

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA
INSTITUTO BRASILEIRO DE DESENVOLVIMENTO FLORESTAL
DEPARTAMENTO DE ECONOMIA FLORESTAL
LABORATÓRIO DE PRODUTOS FLORESTAIS

DE - SÉRIE TÉCNICA Nº 5

ADESÃO E ADESIVOS PARA MADEIRA

I — TEORIAS DE ADESÃO E A NATUREZA DAS
COLAGENS COM MADEIRA

Ministro da Agricultura
Ângelo Amaury Stabile

Presidente do IBDF
Mauro Silva Reis

Diretor do DE
Joésio Deoclécio Pierin Siqueira

Coordenador do LPF
Floriano Pastore Junior

CORPO EDITORIAL

Mauro Silva Reis - Ph.D.
Carlos Marx R. Carneiro - Ph.D.
Antonio Paulo M. Galvão - Ph.D.
Manoel Sobral Filho - Ph.D.
Júlio de Castro Paixão - M.Sc
Cleuber Delano José Lisboa - M.Sc
Joésio Deoclécio P. Siqueira - M.Sc

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA
INSTITUTO BRASILEIRO DE DESENVOLVIMENTO FLORESTAL
DEPARTAMENTO DE ECONOMIA FLORESTAL
LABORATÓRIO DE PRODUTOS FLORESTAIS

ADESÃO E ADESIVOS PARA MADEIRA

Autor:

* M. Sobral Filho

* Químico, Msc, PhD

Brasília, 1982

CONTEÚDO

PÁGINA

AGRADECIMENTOS

INTRODUÇÃO.....	01
TEORIAS DA ADESÃO.....	02
A ADESÃO VISTA COMO FENÔMENO INTERFACIAL.....	04
LIGAÇÕES PRIMÁRIAS ENTRE A MADEIRA E ADESIVOS.....	11
CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DA MADEIRA QUE AFETAM A ADESÃO E COLAGEM.....	14
ABSTRACT.....	17
LITERATURA CITADA.....	19

contribuindo significativamente para diminuir os efeitos da anisotropia da madeira.

Praticamente todos os produtos madeireiros importantes, com exceção da madeira serrada, levam algum tipo de adesivo em seu processo de fabricação. Na verdade, a arte de promover juntas de madeira através do uso de adesivos é milenar. Provavelmente já no tempo dos faraós do Egito, adesivos como caseína e colas animais eram conhecidos (34). Entretanto, somente a partir do século atual foram feitos significativos progressos no campo da ciência da adesão e tecnologia dos adesivos.

O desenvolvimento de resinas sintéticas, deu novo impulso à indústria de chapas e painéis de madeira. A partir de 1930 a disponibilidade de resinas líquidas à base de uréia-formaldeído e fenol-formaldeído permitiu a fabricação de chapas de qualidade superior. Nos anos subsequentes, a indústria de compensado foi gradualmente abandonando o uso de colas animais e vegetais e hoje quase todas as plantas de compensado trabalham com resinas à base de uréia-formaldeído e/ou fenol-formaldeído. A indústria de aglomerado, a qual teve seu desenvolvimento inicial por volta de 1945, já nasceu utilizando resinas sintéticas, e atualmente quase toda a sua produção é à base de uréia-formaldeído, com exceção da pequena quantidade de chapas destinadas a uso exterior, onde a resina fenólica é exigida.

A crise do petróleo, desencadeada pelos seus sucessivos aumentos a partir de 1973, estimulou substancialmente a pesquisa de novos adesivos, pois os preços das resinas de uréia-formaldeído e fenol-formaldeído, ambas de origem petroquímica, tornaram-nas quase que proibitivas para a indústria de produtos florestais.

Na parte I deste artigo de revisão se discute as várias teorias da adesão e suas aplicações na colagem da madeira, e apresenta-se um breve sumário de importantes características da madeira que afetam sua colagem e a performance da linha de cola. Na sequência deste trabalho (parte II) se discutirá os adesivos atualmente em uso na indústria de produtos florestais e se abordará os novos desenvolvimentos nesta área.

TEORIAS DA ADESÃO

A adesão ou colagem pode ser entendida como um fenômeno que provê um mecanismo de transferência de tensões entre dois sólidos, através de processos moleculares.

