se formar intercruzamentos entre os núcleos aromáticos dos diferentes pré-polímeros (cross-links) tornando o polímero resultante um composto extremamente estável e termorrígido.

Keutgen (1973) ainda explica que as novolacas podem ser levadas a um estado de gel por reação com um excesso de formaldeído. Paraformol e um catalisador ácido podem ser utilizados, porém o produto de reação será mais pobre em qualidade do que quando curado com hexa. Resinas de um estágio podem ser utilizadas para reticular a novolaca.

### 2.3.6.3 Estrutura das resinas curadas

A natureza amorfa e complexa das resinas fenólicas inspira várias investigações científicas de sua estrutura. Com os estudos dos mecanismos de reação de cura, modelos de simples componentes têm sido usados para retratar os mais complicados produtos comerciais (KEUTGEN, 1973).

Falhas na estrutura cristalina foram evidenciadas por Houwink com análises por raios-x. A grande variação entre valores de resistência a tensões entre pontos da ligação adesiva e altos valores teóricos devem-se a falhas estruturais.

Essas falhas são causadas pela impossibilidade de reticular a toda a estrutura da resina, e todas posições dos anéis aromáticos; os obstáculos para a realização dessas ligações, podem ser a estereoquímica da molécula, impurezas como água, formaldeído e fenol livres, e a mobilidade cada vez menor da molécula a medida em que seu peso segue aumentando (KEUTGEN, 1973).

Estimativas de tamanho de moléculas sugerem a variação de 400 a 600 Angstroms em diâmetro após a cura. A complexidade estrutural interna de micelas de resina analisadas, mostram que a cadeia fenol-formaldeído não pode existir na forma linear simplificada (KEUTGEN, 1973).

Seguindo a polimerização randonômica as cadeias carbônicas estão dispostas em três dimensões, e que há um “enrolamento” entre as cadeias mais curtas, formando micelas fortemente entrelaçadas.

A inovação na formulação de resinas adesivas para a madeira, busca mecanismos cada vez mais rápidos e estáveis de cura, assim como aprimoramento da qualidade da liga adesiva em termos de durabilidade e outras propriedades do adesivo. Técnicas de aplicação dos adesivos aos substratos também são pesquisadas no intuito de melhorar a adesão.

### 2.3.7 Propriedades das Resinas Fenólicas

#### 2.3.7.1 Peso molecular

O peso molecular médio de uma resina fenólica determinará seu ponto de fusão ou viscosidade. De uma forma geral o menor peso molecular é compatível com o estado líquido de uma resina, ao passo que pesos maiores apresentam sólidos quebradiços.

Keutgen (1973) relata que, em comparação com outros polímeros, resinas fenólicas curadas são compostas de polímeros até 100 vezes menores que outros polímeros termoplásticos sintéticos.

É muito difícil de estimar o peso molecular exato de uma resina termofixa curada. O crescimento molecular e entrelaçamento intermolecular, indubitavelmente levam a infusibilidade e insolubilidade.

#### 2.3.7.2 Solubilidade

As resinas fenólicas são polímeros totalmente insolúveis. A adição de um teor de álcalis, leva a formação do íon fenolato, e este íon encarrega a resina de uma solubilidade altíssima.

Por via de regra quanto maior o polímero, mais crítica será sua solubilidade e viscosidade. Polímeros de mesma viscosidade, em diferentes estágios de polimerização podem ser obtidos de acordo com a alcalinidade tratada às resinas, e desta forma a solubilidade em água aumenta e o adesivo pode ser diluído.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido em fases:

A primeira fase constituiu-se na fabricação de um adesivo fenólico simples e testar seu comportamento em velocidade de cura frente a umidade, etapa esta realizada no laboratório da empresa Borden Química em Curitiba.

A segunda fase do trabalho procurou avaliar os efeitos de endurecimento do adesivo em adesão com madeira, checar os fenômenos ocorridos durante esta colagem, transpor as características de cura observadas na primeira fase através da produção de painéis compensados multilaminados, e identificar através de método estatístico o efeito das variáveis na formação de uma liga adesiva.

Uma fase derivada de uma das condições dos ensaios realizados na segunda fase, buscou identificar o efeito da viscosidade do adesivo nos movimentos de adesão e na qualidade da ligação adesiva formada.

#### 3.1 MATÉRIA-PRIMA

##### 3.1.1 Resina

O adesivo produzido foi uma formulação genérica contando apenas com os insumos básicos, de forma que não possa ser classificado como uma especialidade.

O adesivo fenólico foi produzido no laboratório de um fabricante de resinas para madeira. O adesivo preparado foi um resol com razão molar de 2,19. Para a sua fabricação foram utilizados os seguintes insumos:

- Fenol 93%;
- Formaldeído 40%;
- Soda Cáustica 50%;
- Água.

A forma como estes compostos foram misturados e reagidos, e a descrição de alguns dos fenômenos ocorridos estão relatados no próximo sub-item.

### 3.1.1.1 Fabricação do adesivo

Para a fabricação do adesivo, partiu-se da mistura do fenol com a soda cáustica, em meio aquoso, para a formação do íon fenolato, em um balão de vidro, com constante agitação, condensador de gases, um funil de adição e uma manta aquecedora.

Nesta fase já se observou uma pequena exotermia que elevou a temperatura em 10°C. Em produção industrial é necessário nesta fase, permitir o escape de vapor.

A mistura foi aquecida a 75°C após 12 minutos, quando começou a adição de formaldeído. Esta adição foi feita gradativamente e realizada em 6 adições separadas por 5 minutos. Durante este período foi necessário segurar a temperatura por troca térmica, sempre em torno de 80°C.

Na última adição, a temperatura elevou-se até 90°C, que é uma temperatura adequada para a fase de condensação. Neste momento foi retirada uma amostra para medir a viscosidade. Um indicador de que o formaldeído adicionado em cada etapa já está reagido é a exotermia.

O método utilizado para a medição de viscosidade foi o método Gardner. Este método identifica a faixa de viscosidade de um líquido, através de comparação da velocidade de escoamento de uma bolha de ar em um tubo de ensaio, com amostras de líquidos padrão. A escala Gardner é indicada pelas letras do alfabeto de maneira crescente.

Na retirada da primeira amostra, a viscosidade indicou A, o objetivo é alcançar H, resultado que foi atingido após uma hora de condensação. Ao atingir a viscosidade Gardner H, a amostra foi resfriada para abaixo de 80°C, e fez-se nova adição de soda cáustica, quando a resina regrediu em viscosidade para o Gardner E.

Após a temperatura alcançar os 90°C, a mistura foi novamente colocada para condensar. O objetivo foi atingir a viscosidade Gardner I, que foi conseguida após 45 minutos. Então fez-se o resfriamento da resina, para abaixo de 20°C. A resina estava pronta para uso.

### 3.1.1.2 Análise do adesivo produzido

As características analisadas, para checar a qualidade do adesivo foram: viscosidade por Brookfield, pH, índice de refração, teor de sólidos e densidade por infravermelho, e o teor de soda livre.

### 3.1.1.3 Gel time x umidade

Cumprindo com os objetivos do trabalho, foi determinado o gel-time da resina sob influência de umidade, visando evidenciar esta influência na adesão com madeira.

Um método usualmente utilizado por fabricantes e usuários de adesivos para verificar a reatividade da resina é o tempo de gel, ou gel-time. Neste método uma porção de resina foi ensaiada, por agitação, em um tubo de ensaio sob temperatura constante. A forma do agitador, as dimensões do tubo de ensaio, a forma de agitação e a continuidade desta são fatores que podem alterar o resultado deste teste.

Neste trabalho o gel-time foi determinado com agitação intermitente. Com o agitador de arame em forma de gancho, a cada minuto o mesmo era girado dentro do tubo de ensaio. A preparação das amostras consistiu em separar três porções de 100g da resina produzida e manter uma porção inalterada; à segunda porção adicionar e misturar 5g de água (5% em massa total); e à terceira porção adicionar e misturar 20g de água (20%).

Estas três porções foram dispostas em tubos de ensaio distribuídas em amostras. Cada conjunto de tubos de ensaios com as três amostras, foi ensaiado com o tubo em óleo de soja aquecido às temperaturas de 100, 120 e 140°C. Em cada tubo foi colocado 5g de amostra, completando a determinação de um total de 9 testes.

### 3.1.2 Lâminas de Madeira

Para produção dos painéis compensados, foram utilizadas lâminas de *Pinus* spp. de 300 x 300mm, com 2,2 e 2,7mm de espessura, doadas pelos laboratórios de desenvolvimento de duas fabricantes de resina para madeira. A resina utilizada para colagem das lâminas também foi doada pelas duas empresas.

### 3.2 ADESÃO NA MADEIRA

Determinada a velocidade de cura por temperatura, e a influência nessa causada pela umidade, o próximo passo foi investigar a influência causada na formação de uma ligação adesiva. Qual efeito na cura, no aquecimento e na qualidade da ligação adesiva, medida através de ensaios de cisalhamento na linha de cola.

A adesão na madeira foi analisada através da manufatura de painéis compensados multilaminados. Este tipo de painel foi escolhido por apresentar a linha de cola contínua (IWAKIRI, 1998).

A produção dos painéis compensados consistiu na colagem com o adesivo fenólico e a consolidação deste através de prensagem a quente.

O trabalho contemplou a interação entre a umidade das lâminas de madeira, o número de lâminas na composição de um painel compensado, a espessura das lâminas e o tempo de prensagem.

### 3.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

A investigação do efeito das variáveis foi planejada através de um desenho experimental (DOE). O DOE é um método para investigação simultânea de efeitos de variáveis múltiplas em uma variável de saída (resposta).

Esses experimentos consistem em uma série de testes, onde as alterações são feitas conforme delineamento e dados de saída são coletados para cada alteração.

Trata-se de uma ferramenta extremamente prática para identificação de condições de processo e matérias-primas que influenciam um produto.

Há vários tipos de planejamentos para o DOE que podem ser utilizados. Neste trabalho foi optado por usar o modelo fatorial. No método fatorial foi utilizado apenas dois níveis de cada fator (variável de entrada), classificando-os como alto e baixo, e não foi utilizado pontos centrais entre os valores das variáveis.

Assim na Tabela 3 são apresentados os valores de cada variável de entrada que foi utilizada:

TABELA 3 – Variáveis e níveis dos fatores de entrada

Fator (variável)		Nível	
		Baixo	Alto
1	Umidade das lâminas	Peso constante em estufa (Seca)	Equilíbrio com o ambiente* (Úmida)
2	Espessura das lâminas	2,2 mm	2,7 mm
3	Número de lâminas	3	5
4	Tempo de prensagem	Curto**	Longo**
* Ambiente em questão, Curitiba, mês de Julho.			
** Particulares para cada uma das combinações de variáveis. Ver Tabela do item Prensagem.			

Cada combinação de variáveis gera um teste (tratamento), e o número de testes se dá pela potência de 2 elevado ao número de variáveis:

$$2^4 = 16 \text{ tratamentos}$$

De cada tratamento foram realizadas 5 repetições, totalizando assim 80 painéis. Os testes foram realizados de maneira randômica apenas para o tempo de prensagem, os demais fatores foram testados em sequência.

A matriz experimental gerada está ilustrada na Tabela 5, onde estão identificados os níveis baixos dos fatores pelo símbolo de menos e os níveis altos pelo símbolo de mais:

TABELA 4 - Matriz experimental

Teste	Variável			
	Umidade	Espessura	Número	Tempo
1	-	-	-	-
2	-	-	-	+
3	-	-	+	-
4	-	-	+	+
5	-	+	-	-
6	-	+	-	+
7	-	+	+	-
8	-	+	+	+
9	+	-	-	-
10	+	-	-	+
11	+	-	+	-
12	+	-	+	+
13	+	+	-	-
14	+	+	-	+
15	+	+	+	-
16	+	+	+	+

FONTE: O autor (2005).

### 3.3.1 Preparação das Amostras

Os painéis foram preparados em multicamadas, sendo que o número de lâminas sempre foi ímpar. O fio termopar responsável pela medição de temperatura foi inserido na superfície superior da lâmina central dos painéis.

A execução dos testes não foi realizada de ordem randomizada. Todos os painéis foram produzidos em forma ordenada e os resultados de aquecimento, estouros, tração e falha na madeira foram inseridos na matriz experimental.

#### 3.3.1.1 Batida de cola

A resina foi batida com farinha de trigo e água para acerto de viscosidade. O motivo do aumento de viscosidade é o mesmo praticado em indústrias de colagem de lâminas. Obter maior controle sobre os movimentos do adesivo, evitar penetração excessiva do adesivo para o interior da madeira e facilitar a ação de espalhamento sobre a superfície do substrato.

A proporção de adesivo/farinha/água utilizada foi 100/20/20; o material era batido até atingir homogeneização. A cola final batida teve sua viscosidade determinada em torno de 56 segundos pelo método de Copo Ford nº8.

#### 3.3.1.2 Secagem das lâminas de madeira

As lâminas utilizadas apresentavam duas condições de umidade, identificadas no delineamento experimental como em equilíbrio com o ambiente (Curitiba, mês de julho) e secas a peso constante.