Essencialmente, um adesivo necessita aderir (ligar-se) à superfície de um sólido, e possuir uma força de coesão adequada. O modo pelo qual um

adesivo adere à superfície de um sólido e as forças envolvidas no processo são objeto de várias teorias. As principais teorias de adesão podem ser classificadas de uma forma geral em:

1. TEORIA MECÂNICA: O mecanismo de adesão se daria através de um enganchamento ("interlocking") mecânico. A fluidez e penetração do adesivo em substratos porosos levaria, de acordo com esta teoria, à formação de ganchos fortemente presos ao substrato após a solidificação do adesivo. Esta teoria tem aplicação bastante restrita, sendo parcialmente válida apenas na colagem de materiais porosos como a madeira, o papel e produtos textéis.
2. TEORIA DA DIFUSÃO DE POLÍMEROS: de acordo com este enfoque, idealizado por Voyutskii (38), a adesão se daria através da difusão de segmentos de cadeias de polímeros. As forças de adesão podem ser visualizadas como as mesmas produzidas na adesão mecânica, só que agora a nível molecular. No entanto, as aplicações desta teoria também são limitadas. A mobilidade de longas cadeias de polímeros é bastante restrita, limitando severamente a interpenetração molecular proposta nesta teoria. A maior parte dos pesquisadores no campo da adesão acredita atualmente que a difusão molecular tem grande importância somente para a adesão entre duas partes do mesmo material ("autohesion").
3. TEORIA DE ADESÃO QUÍMICA: segundo esta teoria, a adesão se daria através de ligações primárias (iônicas, covalentes, coordenadas e metálicas) e/ou através das forças secundárias intermoleculares (forças de Kaeson, Debye e London). Acredita-se hoje que a adesão na interface, do ponto de vista molecular, deve-se, praticamente, à ação das forças secundárias, com exceção de casos específicos, como por exemplo a soldagem metal-metal, onde ocorre formação de ligações primárias. A

adesão ocasionada por forças secundárias intermoleculares é também conhecida por "Adesão Específica".

Independentemente das teorias envolvidas, sabe-se que o desenvolvimento de uma boa colagem depende substancialmente de três requisitos essenciais: (1) adequado umedecimento proporcionado pelo adesivo líquido, (2) solidificação do adesivo líquido, e (3) suficiente capacidade de modificação da forma por parte do adesivo já solidificado, afim de reduzir os efeitos das tensões elásticas que acompanham a formação da junta ou colagem (3,5,40). Estes requisitos essenciais são abordados por Marra (19) em termos de movimento e mobilidade do adesivo durante o processo de colagem. Segundo o esquema proposto por Marra (19), durante o processo de formação da colagem pode-se atribuir ao adesivo as seguintes funções de movimento e mobilidade:

- a - Fluidez: Refere-se ao escoamento da massa líquida do adesivo no plano da superfície do substrato.
- b - Transferência: Refere-se ao movimento pelo qual o adesivo transfere-se para as duas faces dos substratos a serem colados. O termo ganha maior significado nas colagens em que o adesivo é aplicado apenas em uma das superfícies.
- c - Penetração: Movimento do adesivo no sentido de penetrar a estrutura capilar e porosa do substrato.
- d - Umedecimento: Movimento do adesivo no sentido de recobrir a estrutura submicroscópica do substrato, adquirindo maior proximidade e contato a nível molecular.
- e - Solidificação: Movimentos envolvidos na mudança do estado físico, incluindo a migração ou evaporação do solvente, orientação molecular, polimerização e "Cross-linking".

A ADESÃO VISTA COMO FENÔMENO INTERFACIAL

No tratamento físico-químico dispensado por muitos autores à ciência da adesão, o umedecimento tem sido alvo de considerável atenção. Patton (27), por exemplo, desenvolve um conceito mais elástico e genérico do que seja umedecimento, englobando com este termo os conceitos de adesão, penetração e espalhamento. O significado de adesão neste enfoque difere do tradicional conceito de "resistência à separação oferecida por dois materiais colados". Collet (5) e também Sharp e Schonhorn (31) explicam que o conceito de

adesão, quando empregado como um sub-grupo de umedecimento, descreve as condições de umedecimento que se aplicam durante o contacto entre as faces do adesivo e substrato, restringindo-se portanto a um fenómeno interfacial. Ainda segundo esta ótica, 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. A figura 1 ilustra estes conceitos.