As lâminas secas, foram obtidas do mesmo lote de lâminas úmidas, em equilíbrio com o ambiente, e foram submetidas a secagem em estufa de laboratório com circulação de ar forçada, a 80°C, de pé e por tempo indeterminado, até atingirem peso constante (após três medições).

As lâminas úmidas a serem testadas foram pegas do ambiente a que estavam expostas. Amostras (pedaços) dessas lâminas junto com as lâminas que foram secas em estufa foram

retiradas e analisadas, através de método gravimétrico, para determinação do teor de umidade que apresentavam no momento da aplicação do adesivo, para fins de equacionamento.

O valor da umidade foi calculado pela equação:

$$U(\%) = (P_u - P_s)/P_s$$

Onde:

U(%): Umidade em base seca;

P<sub>u</sub>: Massa da amostra de lâmina úmida;

P<sub>s</sub>: Massa da amostra após secagem em estufa.

### 3.3.1.3 Aplicação do adesivo

O adesivo foi aplicado nas duas superfícies das lâminas pares da composição dos painéis compensados. Em cada superfície era aplicada cerca de 34g (+/-1g) de cola batida para atingir uma gramatura de 180g/m<sup>2</sup> em linha simples. Após medida a porção de adesivo sobre a lâmina de madeira, este era espalhado pela superfície com o auxílio de uma espátula de plástico, de forma que nenhum excesso de adesivo ficasse em alguma parte da lâmina. Após a aplicação da cola na primeira superfície, sobre a balança era colocada uma lâmina limpa, e a lâmina semi-impregnada em cima dessa, com a superfície limpa para cima, para a pesagem da nova porção de adesivo. Desta forma os painéis de três lâminas possuíam somente a lâmina central aplicada de adesivo, e os painéis de cinco lâminas possuíam as lâminas 2 e 4 impregnadas com a cola.

Para os painéis compostos por lâminas secas, imediatamente após a retirada das mesmas da estufa, eram postas para resfriar e assim que atingido o equilíbrio com a temperatura ambiente, a cola já era aplicada sobre sua superfície. Desta forma evita-se a pré-cura do adesivo e a absorção de umidade ambiente.

### 3.3.1.4 Montagem e montagem dos painéis

Os painéis foram montados de forma que uma lâmina colada fosse inserida entre duas lâminas limpas, formando painéis de 3 e 5 camadas. Os painéis não tiveram mistura de lâminas com espessuras e umidades diferentes.

Após a aplicação do adesivo os painéis foram empilhados e pré-prensados por 30 minutos a  $2\text{kgf/cm}^2$  de pressão, para possibilitar os movimentos de transferência e penetração do adesivo.

### 3.3.1.5 Prensagem

A prensagem compreende a fase em que finalmente o adesivo é posto para curar. A prensa representa um reator termo-mecânico que consolidará os compósitos em um painel.

A cura do adesivo na prensa se dá pela alta temperatura. Onde foram utilizados a temperatura de prensagem de  $145^\circ\text{C}$  e a pressão de  $12\text{kgf/cm}^2$ .

O tempo de prensagem variou de acordo com o número de lâminas do painel preparado. Os fatores de prensagem (em min/mm) foram bem baixos, e a opção por trabalhar com os tempos bem curtos de prensagem foi para evidenciar os efeitos da umidade na qualidade da ligação adesiva. Se o tempo fosse excessivamente alto tais efeitos poderiam desaparecer.

Os tempos e fatores de prensagem executados são mostrados na Tabela 5:

TABELA 5 - Tempos e fatores de prensagem testados

Lâminas	Espessura (mm)	Tempo (min)		Fatores (min/mm)	
		Curto	Longo	Curto	Longo
3	2,2	3	4,5	0,45	0,68
5	2,2	3	4,5	0,36	0,54
3	2,7	7	9	0,64	0,82
5	2,7	9	12	0,64	0,86

FONTE: O autor (2005).

Para fins de análise pelo DOE, por método fatorial simples, apenas dois níveis de um fator de entrada devem ser postos em teste. Assim para efeitos de gráficos e análise, foram trabalhados os níveis de tempo Curto e Longo. A estabilidade na prensagem foi examinada através dos estouros ocorridos no momento de alívio da pressão, quando o painel foi retirado para a análise.

### 3.3.2 Umedecimento

Para avaliar o efeito dos movimentos de umedecimento e penetração, durante o tempo de montagem, foi realizado um teste produzindo o painel compensado com a condição de 3 lâminas úmidas de  $2,7\text{mm}$ , de maneira que a cola foi batida com alta viscosidade e sem montagem.

A batida de cola foi realizada sem a adição de água e sua viscosidade não foi possível de ser determinada através do método de Copo Ford.

Os painéis foram prensados e sua análise foi realizada usando os mesmos procedimentos dos demais painéis.

### 3.4 ANÁLISE DO AQUECIMENTO

A análise do aquecimento se deu pelo tempo transcorrido na prensagem, para a camada interior do painel alcançar 100°C durante a operação. A leitura da temperatura foi feita através de termopar inserido na superfície superior da lâmina média.

Os valores de temperatura foram anotados em intervalos regulares de tempo, juntamente com o tempo exato em que a temperatura alcançou 100°C.

As temperaturas finais alcançadas também foram anotadas, porém na análise do efeito do tempo de aquecimento, esta variável de entrada terá uma influência óbvia sobre a temperatura final do centro do painel.

Já a variável tempo de prensagem não foi utilizada como fator de entrada para a análise de resposta do tempo de aquecimento. Sendo que para efeito do desenho experimental, na análise do aquecimento a 100°C, relativamente esta resposta terá 10 repetições para cada tratamento.

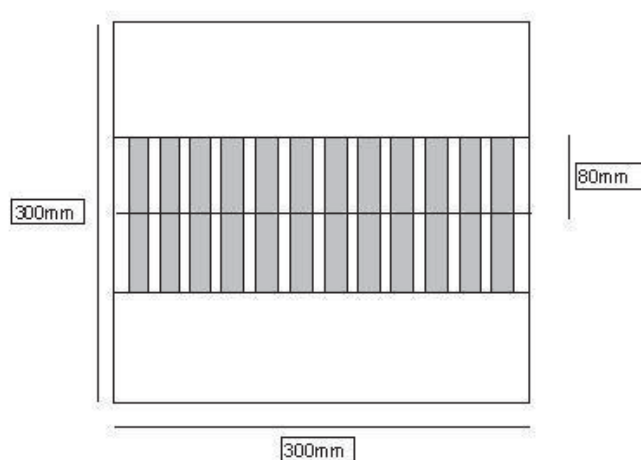
### 3.5 ANÁLISE DOS PAINÉIS

#### 3.5.1 Corte das Amostras

As amostras foram cortadas para retirada de corpos de prova de cisalhamento, conforme descrito na norma européia DIN EN-314-1:1993, utilizada para a análise da qualidade da adesão; desta forma os painéis de 300x300mm produzidos, tiveram duas faixas paralelas e adjacentes de 80mm de comprimento cortadas em seu centro, transversais ao sentido de orientação das fibras da lâmina da superfície.

De cada uma das faixas cortadas foram retirados dez corpos de prova. Os corpos de provas foram deixados em câmara climatizada para condicionamento. O corte das amostras e a disposição dos corpos de prova está ilustrado na Figura 10.

FIGURA 10 – Corte das amostras

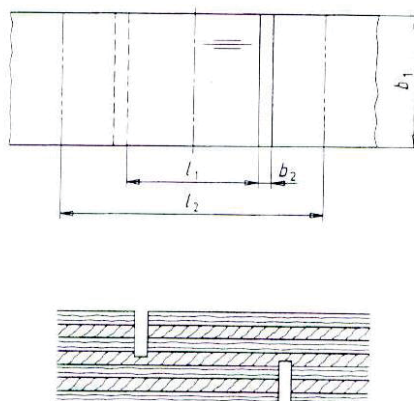


FONTE: O autor (2005).

De acordo com o método de análise citado anteriormente, foi realizada a determinação da resistência da linha de cola ao cisalhamento.

A figura 11 apresenta os cortes dos corpos de prova para o ensaio de cisalhamento. No corte do corpo de prova verifica-se que a secção lateral possui duas incisões para provocar a ruptura na linha de cola.

FIGURA 11 – Corte dos corpos de prova



FONTE: O autor (2005).

Onde:

$b_1$  - largura do corpo de prova, (25 +/- 0,5mm);

- b<sub>2</sub> - largura do corte de serra, (máximo de 4mm);
- l<sub>1</sub> - comprimento da área de tensão, (12,5 +/- 0,5mm);
- l<sub>2</sub> - distância mínima das garras de ensaio, (50mm).

Como este trabalho teve o objetivo principal de analisar a ligação adesiva, a área de tensão de cisalhamento foi diminuída com a redução pela metade da dimensão l<sub>1</sub>. Embora a norma estabeleça a dimensão l<sub>1</sub> com o comprimento de 25+/-0,5mm; foi ainda realizada a quantificação das falhas na madeira em escala percentual.

O valor de qualidade da adesão foi quantificado através da resistência do painel ao esforço de tensão de cisalhamento. O valor desta tensão é calculado pela equação:

$$T = F_{\text{máx}} / l_1 \times b_1$$

Onde:

T = Tensão de cisalhamento;

F<sub>máx</sub> = Força de ruptura.

Os resultados médios dos dez corpos de prova de cada painel produzido foram alimentados à matriz de resultados do desenho experimental.

### 3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística do desenho experimental, realizada com ajuda de dois softwares, valeu-se da geração de gráficos de contorno e comparativos de efeito de cada uma das variáveis.

O DOE identifica as variáveis de maior efeito na qualidade da liga adesiva, o efeito de cada uma das variáveis no aquecimento, e suas interações e significâncias.

Os resultados foram trabalhados e analisados para um intervalo de 95% de confiança. No DOE o pesquisador parte da hipótese de que todas as variáveis não influenciam o resultado. Assim se o valor da constante P analisada para cada variável, ou interação de variáveis, for menor que 5% significa que sua hipótese não é verdadeira e o fator em questão é significativo.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 ANÁLISE DA RESINA TESTE

As seguintes características do adesivo foram analisadas e os resultados são mostrados na Tabela 6.

TABELA 6 – Propriedades do adesivo produzido

Características	Unidade	Resultado
Aspecto	-	Líquido avermelhado viscoso
Viscosidade Brookfield	Cps	173
pH (25°C)	-	12,49
Índice de Refração	-	1,4739
Sólidos por IR	%	47,29
Densidade por IR	g/cm <sup>3</sup>	1,2154
Soda livre	%	7,75

FONTE: O autor (2005).

#### 4.1.1 Gel Time

O tempo de gelificação do adesivo foi medido de acordo com o procedimento descrito no item 3.1.1.3. Com a adição de água de 0, 5% e 20% do peso da amostra de resina, respectivamente às amostras A, B e C, a quantidade de sólidos foi alterada.

Foram separadas porções de 5,0g de mistura para o ensaio de gel time. O teor de sólidos final, calculado pela quantidade de água adicionada, de cada uma das amostras de resina é apresentado na Tabela 7.

Sólidos Amostra	
A	47,29%
B	45,04%
C	39,41%

FONTE: O autor (2005).

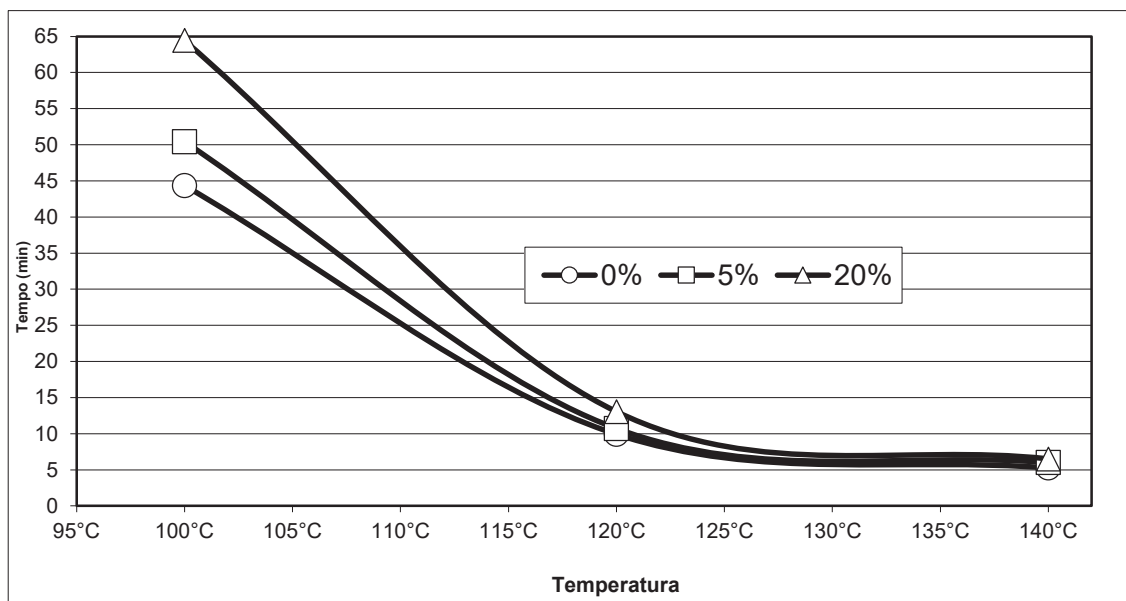
Os tempos de gel das amostras A, B e C estão apresentados na Tabela 8 e Figuras 12 e 13:

TABELA 7 – Tempos de gel para diferentes temperaturas e adição de água

Condição	100°C	120°C	140°C
A	44,33min	9,92min	5,25min
B	50,42min	10,72min	6,00min
C	64,43min	13,05min	6,50min

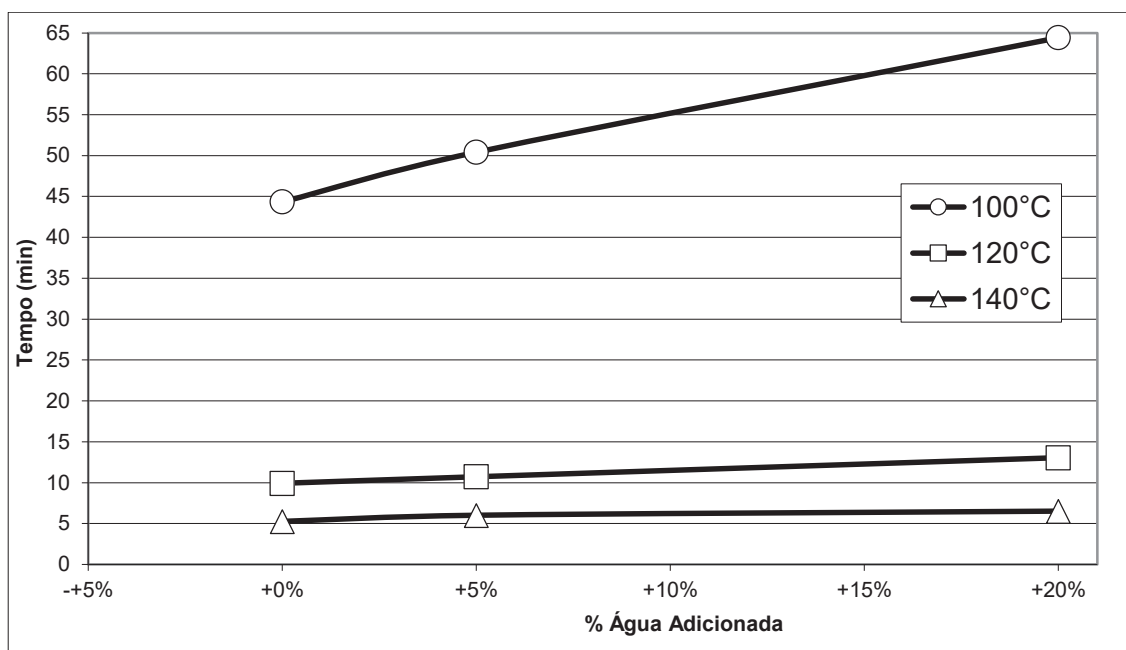
FONTE: O autor (2005).

FIGURA 12 – Comportamento das curvas de gel x temperatura



FONTE: O autor (2005).

FIGURA 13 – comportamento das curvas de gel x teor de água adicionada



FONTE: O autor (2005).

Embora nenhuma análise estatística tenha sido realizada, os dados obtidos evidenciam um prejuízo da velocidade de cura do adesivo a medida que seu teor de sólidos é reduzido. Além disso, por haver uma maior quantidade de umidade, em adesivo com teor de sólidos inferior, sua cura é retardada, sendo necessário perder um montante de solvente para proceder a cura. Com aumento da temperatura este efeito é minimizado, tendendo a desaparecer a diferença entre as amostras; nesta pesquisa, a 140°C os valores de gel time foram próximos.

## 4.2 UMIDADE DAS LÂMINAS

A análise gravimétrica das amostras de lâminas, secas em estufa, conforme descrito no item 3.2.1.2, estão ilustradas na Tabela 9.

Amostra	Peso (g)		Umidade base seca
	úmido	Seco	
1	72,8	62,8	15,90%
2	29,1	25,2	15,50%
3	90,7	79,4	14,30%
4	31,7	27,7	14,70%
5	36,7	32	14,70%
6	85,7	77,5	10,60%
7	134	116,4	15,10%
8	58,7	50,7	15,90%
9	91,8	80,1	14,60%
10	146,2	127	15,20%
11	23,1	20,3	14,00%
Média:			14,60%
Desvio Padrão:			1,50%

FONTE: O autor (2005).

Portanto, a umidade média determinada por amostras foi de 14,6% em base seca. Este valor só será utilizado para fins de equacionamento, já que pelo modelo experimental apresentado, os dados coletados serão analisados apenas em dois níveis, não necessitando de um valor numérico, tendo um caráter mais qualitativo.

## 4.3 MATRIZ EXPERIMENTAL

Foi realizado o desenho experimental das amostras analisadas em cima dos quatro fatores de entrada, número de lâminas, espessura de lâminas, umidade e tempo de prensagem.

Para a análise do tempo de aquecimento, foram consideradas as variáveis número de lâminas, espessura das lâminas e umidade das lâminas.

Para a qualidade da adesão, que foi medida através da resistência ao esforço de cisalhamento e a análise de falhas na madeira, as quatro variáveis foram consideradas na análise.

A matriz experimental, ordenada, com todos os seus resultados, de maneira sintetizada, está ilustrada na Tabela 10.

TABELA 8 – Matriz experimental de resultados

Teste	Número de lâminas	Espessura lâminas (mm)	Umidade lâminas (%)	Tempo	T 100°C (seg)	RLC* (N/mm <sup>2</sup> )	Estouros	Falha na Madeira
1	3	2,2	0	Curto	51	2,06	0	1
2	5	2,2	0	Curto	88	1,77	0	0,8
3	3	2,7	0	Curto	93	2,26	0	1
4	5	2,7	0	Curto	210	3,1	0	0,6
5	3	2,2	14,6	Curto	109	1,7	1	0
6	5	2,2	14,6	Curto	122	*	1	0,4
7	3	2,7	14,6	Curto	109	0,46	0	0
8	5	2,7	14,6	Curto	213	0,91	1	0,2
9	3	2,2	0	Longo	64	2,08	0	0,2
10	5	2,2	0	Longo	135	2,26	0	0,6
11	3	2,7	0	Longo	60	2,06	0	0,4
12	5	2,7	0	Longo	175	2,25	0	0,6
13	3	2,2	14,6	Longo	49	2,66	0	0,4
14	5	2,2	14,6	Longo	133	2,68	1	*
15	3	2,7	14,6	Longo	132	1,8	1	0
16	5	2,7	14,6	Longo	456	1,15	1	0,2
17	3	2,2	0	Curto	38	2,5	0	1
18	5	2,2	0	Curto	118	2,1	0	0,4
19	3	2,7	0	Curto	92	1,36	0	0,6
20	5	2,7	0	Curto	176	2,94	0	1
21	3	2,2	14,6	Curto	55	1,31	0	0,6
22	5	2,2	14,6	Curto	137	2,46	1	0,4
23	3	2,7	14,6	Curto	113	0,12	0	0
24	5	2,7	14,6	Curto	275	1,14	0	0
25	3	2,2	0	Longo	51	2,9	0	1
26	5	2,2	0	Longo	116	3,15	0	0,8
27	3	2,7	0	Longo	39	1,87	0	0,6
28	5	2,7	0	Longo	172	1,93	0	0,8
29	3	2,2	14,6	Longo	105	2,75	0	0,6
30	5	2,2	14,6	Longo	135	3,12	0	0,8
31	3	2,7	14,6	Longo	58	2,09	0	0,6
32	5	2,7	14,6	Longo	368	2,62	0	0
33	3	2,2	0	Curto	44	1,73	0	0,6
34	5	2,2	0	Curto	118	2,7	0	0,2
35	3	2,7	0	Curto	71	2,63	0	0,2
36	5	2,7	0	Curto	164	3	0	0,6
37	3	2,2	14,6	Curto	64	1,27	0	0,2
38	5	2,2	14,6	Curto	122	2,74	1	0,2

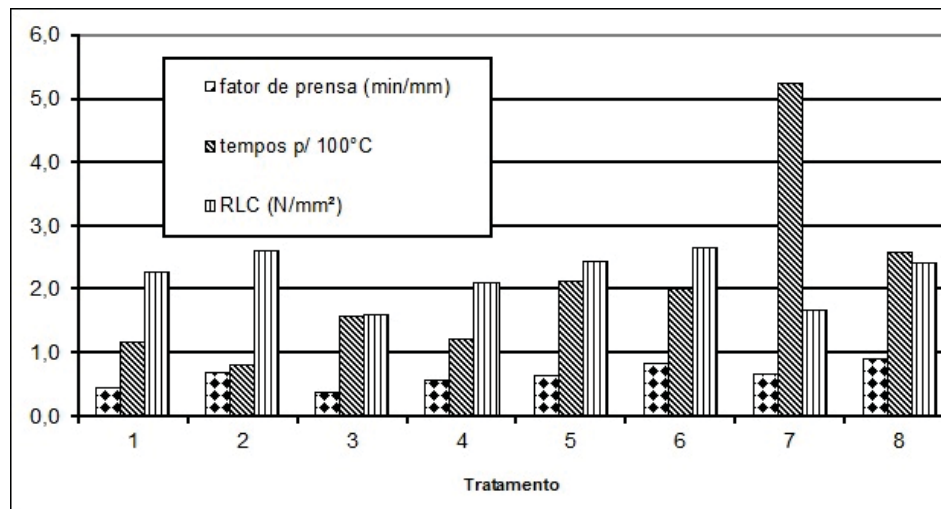
39	3	2,7	14,6	Curto	111	*	0	*
40	5	2,7	14,6	Curto	250	2,07	0	0
41	3	2,2	0	Longo	73	2,73	0	0,8
42	5	2,2	0	Longo	130	3,33	0	0,8
43	3	2,7	0	Longo	81	2,31	0	*
44	5	2,7	0	Longo	133	2,41	0	0,2
45	3	2,2	14,6	Longo	56	2,29	0	0,2
46	5	2,2	14,6	Longo	131	1,76	0	0,4
47	3	2,7	14,6	Longo	90	2,68	0	*
48	5	2,7	14,6	Longo	529	2,29	1	0,8
49	3	2,2	0	Curto	40	2,42	0	0,75
50	5	2,2	0	Curto	132	2,12	0	0
51	3	2,7	0	Curto	68	2,16	0	0,4
52	5	2,7	0	Curto	160	2,43	0	0,8
53	3	2,2	14,6	Curto	51	1,83	0	0,4
54	5	2,2	14,6	Curto	64	2,73	0	0,2
55	3	2,7	14,6	Curto	76	*	0	*
56	5	2,7	14,6	Curto	245	0,89	0	0
57	3	2,2	0	Longo	72	3,42	0	1
58	5	2,2	0	Longo	110	2,78	0	0,6
59	3	2,7	0	Longo	*	*	0	*
60	5	2,7	0	Longo	108	2	0	0
61	3	2,2	14,6	Longo	69	3,19	0	1
62	5	2,2	14,6	Longo	122	3,11	0	0,8
63	3	2,7	14,6	Longo	117	2,38	0	0,4
64	5	2,7	14,6	Longo	*	1,96	0	1
65	3	2,2	0	Curto	*	2,13	0	1
66	5	2,2	0	Curto	137	2,54	0	0,8
67	3	2,7	0	Curto	73	*	0	*
68	5	2,7	0	Curto	180	2,51	0	0,6
69	3	2,2	14,6	Curto	55	2,11	0	0,8
70	5	2,2	14,6	Curto	117	1,55	0	0,2
71	3	2,7	14,6	Curto	61	*	0	0,2
72	5	2,7	14,6	Curto	218	1,09	0	0
73	3	2,2	0	Longo	55	3,94	0	1
74	5	2,2	0	Longo	119	3,7	0	0,6
75	3	2,7	0	Longo	*	*	0	*
76	5	2,7	0	Longo	66	1,57	0	0,8
77	3	2,2	14,6	Longo	80	3,75	0	0,8
78	5	2,2	14,6	Longo	128	1,61	0	0
79	3	2,7	14,6	Longo	52	1,68	0	1
80	5	2,7	14,6	Longo	240	2,09	0	0,6

\* RLC – Resistência na Linha de Cola.

FONTE: O autor (2005).

O Gráfico de Barras apresentado na Figura 14 ilustra que não há uma relação direta entre as médias das respostas obtidas e o fator de prensagem (taxa de tempo gasto por espessura de painel).

FIGURA 14 – Respostas para cada fator de prensagem



FONTE: O autor (2005).