Considerando condições ideais de completo contacto líquido-sólido e uma superfície sólida completamente lisa (superfície aparente igual à superfície real, ou grau de rugosidade*, R, igual a 1), Patton (27) definiu matematicamente o trabalho de adesão, o trabalho de penetração e o trabalho de espalhamento. Para estas condições e quando a energia livre de superfície (tensão superficial) do sólido é maior do que a energia livre de superfície do líquido as seguintes equações se aplicam:

$$W_a = \gamma_s - \gamma_I + \gamma_L$$

$$W_p = \gamma_s - \gamma_I$$

$$W_s = \gamma_s - \gamma_I - \gamma_L$$

onde:

W_a = trabalho de adesão

W_p = trabalho de penetração

W_s = trabalho de espalhamento

γ_s = energia livre de superfície do sólido

γ_I = energia livre de superfície da interface líquido-sólido

γ_L = energia livre de superfície do líquido

Na sequência de sua análise, Patton (27) chega às seguintes conclusões: (1) a adesão é sempre espontânea (W_a é sempre positivo), (2) a penetração é sempre espontânea (W_p é sempre positivo), e (3) o espalhamento pode ser espontâneo ou não, dependendo do termo $\{R(\gamma_s - \gamma_I)\}$ ser maior ou menor que γ_L .

* O fator de rugosidade R ("Roughness Factor"), refere-se a quantas vezes a área real da superfície (A) é maior do que a área geométrica aparente (a), e é definido através da relação $R = \frac{A}{a}$, de acordo com a definição de Suchsland' (35), o qual encontrou valores de R para a madeira variando entre 1.15 e 1.85.

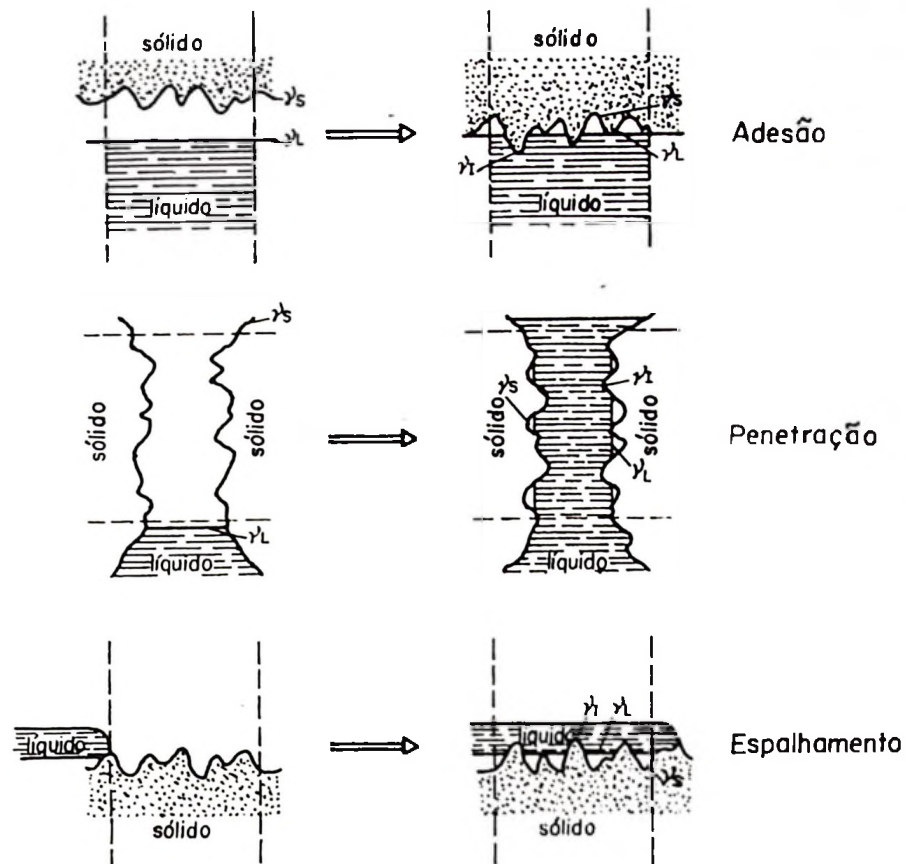


Figura 1 - Ilustração do fenômeno de umedecimento como um conceito global abrangendo a adesão, a penetração e o espalhamento. Fonte: Patton (27).