Pode-se observar ainda no Gráfico da Figura 14, que entre os tratamentos, o que levou maior tempo para o aquecimento, apresentou uma das menores médias de resistência da linha de cola, diferentes conjuntos de variáveis de entrada estão envolvidas para cada resposta para se concluir tal relação entre os resultados.

#### 4.4 TEMPO DE AQUECIMENTO

##### 4.4.1 Resultados de Aquecimento a 100°C

Os tempos necessário para o centro dos painéis alcançarem a temperatura de 100°C durante a prensagem, estão apresentados na Tabela 11:

TABELA 9 – Valores médios para o aquecimento dos painéis

Tratamento	Número de Lâminas	Espessura de Lâminas	Condição	Tempo p/ 100°C (min)
1	3	2,2	Úmida	1,16
2			Seca	0,81
3		2,7	Úmida	1,56
4			Seca	1,2
5	5	2,2	Úmida	2,12
6			Seca	2,01
7		2,7	Úmida	5,24
8			Seca	2,57

FONTE: O autor (2005).

Para as condições úmidas e secas, ao passo que aumentam o número de lâminas e a espessura dessas, levou-se mais tempo para aquecer o interior do painel. Este fenômeno é explicado facilmente pela maior distância da linha central, assim como maior quantidade de material a ser aquecido.

Uma rápida análise dos dados médios indica uma facilidade maior para o aquecimento das amostras para os painéis produzidos com lâminas secas. Nota-se que o tempo de aquecimento é menor para todos os casos secos em relação aos tratamentos similares úmidos.

Uma breve comparação dos tempos de aquecimento entre amostras secas e úmidas mostrados na Tabela 11, revela as elevações apresentadas na Tabela 12, para os tempos de aquecimento com lâminas úmidas.

TABELA 10 – Acréscimo do tempo de aquecimento para amostras úmidas

Tratamento	Número de Lâminas	Espessura de Lâminas (mm)	Condição	Acréscimo (%)
1	3	2,2	Úmida	42
3		2,7	Úmida	30
5	5	2,2	Úmida	6
7		2,7	Úmida	103

FONTE: O autor (2005).

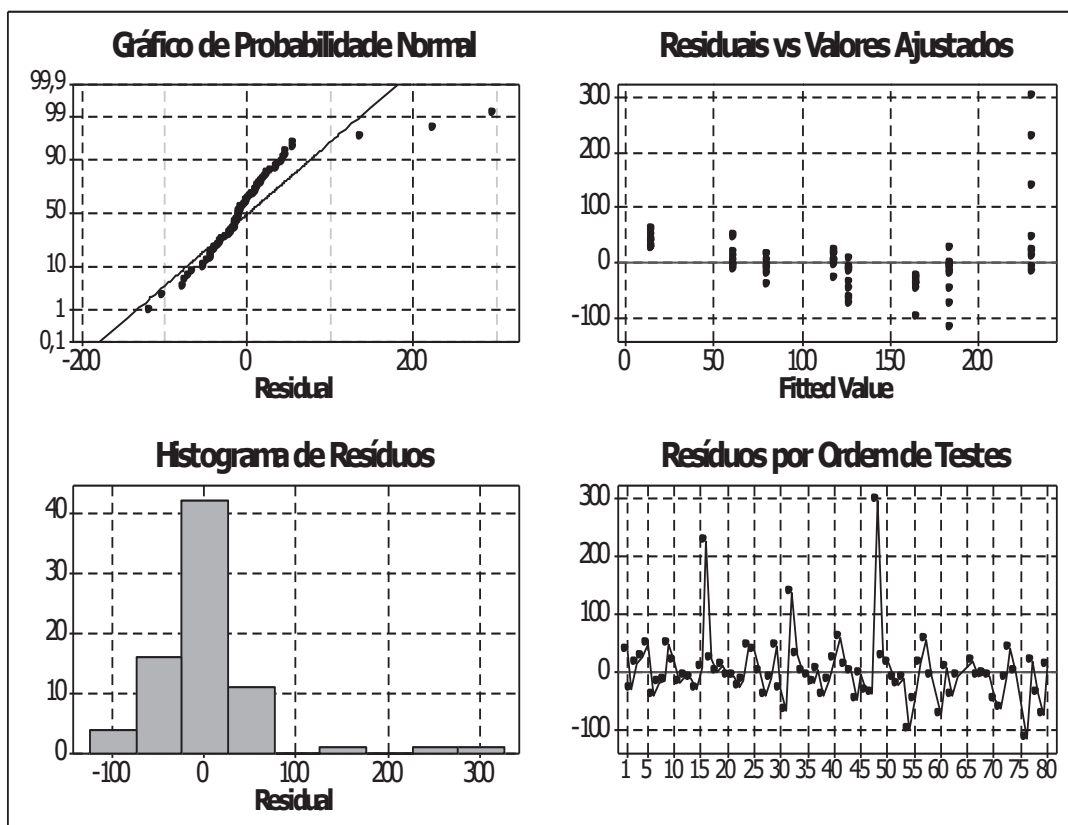
Nota-se que, em resultados médios, a menor e maior diferença entre os tempos de aquecimento até 100°C, ocorreu com painéis de maior número de lâminas, sendo que com lâminas mais finas não houve diferença significativa.

#### 4.4.2 Análise Estatística

##### 4.4.2.1 Resíduos de análise

Pelos Gráficos dos ruídos de análise dos resultados na medição dos tempos de aquecimento, mostrados na Figura 15, pode-se avaliar a normalidade da distribuição dos dados obtidos.

FIGURA 15 – Análise de resíduos para aquecimento



FONTE: O autor (2005).

A análise gráfica dos resíduos de resultados de todos os dados de resposta de aquecimento a 100°C, da Figura 15, revela que:

No Gráfico de Probabilidade Normal da Figura 15, há uma grande anormalidade detectada em três pontos, (testes 32, 16 e 48 respectivamente); uma linha reta indicaria que os resíduos estão distribuídos normalmente;

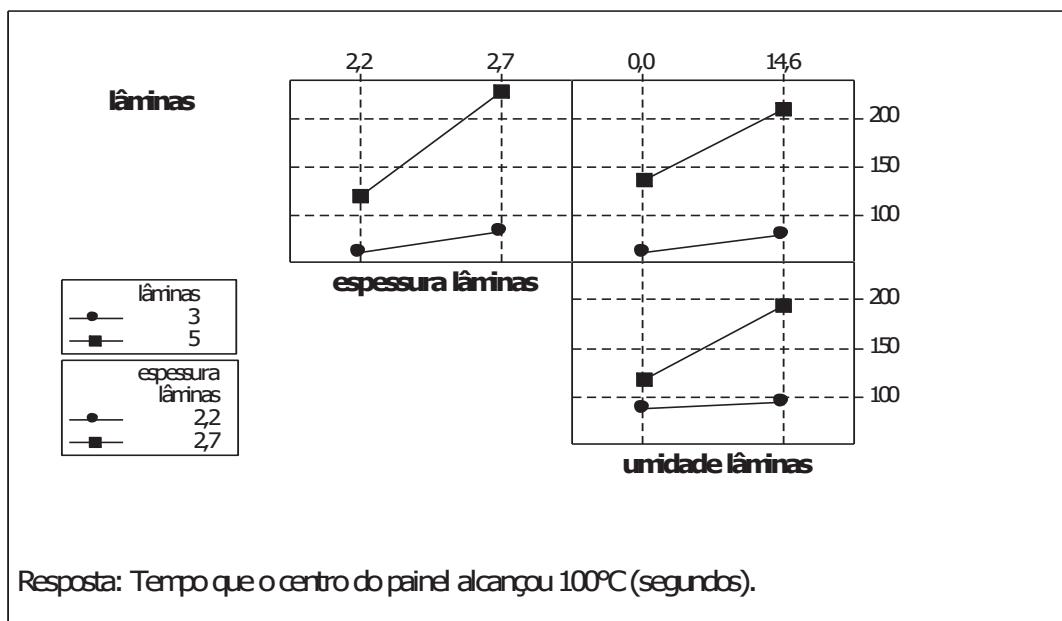
Há uma leve assimetria no histograma de resíduos da Figura 15 em virtude dos mesmos pontos acusados anteriormente, filtrando estes pontos a distribuição não apresentaria múltiplos picos.

O Gráfico de resíduos para valores ajustados da Figura 15 indica a mesma falha de forma que os resíduos não estão dispersos aleatoriamente em torno de zero; essa grande variedade de valores está associada aos diferentes tipos de testes. O Gráfico de resíduos pela ordem de testes da Figura 15 não indica qualquer padrão aparente, assim não indica a ocorrência dos resíduos em função da ordem cronológica dos testes.

#### 4.4.3 Interação entre as Variáveis

Analisando as interações entre as variáveis no Gráfico da Figura 16, pode-se constatar que todos os fatores de entrada influenciam o tempo de alcance a 100°C. A análise é feita pela inclinação das retas de conexão das médias dos resultados.

FIGURA 16 – Interação entre aquecimento e variáveis de entrada



FONTE: O autor (2005).

Para os modelos de 3 lâminas de madeira a diferença de aquecimento será menos notada na variação da espessura e da umidade destas lâminas.

Tal afirmação encontra uma justificativa de que aumentando o número de lâminas e a espessura destas, implicará que uma quantidade de massa maior está sendo sujeita ao aquecimento, assim a blindagem ao ponto de retirada de temperatura (centro do painel) é maior.

Para umidade o comportamento do aquecimento implicou em um tempo maior para os painéis de lâminas úmidas. Sendo a madeira um material de propriedades isolantes, o esperado era que no aquecimento a 100°C as lâminas de madeira úmida transmitissem mais facilmente o calor.

O aquecimento mais lento pode ser explicado pela quantidade de massa de material prensado ser maior para o material úmido, tal fato não foi ponderado no delineamento da pesquisa.

Como as temperaturas finais dos sistemas secos também foram mais elevadas, tal hipótese é reforçada e descarta a possibilidade de erro analítico, podendo orientar fenômenos de processo para a produção de painéis laminados, alheio a pesquisa de adesão.

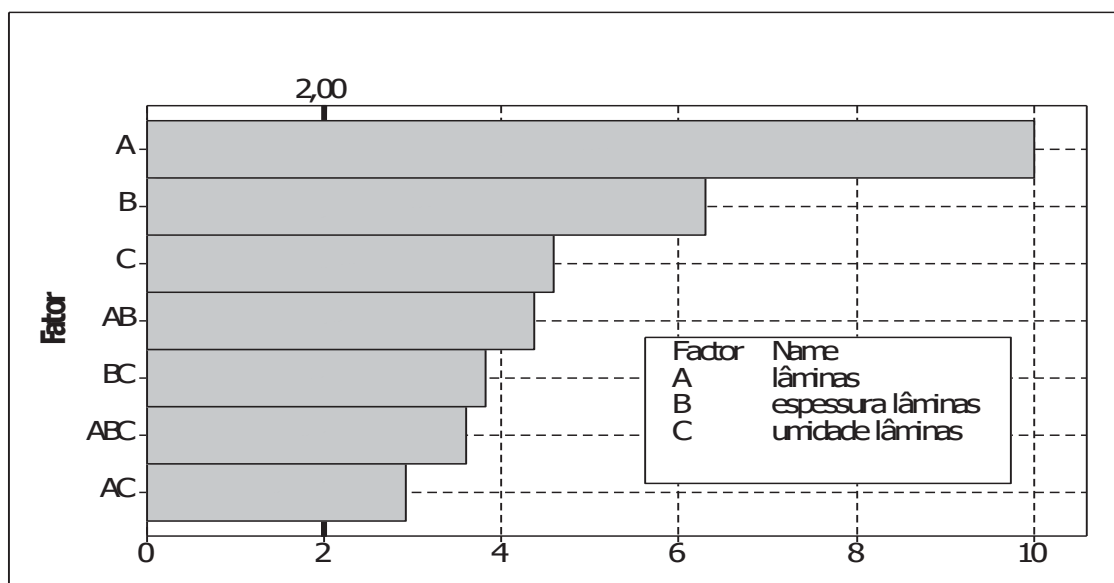
#### 4.4.4 Significância das Variáveis

A Figura 17 apresenta um Gráfico de Pareto indicando ordenadamente a significância das variáveis de entrada.

No Gráfico de Pareto apresentado na Figura 17, observa-se o grau de influência de cada variável no aquecimento a 100°C do painel durante a prensagem. Nesta Figura o número de lâminas constitui a causa principal no aumento do tempo de aquecimento, seguido na ordem pela espessura das lâminas, umidade das lâminas e, após, pelas interações entre as variáveis.

Voltando ao que foi discutido no item 4.4.3, tal ordem é esperada, devido ao fato da madeira ser um material de propriedades isolantes, e o aumento das duas variáveis mais significativas implica no aumento do isolamento proporcionado ao centro do painel.