No final da sua revisão da ciência da adesão à luz dos conceitos de energia de superfície, Patton (27) afirma que a aplicação coletiva das três regras abaixo deve resultar em uma boa colagem:

REGRA 1: Propiciar condições que assegurem íntimo contato entre o adesivo líquido e a superfície sólida ao longo da interface (usar superfícies limpas, líquidos com adequada fluidez e aplicar pressão).

REGRA 2: Assegurar que líquidos de baixa energia livre de superfície (baixa tensão superficial) sejam usados com sólidos de maior energia livre de superfície (maior tensão superficial). Isto assegura a espontaneidade do processo de colagem.

REGRA 3: Usar superfícies ásperas. A maior parte das colagens atribuídas à adesão mecânica são na realidade devidas ao melhor espalhamento obtido em superfícies sólidas rugosas.

De acordo com as conclusões teóricas acima, quando ocorre comple

to umedecimento a adesão e a colagem são favorecidas por maior grau de rugosidade. A existência de rugosidades e poros, características marcantes da estrutura da madeira, definitivamente favorecem o umedecimento, e experimentos práticos (20,21,22) efetivamente demonstraram o aumento da resistência de colagens com madeira em função do aumento da rugosidade ("Roughness"). Entretanto, Collet (5) chama a atenção para o fato de que na prática não ocorre completo umedecimento, e, neste caso, asperezas e rugosidades na superfície do sólido podem causar uma degradação da colagem. Diversos estudos (6,11,14, 20, 22,30,40,42) demonstram que superfícies de maior aspereza e rugosidade tendem a apresentar pontos de concentração de tensões, obviamente levando a uma diminuição da resistência da colagem. Mais grave ainda, a rugosidade e aspereza das superfícies podem impedir que as mesmas atinjam a proximidade exigida pelo processo de adesão, levando assim a uma colagem inferior.

Os ângulos de contacto (θ) entre gotas de líquidos e superfícies sólidas tem sido usados para quantificar o umedecimento. No desenho da figura 2, nota-se claramente que o umedecimento torna-se menor à medida que o ângulo de contacto θ aumenta. Assim, o $\cos \theta$ é um parâmetro diretamente proporcional ao umedecimento, sendo por isto frequentemente usado para quantificar este fenômeno.

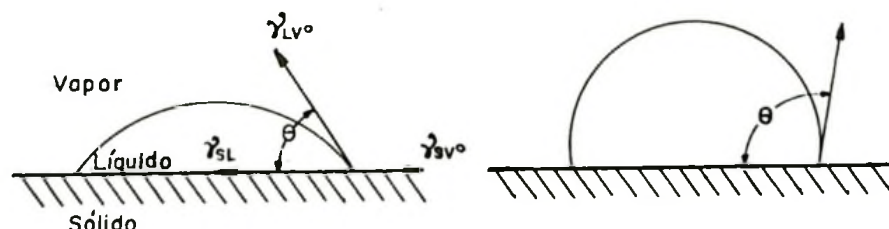


Figura 2 - O umedecimento de uma superfície sólida por líquidos ,
exemplificando um ângulo de contacto (θ) menor que 90°
(A) e maior que 90° (B)

O trabalho de adesão (W_a), que é uma medida do decréscimo de energia livre de superfície que ocorre quando se forma a interface adesivo-substrato, é dado pela equação de Dupré, já mencionada anteriormente na discussão do trabalho de Patton (27):

$$W_a = \gamma_s - \gamma_I + \gamma_L$$

A equação de Dupré é definida em termos de parâmetros (γ_s, γ_I) difíceis de quantificar. Para as condições em que ocorre parcial umedecimento Young já havia definido outra relação, a qual combinada com a equação de Dupré nos dá uma definição para o trabalho de adesão em parâmetros mensuráveis

$$\text{Equação de Young} \quad : \gamma_S - \gamma_I = \gamma_L \cos \theta$$

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

A equação de Young e a equação de Young-Dupré introduzem o $\cos \theta$ como parâmetro a ser quantificado experimentalmente. Wellons (39) chama a atenção para uma série de dificuldades encontradas na determinação do $\cos \theta$ em um sólido higroscópico como a madeira. A primeira delas diz respeito ao uso da água ou soluções aquosas como líquido umedecedor, pois a madeira absorve água, e as condições de umedecimento variam com o tempo, não se obtendo um estado de equilíbrio. Ainda segundo Wellons (39), o uso de água destilada ou soluções aquosas na determinação do ângulo de contacto leva a uma situação bem diferente do contacto ou umedecimento que ocorre quando o líquido é um polímero orgânico do tipo comumente usado para colar madeira. Além disso, a colagem da madeira muitas vezes envolve o uso de temperaturas acima de 100°C e não se dispõe de dados experimentais quantificando o umedecimento a estas temperaturas. A implicação maior aqui é que as determinações do ângulo de contacto entre alguns líquidos e a madeira, assim como também as determinações da energia livre de superfície da madeira, levam a quantidades relativas que não devem ser necessariamente tomadas como parâmetros e valores termodinâmicos definitivos.