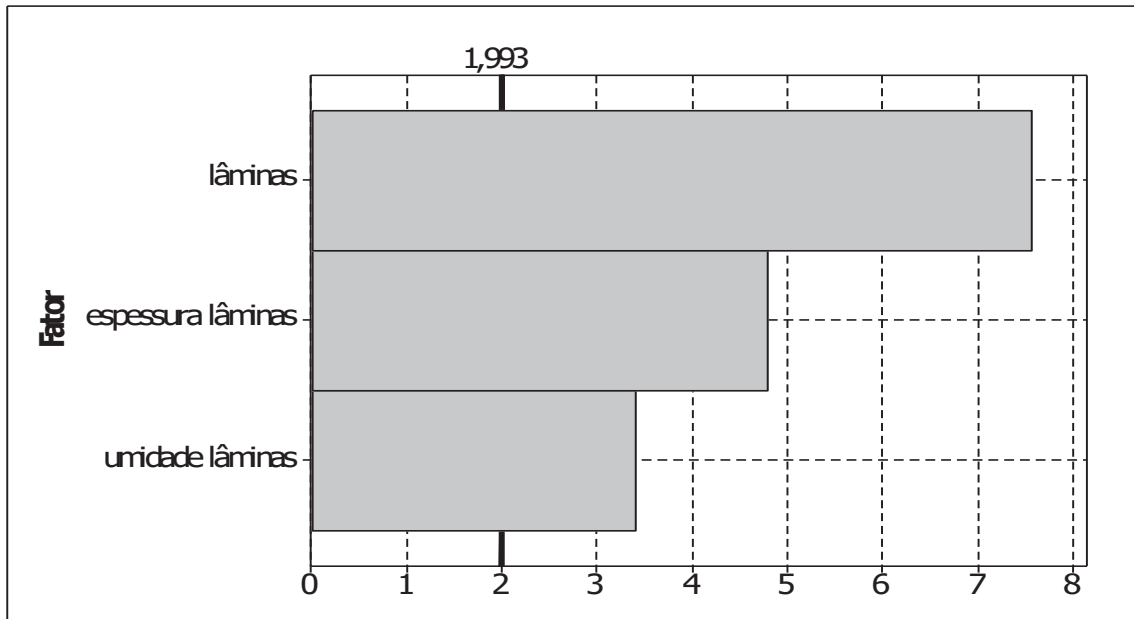
FIGURA 17 – Efeitos das variáveis de entrada e suas interações para o aquecimento a 100°C



FONTE: O autor (2005).

A mesma análise pode ser feita desconsiderando as interações entre as variáveis de entrada, ressaltando que todas as variáveis de entrada (simples e as interações entre elas) são significativas; sendo que, entre as variáveis simples, a umidade a menos significativa; conforme mostra o Gráfico de Pareto da Figura 18.

FIGURA 18 – EFEITOS DE CADA VARIÁVEL PARA O AQUECIMENTO A 100°C



FONTE: O autor (2005).

#### 4.4.5 Equacionamento

A análise por DOE dos efeitos de cada variável e suas interações, retirados da matriz experimental, para o aquecimento do painel a 100°C, proporciona o equacionamento descrito na Tabela 13.

TABELA 11 – Equação síntese da análise DOE dos efeitos estimados para aquecimento

Fator	Coefficiente	P
Constante	-16,765	0
Lâminas (A)	-2,595	0
Espessura (B)	-12,786	0
Umidade (C)	69,1396	0
A * B	16,1972	0
A * C	-23,1742	0,005
B * C	-30,2909	0
A * B * C	10,3115	0,001

S = 45,5401 R<sup>2</sup> = 75,21% R<sup>2</sup>(adj) = 72,66%

FONTE: O autor (2005).

Para o mesmo modelo de processo, a equação desenvolvida e apresentada nesta Tabela prediz o tempo que o centro do painel levará para aquecer até 100°C.

$$T_{100^{\circ}\text{C}} = -16,765 - 2,595A - 12,786B + 69,1369C + 16,1972AB - 23,1742AC - 30,2909BC + 10,3115ABC$$

O valor P é a probabilidade de maior diferença entre as amostras e variáveis. Quanto maior o valor de P, significa que menos diferença há entre os níveis médios dos valores de respostas obtidas. Se P é menor ou igual ao valor alfa (0,05) selecionado, conclui-se que as médias são diferentes; se P for maior que o valor alfa, não se pode concluir que as médias são diferentes.

Voltando na teoria de hipóteses do DOE e o modelo que está sendo ensaiado, de que nenhuma das variáveis será significativa para o intervalo de confiança de 95%. Qualquer variável de entrada que tiver P menor que 0,05 atesta que a hipótese é falsa, podendo concluir a significância da variável.

Os valores de P individuais para cada fator, são menores que 0,05 (5%), indicando que todos os fatores são significativos e afetam o aquecimento do centro do painel durante a prensagem.

O S é uma estimativa da variância dos dados para uma relação linear entre a resposta e a variável independente que é utilizada para prever valores de resposta numa análise de regressão.

Os valores de  $R^2$  e  $R^2(\text{adj})$  representam a proporção de variação nos dados resposta que podem ser estimados pelo modelo.  $R$  ( $R^2$ ) descreve a porção de variação nos valores de resposta observada. É um fator calculado através da soma dos quadrados da regressão sobre a soma total dos quadrados.

O fator  $R^2(\text{Adj})$  é o  $R^2$  modificado para o número de fatores envolvidos no modelo. Se forem incluídos fatores desnecessários, o R pode ser alto. Ao contrário do primeiro, o  $R^2$  ajustado pode decrescer quando adicionado fatores ao modelo.

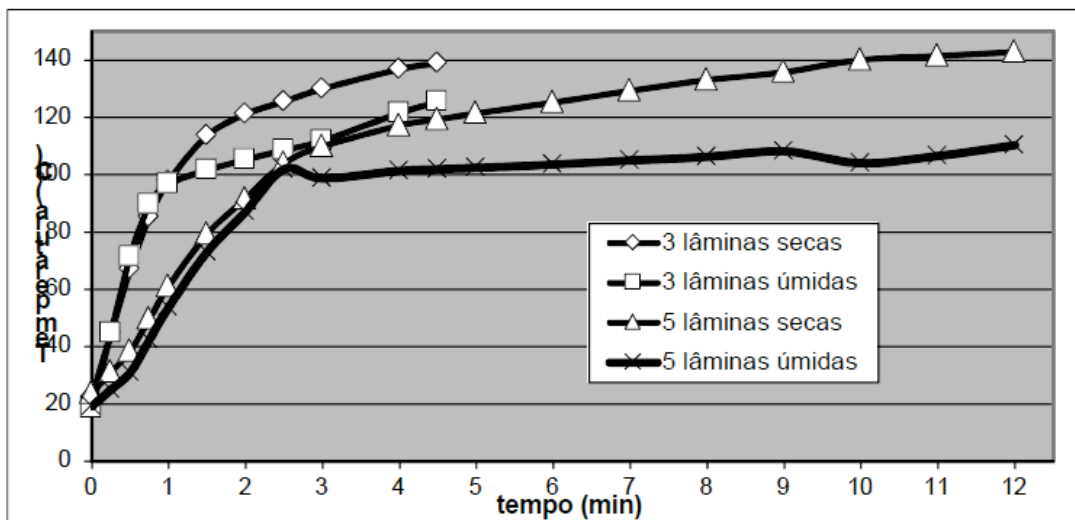
#### 4.4.6 Comportamento da Temperatura

O desenvolvimento da temperatura ocorreu da mesma forma que o aquecimento a 100°C. Nos gráficos com as curvas de temperatura é mostrado o comportamento do aquecimento dos painéis, até o final da prensagem para cada tratamento.

Importante lembrar de que faz parte do delineamento experimental diferentes tempos de prensagem para as mesmas condições de processo dos painéis, o que de certa forma sempre causaria nestas mesmas condições diferenças significativas de temperaturas finais.

Uma média geral do comportamento da temperatura durante as prensagens, para as amostras de lâminas úmidas e secas, está ilustrada na Figura 19.

FIGURA 19 – Perfis de temperatura x umidade de lâminas



FONTE: O autor (2005).

Na Figura 19, pode-se observar que a diferença entre os perfis foi significativa.

Para as amostras de 3 lâminas úmidas a elevação média de temperatura, após os 100°C foi em torno de 20°C, para os painéis de 5 lâminas úmidas a elevação média foi de 10 °C; as amostras secas já se aproximaram mais da temperatura dos pratos da prensa. Este fenômeno ocorreu devido a menor quantidade de água para evaporar, durante a prensagem, após o ponto de evaporação da água.

#### 4.5 ESTABILIDADE DE PRENSAGEM

O estouro caracteriza-se pela separação de duas lâminas adjacentes por uma bolha interna. Esta bolha é causada quando a pressão de vapor, gerado pelo aquecimento na prensagem, é maior que a resistência da ligação adesiva.

Na prensagem deve haver o tempo de escape do vapor. Com este procedimento a pressão de vapor estará reduzindo até que a resistência da linha de cola seja forte o suficiente para manter o painel coeso.

Na Tabela 14 é apresentada uma contagem de estouros por cada classe de teste realizado.

TABELA 12 – Estouros ocorridos nas prensagens

Tratamento	Nº de Lâminas	Espessura de Lâminas (mm)	Condição	Tempo	Nº de Estouros
1	3	2,2	Seca	Curto	0
2				Longo	0
3			Úmida	Curto	1
4				Longo	0
5		2,7	Seca	Curto	0
6				Longo	0
7			Úmida	Curto	0
8				Longo	1
9	5	2,2	Seca	Curto	0
10				Longo	0
11			Úmida	Curto	3
12				Longo	1
13		2,7	Seca	Curto	0
14				Longo	0
15			Úmida	Curto	1
16				Longo	2

FONTE: O autor (2005).

A Tabela 14 indica os tratamentos úmidos com maior número de lâminas como a condição de processo mais instável. Além disso verifica-se que nenhum dos tratamentos secos teve estouro de painel por pressão de vapor, sugerindo ser este processo mais estável, para os fatores de prensagem baixos que foram utilizados.

Os painéis de 3 lâminas tiveram fatores de prensagem mais baixos que os de 5 lâminas. Estes já tiveram um número maior de estouros (sete ocorrências contra duas), mostrando que o processo de consolidação de painéis finos é mais estável. Isto pode ser explicado devido a uma menor quantidade de vapor ser gerado e acumulado em camadas interiores do painel de três lâminas durante a prensagem. Porém, tal afirmação leva em conta apenas a estabilidade do processo, sem analisar sua qualidade e eficiência na formação da ligação adesiva.

#### 4.6 QUALIDADE DA ADESÃO

Conforme descrito anteriormente, a qualidade da ligação adesiva formada será analisada, neste trabalho, pela análise da resistência do painel ao esforço de tensão de cisalhamento.

##### 4.6.1 Resultados

Os valores médios de resistência à tensão de cisalhamento dos painéis, por tratamento, estão apresentados na Tabela 15.

TABELA 13 – Valores médios de resistência a tensão de cisalhamento dos painéis

Tratamento	Nº de Lâminas	Espessura de Lâminas (mm)	Condição	Tempo	Tensão de Cisalhamento (N/mm <sup>2</sup> )	
1	3	2,2	Seca	Curto	2,168	
2				Longo	3,014	
3			Úmida	Curto	1,644	
4				Longo	2,928	
5		3	2,7	Seca	Curto	2,1025
6					Longo	2,08
7				Úmida	Curto	0,29
8					Longo	2,126
9	5		2,2	Seca	Curto	2,246
10					Longo	3,044
11				Úmida	Curto	2,37
12					Longo	2,456
13		2,7	Seca	Curto	2,796	
14				Longo	2,032	
15			Úmida	Curto	1,22	
16				Longo	2,022	

FONTE: O autor (2005).

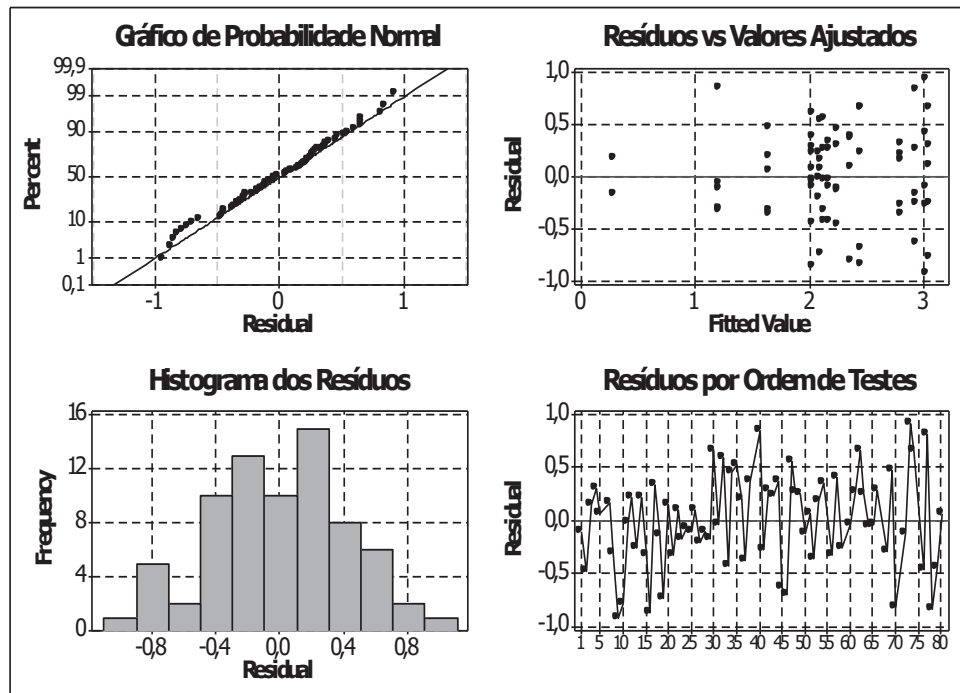
Nesta análise o DOE apresenta uma variável a mais que o aquecimento a 100°C, que é o tempo de prensagem. Apesar dela ter sido considerada em todo o delineamento, a significância desta variável será muito maior para a análise da qualidade da ligação adesiva formada.

#### 4.6.2 Análise Estatística

##### 4.6.2.1 Resíduos de análise

Na Figura 20 são apresentados os Gráficos dos resíduos de análise.

FIGURA 20 – Análise de resíduos



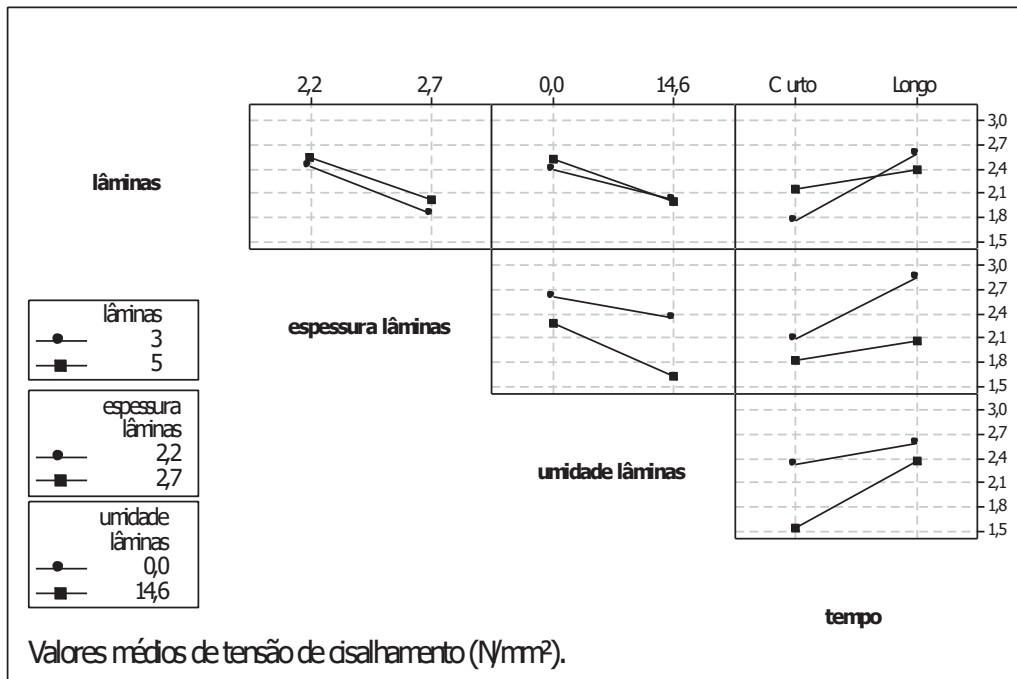
FONTE: O autor (2005).

- No Gráfico de Probabilidade Normal, a distribuição dos resíduos de análise está bem próxima da reta normal, não aparentando haver ruídos de processo;
- O Histograma é assimétrico apresentando múltiplos picos, não havendo a indicação de pontos dispersos fora da normal.
- O Gráfico de resíduos para valores ajustados indica dispersão aleatória em torno de zero; assim como no aquecimento, há uma grande variedade de testes.
- Como no aquecimento a 100°C, a ordem dos testes não apresentou qualquer padrão aparente, não indicando a ocorrência dos resíduos em função da ordem cronológica dos testes.

#### 4.6.3 Interação entre as Variáveis

O Gráfico da Figura 21 apresenta as interações entre variáveis nos resultados de resistência da linha de cola. A avaliação dos efeitos pode ser realizada através da inclinação das retas.

FIGURA 21 – Interação entre tensão de cisalhamento e variáveis de entrada



FONTE: O autor (2005).

Pela Figura 21, verifica-se que para qualquer uma das variáveis, seja qual for a composição do painel, o tempo de prensagem tem uma relação direta com a qualidade da colagem. O efeito dessa variável é mais significativo para os painéis de lâminas mais úmidas e delgadas, e que se utilizam de menos lâminas.

O número de lâminas apresenta um efeito menor sobre os resultados de tensão de cisalhamento, sendo que a única mudança de comportamento causada por esta variável é na interação com o tempo de prensagem.

Frente a variação de espessura e umidade das lâminas de madeira, o comportamento para painéis compostos de 3 ou 5 lâminas é semelhante e de valores de resistência ao esforço de cisalhamento bem próximos, dados os tempos de prensagem praticados.

A maior significância do tempo de prensagem para a condição de menos lâminas pode ter sido resultado dos baixos fatores de prensagem praticados.

Nos painéis de lâminas mais finas, o tempo de prensagem foi mais significativo, sendo que promoveu um distanciamento entre a qualidade da ligação adesiva formada dos painéis de lâminas mais finas em relação ao de lâminas mais espessas, indicando que em comparação esses painéis sofreram aquecimento de forma mais eficiente.

A umidade das lâminas de madeira que compõem o painel reduz significativamente a qualidade da liga adesiva, tendo maior efeito sobre os painéis de lâminas mais espessas, o que

concorda com o observado na Tabela 12, última linha, que tal condição sofreu maior prejuízo no aquecimento em geral.

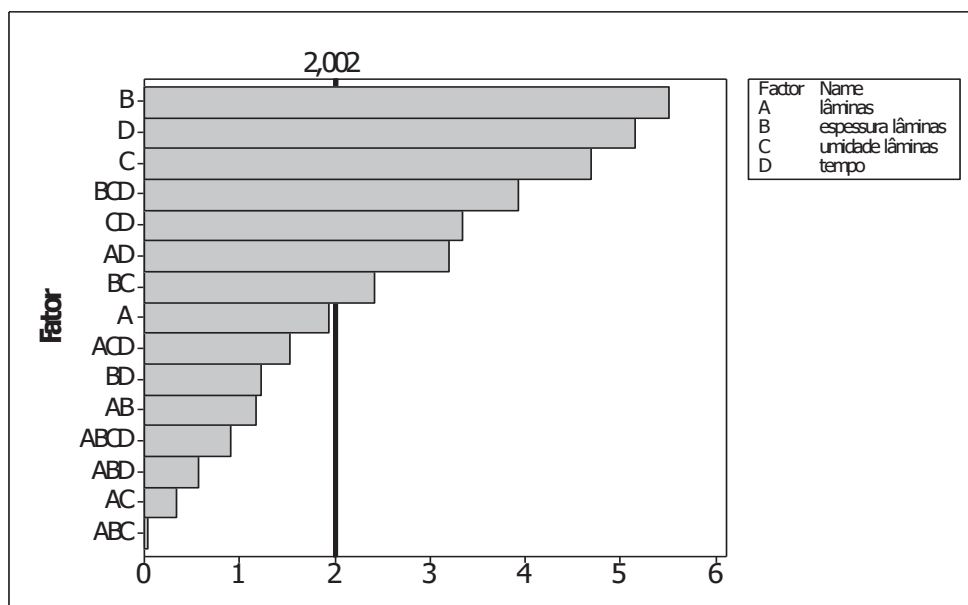
Esta análise já nos indica que um prejuízo na formação da linha de cola pela umidade pode ser atenuado, ou resolvido, com o aumento do tempo de cura. Em uma linha de produção esta é uma solução indesejada, pois diminui o fator produtivo.

Novamente ressalta-se a necessidade de se trabalhar com diferentes fatores de prensagem, nas diversas composições de painel, se fossem utilizados os fatores dos painéis finos, provavelmente os painéis mais espessos não teriam integridade suficiente para serem analisados; caso o inverso tivesse procedido, provavelmente não se notariam diferenças de qualidade de ligação adesiva nos painéis de 3 lâminas.

#### 4.6.4 Significância e Efeito das Variáveis

A Carta de Pareto ilustrada na Figura 22, revela para os resultados de tração a baixa significância da variável número de lâminas frente às demais variáveis de entrada.

FIGURA 22 – Efeitos das variáveis de entrada e suas interações para a tensão de cisalhamento



FONTE: O autor (2005).

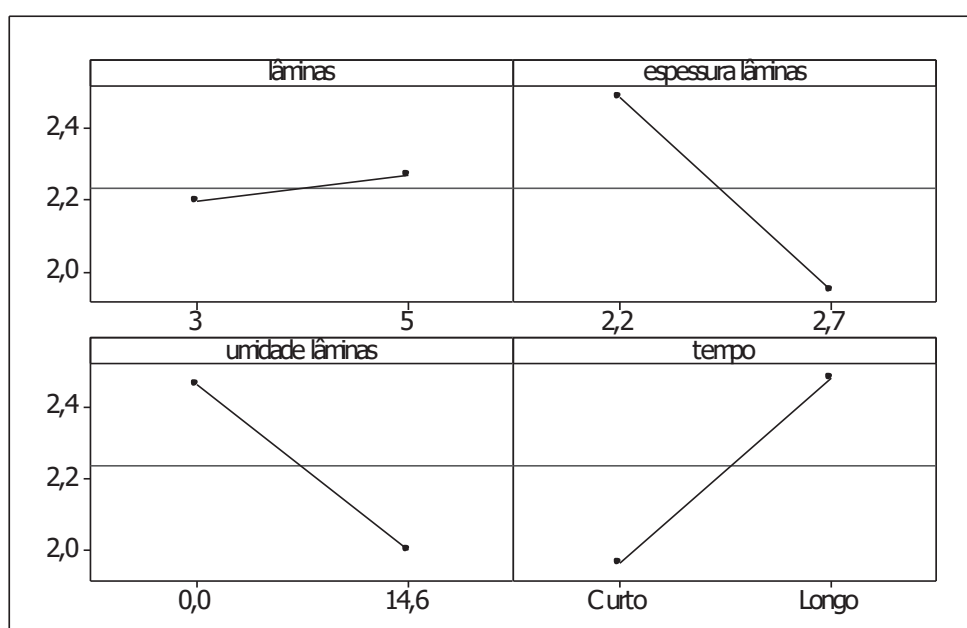
As relações entre a tensão de cisalhamento e as variáveis de entrada resulta no Gráfico dos principais efeitos, apresentado na Figura 23:

O Gráfico de Pareto da Figura 22 confirma o que foi observado no Gráfico de Interação da Figura 20, quanto a variável número de lâminas.

Outras variáveis de menor significância são as interações do número de lâminas com as demais variáveis.

Na ordem decrescente, as variáveis de entrada de maior significância são a espessura das lâminas, o tempo de prensagem e a umidade das lâminas antes da prensagem, seguidas pela interação entre estas três variáveis.

FIGURA 23 – Efeitos principais sobre a resistência da linha de cola



FONTE: O autor (2005).

No Gráfico da Figura 23, observa-se que em comparação, o tempo de prensagem, a umidade das lâminas e a espessura das lâminas obtiveram semelhante significância na qualidade da ligação adesiva. O número de lâminas tem efeito insignificante sobre a resistência da linha de cola.

A espessura das lâminas mostrou-se o fator mais significativo, porém tal efeito pode ser diminuído em relação às demais variáveis se o mesmo fator de prensagem for utilizado para todos os painéis. No entanto adotando-se que nas lâminas mais espessas a dificuldade de secagem é maior, explica-se que tal variável tenha grande influência na qualidade da ligação adesiva formada.

O número de lâminas mostrou-se insignificante frente às demais variáveis devido ao fato de que se o aquecimento for suficiente a resina alcançará sua cura, no caso deste delineamento o aquecimento foi garantido pelo tempo de prensagem.

A umidade teve influência determinante na qualidade da adesão indo de encontro a teoria de que, durante o endurecimento do adesivo há formação de bolhas e texturas que tornariam a ligação mais fraca. Tal efeito pode ser corrigido através do aumento do tempo de cura.

#### 4.6.5 Equacionamento

A partir dos dados da matriz experimental, a equação com os seguintes fatores mostrados na Tabela 16 foi desenvolvida, para estimar o valor da tensão de cisalhamento.

TABELA 14 – Equação síntese da análise DOE dos efeitos estimados para a tensão de cisalhamento

Fator	Coefficiente	P
Constante	6,48265	0
Lâminas (A)	-0,56425	0,057
Espessura (B)	-1,80575	0
Umidade (C)	0,153675	0
Tempo (D)	0,08115	0
A * B	0,26875	0,244
A * C	-9,93E-05	0,731
A * D	0,75085	0,002
B * C	-0,082757	0,019
B * D	0,17175	0,223
C * D	0,053846	0,001
A * B * C	0,0011815	0,971
A * B * D	-0,34675	0,577
A * C * D	-0,084298	0,132
B * C * D	0,009195	0
A * B * C * D	0,0293664	0,367
S = 0,488173 R <sup>2</sup> = 65,44% R <sup>2</sup> (adj) = 56,34%		

FONTE: O autor (2005).