A energia livre de superfície de um sólido (γ_s) é um parâmetro extremamente difícil de quantificar. Em uma tentativa de contornar este problema Zisman (40,41) observou os ângulos de contacto produzidos por uma série homóloga de líquidos de várias tensões superficiais (energia livre de superfície), e extrapolou os resultados de forma a obter a tensão superficial do líquido que produziria um ângulo de contacto igual a zero. Esta seria a mais alta tensão superficial de um líquido que ainda permitiria um completo umedecimento daquele sólido. Zisman (40,41,42) chamou este novo parâmetro de "tensão superficial crítica do sólido", γ_c . O significado prático deste parâmetro é que somente líquidos com tensão superficial menor do que o valor da tensão superficial crítica do sólido ($\gamma_L < \gamma_c$) se espalharão (Spread) de forma completa e espontânea neste sólido. A título de ilustração, a tabela 1 apresenta os valores da energia livre de superfície da madeira e de componentes da madeira, e a tabela 2 traz a energia livre de superfície de algumas formulações de adesivos comumente usados para colar a madeira.

Zisman (42) também chama a atenção para o fato de que, dependendo da série homóloga de líquidos usada para medir os ângulos de contacto, diversos valores de γ_c podem ser encontrados. Isto ocorre porque o gráfico do $\cos \theta$ versus γ_L e o resultante valor de γ_c além de ser um meio de detectar diferen

Tabela 1 - Tensão superficial (γ_s) da madeira e de componentes da madeira

	Tensão superficial (dina/cm)
Madeira	40,8 - 60
Celulose	35,5 - 52,5
Lignina	35,0 - 37,0
Xilanas (folhosas)	34,0 - 35,5
Xilanas (coníferas)	35,0
Galactoglulomananas	36,5
Arabinogalactanas	33

Fontes: Gray (9); Herczer (13); Luner e Sandell (18); Lee e Luner (17); Marian (21, 23); Stam (32).

Tabela 2 - Tensão superficial (γ_L) de alguns adesivos usados para colar madeira

Adesivo	Tensão superficial a 20° C (dina/cm)
Resina Fenólica (cura ácida)	78
Resina Uréia-Formaldeído	71
Resina Fenol/Resorcinol	48
Caseína	47
Cola animal	43
Polivinilacetato (látex)	38

Fontes: Gray (8, 10)

ças na natureza dos átomos ou grupos orgânicos mais superficiais, pode também retratar diferenças na cristalização, densidade, conformação molecular, e outras propriedades dos sólidos poliméricos. Kitazak e Hata (15), citados por Mittal (24), acham importante que para um determinado sólido se escolha o valor de γ_c que tenha sido determinado com uma série homóloga de líquidos compatível com o adesivo. Por exemplo, se o adesivo a ser usado no experimento ou teste é polar, então o valor de γ_c a ser escolhido seria aquele determinado usando-se uma série homóloga de líquidos polares.

Mittal (24), em seu extenso trabalho de revisão da adesão como fenômeno físico-químico interfacial, conclue que a adesão com resistência máxima é obtida quando a tensão superficial do substrato é aproximadamente igual à do adesivo ($\gamma_s \approx \gamma_L$). Quando esta igualdade se verifica, os valores da tensão superficial da interface adesivo-substrato (γ_I) estão próximos do mínimo. Ainda segundo Mittal (24), quando o adesivo é o mesmo, γ_I é o mais importante parâmetro termodinâmico a ser considerado na previsão da resistência da colagem, esta revelando-se maior para valores mínimos de γ_I . No entanto, se diferentes adesivos são usados, os mesmos valores de γ_I resultarão em colagens com diferentes resistências.

Em uma tentativa de dar um significado prático às relações entre os conceitos de energia livre de superfície (tensão superficial) e a formação de uma colagem adequada, Gray (11) resumizou alguns pontos que fornecem uma forte indicação da possibilidade de formação de ligação adesivo-substrato e adesão:

- a - Tensão superficial do adesivo menor do que a tensão superficial do substrato; ângulo de contacto igual a zero: adesão certa.
- b - Tensão superficial do adesivo maior do que a tensão superficial do substrato; ângulo de contacto $0^\circ < \theta < 90^\circ$: adesão possível, mas pode ser influenciada por condições topográficas de superfície e possivelmente requerer o uso de calor e pressão.
- c - Tensão superficial do adesivo maior que a tensão superficial do substrato; ângulo de contacto maior do que 90° : adesão improvável.

Mittal (24) encontrou na literatura casos em que mesmo quando a condição exigida para o umedecimento total e espontâneo ($\gamma_L < \gamma_s$) foi satisfeita, a resistência da colagem apresentou-se insignificante, e ele afirma que isto pode ser atribuído a uma relativamente alta energia livre da interface (γ_I) nos casos citados.

É claro que não se pode esquecer que o adequado umedecimento é condi

ção necessária para uma boa colagem, mas não é condição bastante para que ela ocorra. Além do adequado umedecimento, o adesivo deve ser capaz de solidificar-se com a formação do mínimo possível de espaços vazios, bôlhas e outros defeitos de superfície. Estes possíveis defeitos são pontos de concentração de tensões e invariavelmente levam à formação de ligações fracas e descolagens.

Além dos já discutidos conceitos relacionados à formação de ligação e adesão, existem os aspectos referentes à sua performance. Normalmente, deseja-se uma colagem que resista, pelo menos, às tensões que o substrato resistiria, ou seja, a ligação ou colagem tem que ser pelo menos tão forte quanto o material a ser colado, principalmente tratando-se de colagem de madeira. Além disso, a ligação tem que ser durável, devendo resistir a períodos relativamente longos de exposição à variações de temperatura, umidade, e outros agentes que podem causar a degradação de uma colagem ao longo do tempo.

LIGAÇÕES PRIMÁRIAS ENTRE A MADEIRA E ADESIVOS

De acôrdo com a teoria química da adesão, a ligação ou colagem resulta das atrações químicas e elétricas entre o adesivo e o substrato, quando se consegue suficiente proximidade entre suas estruturas atômicas e moleculares. Acredita-se que a ligação e adesão resultem principalmente da ação das forças secundárias as quais seriam de magnitude suficiente para gerar colagens com adequada resistência. A proximidade e o íntimo contacto adesivo-substrato' é de suma importância, visto que estas forças secundárias agem somente a curtas distâncias, podendo-se tomar como média distâncias da ordem de 3 a 5 unidades Angstrom ($1\text{A} = 1 \times 10^{-8} \text{ cm}$).

Apesar da crença geral na maior importância das ligações secundárias no processo de adesão, um razoável número de pesquisadores tem se dedicado nos últimos anos a tentativas de comprovar a ocorrência de ligações primárias entre a madeira e os adesivos usados para sua colagem e sua contribuição para o processo.

Troughton (36) e Troughton e Chow (37) através de estudos da cinética da hidrólise ácida de adesivos uréia-formaldeído (UF), fenol-formaldeído (FF) e melamina-formaldeído (MF), forneceram evidências da existência de ligações primárias entre estes adesivos e a madeira. Nestes experimentos, diferentes pa râmetros cinéticos foram obtidos para os adesivos isoladamente e para os sis temas adesivo-madeira, levando-os a concluir pela ocorrência de ligações covalentes entre a madeira e os adesivos citados. Troughton (36) propôs um modelo (figura 3) segundo o qual estas ligações realizaram-se por pontes de oximetile no formadas pela condensação do grupo metilol do adesivo com hidroxilas alifá ticas da celulose ou lignina. Adicional evidência da formação de ligações primárias entre compostos celulósicos e adesivos UF e MF foi obtida por Ramiah e

Troughton (29) através do uso de técnicas termo-gravimétricas.

A efetiva formação de ligações covalentes entre uma resina de fenol-formaldeído e substrato lignocelulósico foi demonstrada através do trabalho de Allan e Neogi (2). Usando moléculas marcadas com bromo e técnicas de ativação de neutrons, estes pesquisadores demonstraram a ocorrência de reações entre o adesivo e fibras lignificadas, as quais, de acordo com o modelo proposto, levam à formação de ligações covalentes entre o adesivo e as unidades Guaiacil da lignina (ver figura 4). Os resultados de Allan e Neogi indicam, entretanto, que a formação desta ligação covalente só muito infreqüentemente ocorre com a celulose, ao contrário da sua ocorrência com a lignina.