Pode se constatar que a variável número de lâminas tem um valor P maior que o alfa selecionado (0,05), devendo ser desconsiderada desta regressão. Todos os demais fatores possuem o valor de P menor que 5%, onde pode-se concluir que são significativas.

Embora o valor de P da variável número de lâminas a descartasse, para estimar os coeficientes, todas variáveis simples devem ser consideradas, senão o fator significativo de interação entre o número de lâminas e o tempo de prensagem não poderia ser estimado.

Com esta equação, para o mesmo modelo de processo, a equação desenvolvida com os coeficientes apresentados nesta Tabela prediz o valor da tensão de cisalhamento que a linha de cola suportará:

$$\begin{aligned} \text{RLC} = & 6,483 - 0,564A - 1,806B + 0,154C + 0,0812D + 0,269AB - 0,0000993AC + 0,751AD - \\ & 0,0828BC + 0,172BD + 0,0538CD + 0,001185ABC - 0,347ABD - 0,0843ACD + 0,0092BCD + \\ & 0,0294ABCD \end{aligned}$$

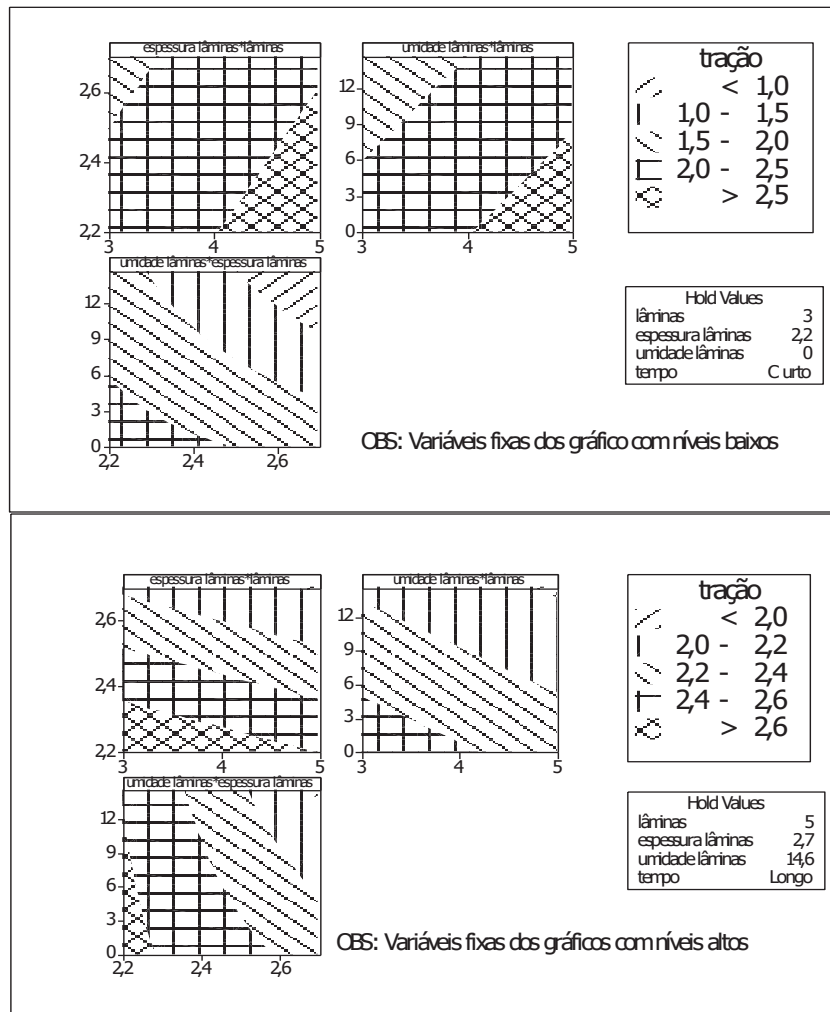
#### 4.6.6 Probabilidade

Para estimar graficamente o provável resultado da interação das variáveis de entrada na formação de uma ligação adesiva, para este modelo de processo, as seguintes Cartas de Contorno, ilustradas na Figura 24, podem ser utilizadas.

Pode-se verificar, nas cartas de contorno da Figura 24:

- Para os níveis baixos das variáveis não envolvidas nos Gráficos de contorno (Figura 24 A), os valores de tração têm uma tendência de aumento com maior número de lâminas, lâminas mais finas e secas.
- Para os níveis altos das variáveis não envolvidas nos Gráficos de contorno (Figura 24 B), o menor número de lâminas, com lâminas mais finas e secas apresenta vantagem na resistência da linha de cola.

FIGURA 24 – Cartas de Contorno para tração



Fonte: O Autor (2005)

## 4.6.7 Falhas na Madeira

Na análise da resistência da linha de cola por tensão de cisalhamento um outro fator deve ser considerado, que é o teor de falhas na madeira.

Quando o ensaio termina com ruptura da madeira indica que a resistência da linha de cola é maior que a da madeira.

Tal ocorrência é medida de forma quantitativa através de uma escala percentual, analisada pela área de madeira rompida pela área de cisalhamento total.

Porém tratando-se a madeira de um material bruto, não há um valor exato da resistência ao cisalhamento para qualificar a tração quando há falha de fibras.

## 4.6.7.1 Resultados

Na Tabela 17 estão apresentados os resultados de falha na fibra de madeira nos ensaios de tração.

TABELA 15 – Valores médios de falha na madeira na determinação da resistência a tensão de cisalhamento dos painéis

Tratamento	Nº de Lâminas	Espessura de Lâminas (mm)	Condição	Tempo	Quebra na Madeira (%)
1	3	2,2	Seca	Curto	87,0
2				Longo	80,0
3			Úmida	Curto	40,0
4				Longo	60,0
5		2,7	Seca	Curto	55,0
6				Longo	50,0
7			Úmida	Curto	6,7
8				Longo	50,0
9	5	2,2	Seca	Curto	44,0
10				Longo	68,0
11			Úmida	Curto	28,0
12				Longo	50,0
13		2,7	Seca	Curto	72,0
14				Longo	48,0
15			Úmida	Curto	4,0
16				Longo	52,0

FONTE: O autor (2005).

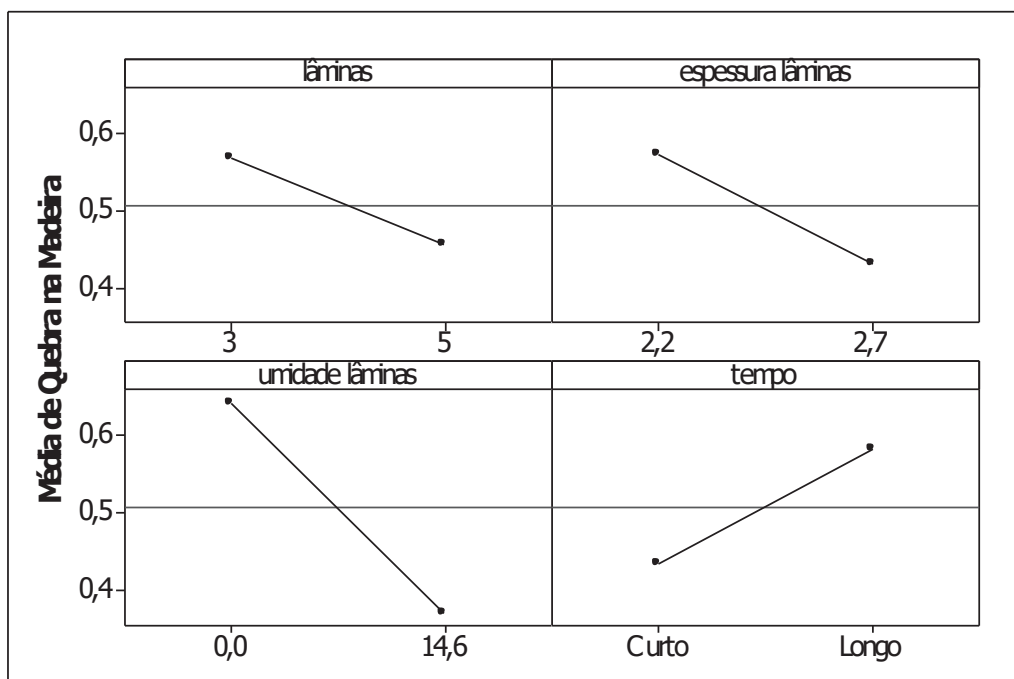
Pode-se constatar que há uma grande aleatoriedade de valores de porcentagem de quebra na madeira. Os menores valores ocorreram nos tratamentos com lâminas úmidas e de baixo fator de prensagem.

Considerando solubilidade, a resina com uma alcalinidade adequada terá uma facilidade maior para penetrar no substrato úmido. Tal fenômeno pode implicar no enfraquecimento da linha de cola (elo 1 da ligação – Figura 1).

Outra causa motriz é o próprio prejuízo da ligação adesiva por efeito de alta umidade. Além do curto tempo de cura proporcionado ao sistema.

O diagrama de efeito das variáveis de entrada na falha na madeira, apresentado na Figura 25 ilustra os fenômenos ocorridos.

FIGURA 25 – Efeito das variáveis de entrada na ocorrência de falha na madeira



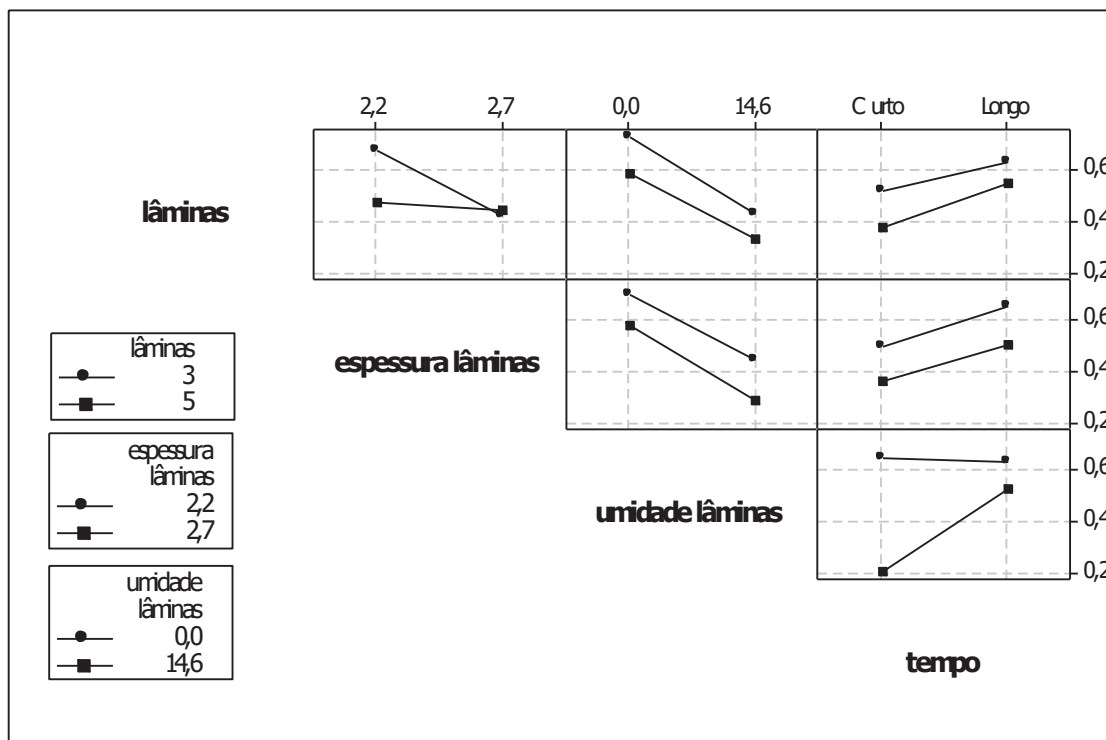
FONTE: O autor (2005).

De acordo com a Figura 25 nota-se, ainda, um leve acréscimo de resistência para o painel de lâminas mais finas e uma diferença ainda menor para painéis com menos lâminas, diferenças explicadas pela maior facilidade de aquecimento.

O efeito da umidade das lâminas e de um menor fator de prensagem acarretam em prejuízo à linha de cola, quebrando menos na madeira, acompanhando os efeitos observados para a resistência da linha de cola ao cisalhamento.

A Figura 26 apresenta o Diagrama de efeito das interações entre as variáveis de entrada e a ocorrência de falha na madeira.

FIGURA 26 – Efeito das interações entre as variáveis de entrada na ocorrência de falha na madeira



FONTE: O autor (2005).

Na Figura 26, o diagrama de efeito das interações entre as variáveis para a falha na madeira, mostra uma inversão na ocorrência de falhas no substrato em painéis com menos lâminas de maior espessura. Na interação do tempo de prensagem com a umidade das lâminas, a primeira variável causa grande diferença quando as lâminas que compõem o painel são mais úmidas.