O'Brien e Hartman (26), trabalhando com uma resina de Epoxy e usando técnicas de espectroscopia, concluíram que há formação de ligação covalente entre grupos epoxi e hidroxilas de celulose. Similarmente, Deppe (7) sugere a ocorrência de ligação covalente entre os grupos - NHO das resinas de isocianato e hidroxilas da celulose (figura 5). Evidências conclusivas da ocorrência de reação química da lignina e carboidratos foram recentemente publicadas por Steiner e colaboradores (33).

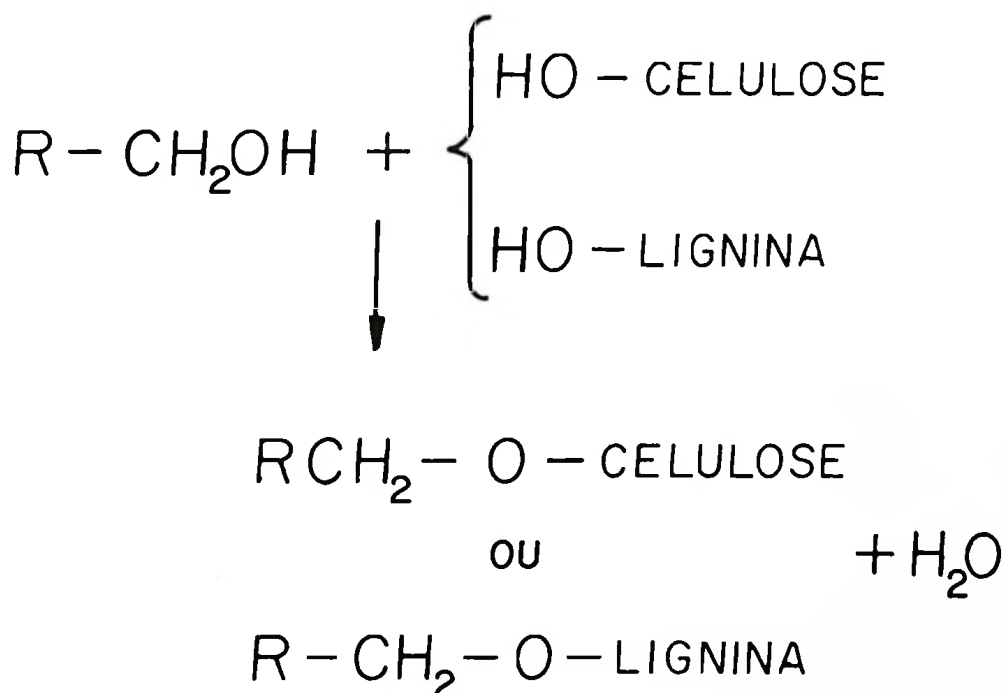


Figura 3 - Provável ligação covalente que ocorre entre adesivos contendo formaldeído e a celulose e lignina da madeira.