## 4.7 UMEDECIMENTO E PENETRAÇÃO

### 4.7.1 Resultados

Os resultados estão apresentados na Tabela 18 para fins de comparação.

TABELA 16 – Efeito da assemblagem

Variáveis	Tratamentos			
	7	8	17	18
Número de Lâminas	3			
Espessura das Lâminas (mm)	2,7			
Condição	Úmida			
Tempo	Curto	Longo	Curto	Longo
Assemblagem	+	+	-	-
Tempo de Aquecimento (s)	94	89,8	106,8	172
Tensão de Cisalhamento (N/mm <sup>2</sup> )	0,29	2,13	1,21	2,04
Estouros	0	1	4	0
Falha na Madeira	6,7%	50,0%	0,0%	10,0%
Legenda: (+) Com assemblagem. (-) Sem assemblagem.				

FONTE: O autor (2005).

Os dois tratamentos sem assemblagem apresentaram tempos de aquecimento mais longos, o que pode ser motivado pelo efeito da falta de água na batida de cola.

O número de estouros foi maior quando os painéis não tiveram seu tempo de repouso antes de entrar na prensa, e com tempo curto de prensagem. A baixa penetração provavelmente não propiciou uma ancoragem mecânica no substrato.

A falha de ruptura na madeira foi significativamente menor sem a assemblagem.

Na análise estatística apenas o tempo mostrou-se significativo para a tensão de cisalhamento e para as falhas na madeira. A assemblagem mostrou-se significativa interagindo com o tempo para o aquecimento e os estouros.

## 5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

Para a formulação de resina fenólica apresentada, sem a adição de substâncias químicas que alterem sua performance, o tempo de cura foi aumentado em função do menor teor de sólidos. Com o aumento da temperatura, a diferença do tempo de gel, causada pela maior proporção de solvente, tende a diminuir.

O tempo de aquecimento a 100°C dos painéis durante a prensagem foram mais longos para as lâminas úmidas de madeira. Embora a condutibilidade térmica da madeira aumente com a umidade, o efeito observado pôde ser resultante da maior quantidade de material, visto que, para o comportamento da temperatura em geral, as variáveis de maior influência foram o número de lâminas e a espessura destas.

O processo de cura por prensagem a quente, foi mais estável para os painéis compostos por lâminas secas. Outra condição que se mostrou menos segura foi a prensagem de maior número de lâminas por painel; o fato de que nesta pesquisa estes painéis tiveram maiores fatores de prensagem, indica que a fabricação de painéis finos, tecnologicamente, o fator produtivo pode ser maior.

O tempo de prensagem e a umidade da madeira exercem forte influência na qualidade da colagem. As ligações adesivas de um modo geral, foram beneficiadas pelo tempo de prensagem e prejudicadas pela umidade. A colagem dos painéis de lâminas mais finas sofre menor prejuízo do que os painéis de lâminas mais grossas.

A ligação adesiva formada foi mais frágil que a madeira para painéis compostos por lâminas úmidas e com fatores de prensagem baixos, indicando defeitos e/ou falta de cura do adesivo.

O tempo de montagem, para painéis de lâminas úmidas, foi significativo para estabilidade da prensagem e as falhas na madeira, tendo efeito benéfico nestas propriedades. Para tempos maiores de prensagem, o efeito da montagem foi insignificante para a resistência na linha de cola, indicando que o movimento de endurecimento não foi afetado pela operação. O tempo de prensagem foi mais significativo que o tempo de montagem.

Alguns aspectos da adesão de madeira com adesivo termofixo, mais especificamente a resina fenólica, foram investigados e explicados neste trabalho; fenômenos da interação entre

variáveis de colagem também foi desvendada, fazendo com que operações desenvolvidas através do empirismo fossem melhor explicadas.

Entretanto alguns aspectos podem ser melhor pesquisados:

Em análises prévias e outros trabalhos desenvolvidos, foi observado que o comportamento do aquecimento a 100°C do painel na prensagem é diretamente relacionado com a umidade do painel, porém teores de umidade menores que os praticados com as amostras deste trabalho foram utilizados, recomendando que novos ensaios sejam realizados com teores de umidade intermediários.

Para avaliação da qualidade da ligação adesiva formada, comparar as condições estudadas utilizando para os diferentes painéis produzidos, os mesmos fatores de prensagem.

A investigação dos mesmos fenômenos com madeiras de maior densidade também pode levar a novas interpretações.

## 6. REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, C. E. C., LATORRACA, J. V. F. **Influência das características anatômicas da madeira na penetração e adesão de adesivos**. Floresta e Ambiente, Seropédica, v. 7, n.1, p.158 - 166, 2000.
- BODIG, J.; JAYNE, B. A. **Mechanics of Wood and Wood Composites**. New York, Nostrand Reinhold, 1982.
- BORDEN CHEMICAL, INC. **DOE – Design of Experiments: An Introduction**. Borden Chemical. 2003.
- BURGER, M. L., RICHTER, H. G. **Anatomia da Madeira**. São Paulo: Nobel. 1991.
- CAMM, A., QUILTER, K. **Discussion on the Effect of Moisture and Heat Transfer During Continuous MDF Pressing**. In: Proceedings of the 5th European Panel Products Symposium. Anais.... Nexfor Cowie Ltd. Scotland. 2005.
- CLOUTIER, A. **Oriented Stranboard (OSB): Raw Material, Manufacturing Process, Properties and Uses**. In: 1o Seminário Internacional sobre Produtos Sólidos de Madeira de Alta Tecnologia. Anais... Belo Horizonte- MG, p. 173-185, 1998.
- DANTAS, W. C. V.; OLIVEIRA M. P. **Evolução dos Adesivos Ecologicamente Corretos para o Setor Madeireiro**. In: II Seminário de Produtos Sólidos de Madeira de Eucalipto – SIF. Anais Belo Horizonte p. 96-104, 2003.
- DAVIS, C. R.; VIVIANI, G.; VALENZUELA, J.; **Resinas Urea Formaldehido Presentación Técnica**. Concepción, 1995. Geórgia Pacific Resins Inc.
- DEL MENEZZI, C. H. S. **Estabilização Dimensional por Meio de Tratamento Térmico e seus Efeitos Sobre as Propriedades de Painéis de Partículas Orientadas (OSB)**. 2004. 226 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais). Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.
- DUNKY, M. **Challenges Using Formaldehyde Based Adhesives**. In: Proceedings Cost E 34 – Innovation Conference in Wood Adhesives. Anals. Biel, Switzerland, p 115–126. 2004.
- EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). **EN 314-1: Plywood Bonding Quality Part 1: Test Methods**. Brussels. 1993.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). **EN 314-2. Plywood Bonding Quality Part 2: Requirements**. Brussels. 1993.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (CEN). **EN 636. Plywood-Specifications**. Brussels. 2003.

HANSEN, F. K., **The Measurement of Surface Energy of Polymer by Means of Contact Angles of Liquids on Solid Surfaces - A Short Overview of Frequently Used Methods**. Surface Energy of Polymers, University of Oslo – Department of Chemistry. P. 1-12, 2004.

HARPER, D., WOLCOTT, M., RIALS, T. **Chemical and Physical Interpretation of MDI Cure in Saturated Steam Environments**. In: 2nd European Panel Products Symposium. Anals.... p. 193-204. 1998.

HUNT, R. N.; ROSTHAUSER, J. W.; GUSTAVICH, W. S.; HAIDER, K. W. **Moisture-Curing Polymeric MDI Wood Binders**. Annual Meeting of the Forest Products Society, Bayer Corporation, Merida, 1998.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual de Preservação de Madeiras**. IPT/Dimad: São Paulo, 1986. Vol I.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Manual de Preservação de Madeiras**. IPT/Dimad: São Paulo, 1986. Vol II.

IWAKIRI, S.; CAPRARA, A. C.; FRANZONI, J. A.; GUI SANTES, F. P.; KAMBRECK, L. B. P.; RIGGATTO, P.; SAKS, D. C. O. **Estudo comparativo de aglomerados de alta densificação tratados com diferentes adesivos**. Curitiba, 2003 (Conclusão de Disciplina de Pós-Graduação). Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná. 2003.

IWAKIRI, S. **Painéis de Madeira**. Curitiba: FUPEF, 1998. 128p.

KEUTGEN, W. A. **Phenolic Resins Union Carbide Corporation Chemicals and Plastics Bound Brook**, New Jersey. Union Carbide, 1973.

KLOCK, U., MUÑIZ, G. I. B. **Química da Madeira**. 2ª ed. Curitiba: FUPEF/Série Didática n°2/98, 1998.

KOLLMANN, F. F. P.; KUENZI, E. W.; STAMM, A. J. **Principles of Wood Science and Technology II – Wood Based Materials**. Springer – Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1975.

LARIMER, D.; ABBOTT, A. L.; **Polymeric MDI for Use in Medium-Density Fiberboard and Particleboard Applications**, Bayer Corporation, resin and Blending Seminar of the Composite Panel Association, Charlotte, 1998.

LESSMANN, W. **Química das Resinas Fenólicas**. Curitiba, Borden Química. 2002.

MAHLBERG, R., PAAJANEN, L., NURMI, A., KIVISTÖ, A., KOSKELA, K., ROWELL, R. M. **Effect of Chemical Modification of Wood on the Mechanical and Adhesion Properties of Wood Fiber/Polypropylene Fiber and Polypropylene/Veneer Composites**. Holz als Roh – und Werkstoff, Berlin, v. 59 p. 319-326. 2001.

MALONEY, T. M. **Modern Particleboard & Dry-Process Fiberboard Manufacturing**. 2 ed. San Francisco, M. Freeman, 1999.

MARRA, A. A., **Technology of Wood Bonding**. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

MATOS, J. L. M. **Ciclo de Prensa em Chapas de Partículas Estruturais “Waferboards”**. Curitiba. 1988. 163 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1988.

MENDES, L. M. Pinus spp. **Na Produção de Painéis de Partículas Orientadas (OSB)**. Curitiba, 2001. 156f. Doutorado (Doutor em Ciências Florestais). Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

NIELSEN, D. **The Effect of Process Variables**, 1998. NIELSEN, D. Conti Press Process and Resin Choices, 2000.

PIZZI, A. **Wood Adhesives Chemistry and Technology**. New York, Marcel Dekker, Inc. 1983.

REFERÊNCIA. **Caminhos da Indústria**. Referência, Curitiba, Ano VI n. 40, 2004.

RIVER, B. H., VICK, C. B., GILLESPIE, R. H. **Wood as an Adherend**. New York, Marcel Dekker, Inc. 1991.

SAKS, D. C. O. **Características e Utilização de Adesivos para Madeira**. 46f. (Conclusão de Disciplina de Pós-Graduação). Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

SAKS, D. C. O. **Diferenças Estruturais e de Colagem entre OSB e Compensado**. Ponta Grossa, Masisa do Brasil, 2002.

SALDANHA, L. K. **Alternativas Tecnológicas para Produção de Chapas de Partículas Orientadas “OSB”**. 2004. 83f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

SCHIMDT, R. G. Aspects of Wood Adhesion: **Applications of  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR and Fracture Testing**. Blacksburg, 1998. 140f. Dissertation (Doctor in Philosophy in Wood Science and Forest Products). Virginia Polytechnic Institute and State University. 1998.

SCOVILLE, C. R. **Characterizing the Durability of PF and PMDI Adhesive Wood Composites Through Fracture Testing**. Blacksburg, 2001. 77f. Thesis (Master of Science). Virginia Polytechnic Institute and State University. 2001.

SELLERS Jr, T. **Plywood and Adhesive Technology**. New York: Marcel Dekker, Inc.1985.

SILVA, M. G. **Adesivos**. Curitiba: Dynea do Brasil,2002.

SOBRAL Fº, M. **Adesão e Adesivos para Madeira, I – Teorias de Adesão e a Natureza das Colagens com Madeira**. Laboratório de Pesquisas Florestais, Brasília, 1982.

SOUZA, R. R. **Fatores que Interferem no Fenômeno Dry-Out**. Curitiba: Borden Química, 2005.

TECO. **Formaldehyde Emissions from Wood-Based Panels**. Tech Tips, Vol. 2, n.6. Pitsburg, 2001.

THOEMEN, H., HUMPREY, H. **The Continuous Pressing Process for Wood Based Panels: An Analytical Simulation Model**. In: Proceedings of the First European Panel Products Symposium. Anals. Llandudno, Oct 257 p. 1997.

UNITED KINGDON CHEMICAL INDUSTRIES ASSOCIATION. **Safe Handling of Formaldehyde**. London: 1995.

USDA. Forest Service. Forest Products Laboratory. **Wood Handbook** n. 72: Wood as an Engineering Material. Madison: 1974.

WALLSTRÖM, L., LINDBERG, K. A. H. **Measurement of Cell Wall Penetration in Wood of Water-Based Chemichals Using SEM/EDS and STEM/EDS Technique**. Wood Science and Technology, Berlin, v.33, p. 111-122, 1999.