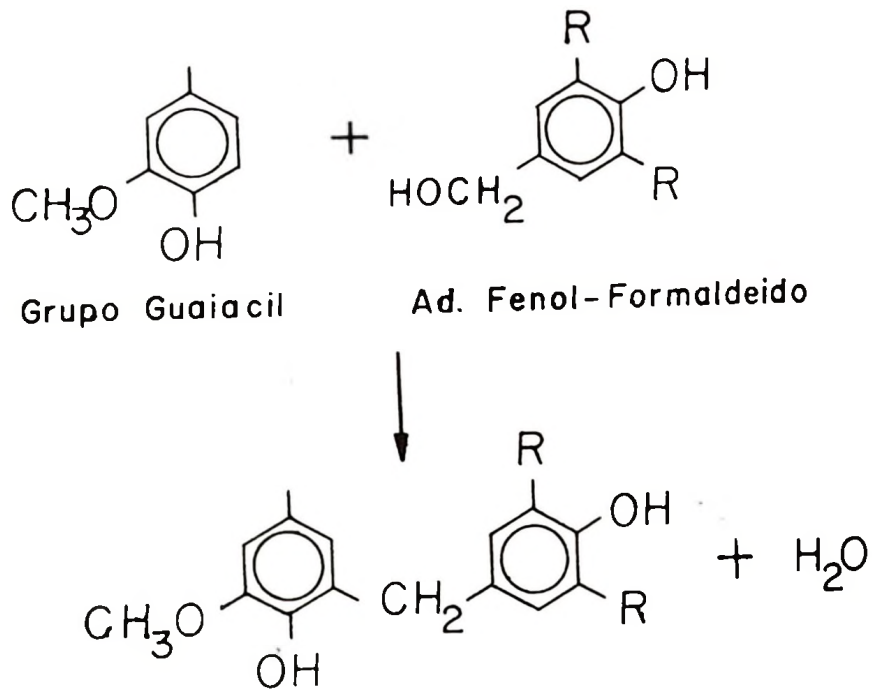


Figura 4 - Provável ligação covalente que ocorre entre grupos Guaia cil da lignina e adesivos de fenol-formaldeído (FF).

Fonte: Alan e Neogi (2)

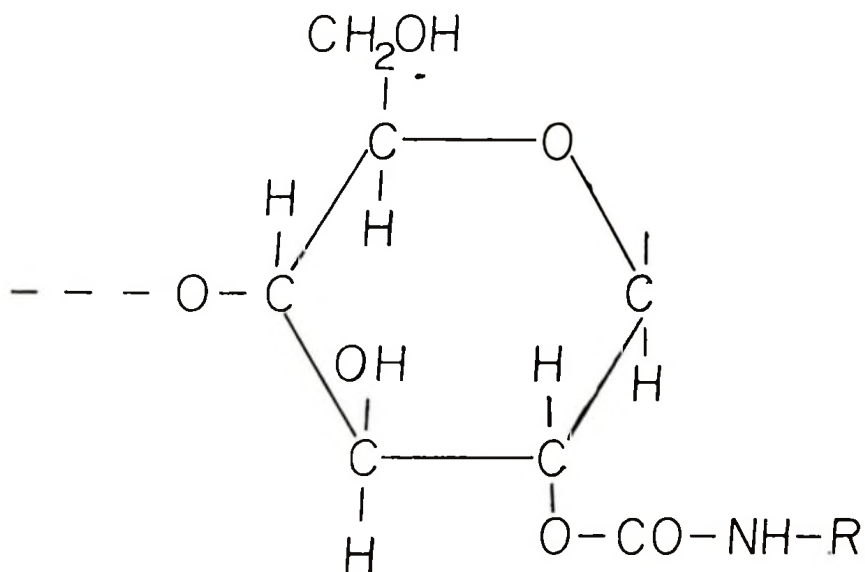


Figura 5 - Modelo proposto para a possível ligação entre grupos hidr $\acute{o}$ xila (OH) da celulose e partes da cadeia de isocia $\tilde{n}$ ato (RNC $\tilde{O}$)

Fonte: Deppe (7)

CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DA MADEIRA QUE AFETAM A ADESÃO E COLAGEM

A formação de uma colagem adequada e sua performance em serviço dependem de uma série de parâmetros relacionados às características físico-químicas do adesivo, características do substrato (material a ser colado), procedimentos usados na colagem, forma geométrica e tamanho das peças a serem coladas e finalmente, dependem também das condições a que as peças coladas estarão expostas quando em serviço.

Em contraste com a maioria dos fatores influenciando a colagem e sua performance, relativamente fáceis de controlar, os parâmetros relacionados às características da madeira, frequentemente, não são passíveis de qualquer modificação ou controle prático, devido à origem biológica deste material. Entretanto, o conhecimento destes fatores e a determinação de suas influências é valiosíssima, pois, mesmo se verificada a impossibilidade de modificá-los, pode-se efetuar ajustamentos no adesivo e no processo de colagem, afim de promover uma compatibilização com as características da madeira.

O nosso conhecimento do material "madeira" é ainda relativamente restrito, e o que se sabe da adesão e colagem da madeira ainda permanece parcialmente como uma arte, apesar da considerável soma de pesquisas devotadas a este campo nos últimos anos. Algumas das mais importantes características da madeira que afetam a adesão e colagem são revisadas de forma sucinta nos parágrafos seguintes.

Variabilidade

Não existem duas peças de madeira iguais. As variações (na estrutura anatômica, composição química, propriedades físicas e mecânicas, etc) de maior grandeza ocorrem entre espécies, sendo conhecimento comum que umas espécies são mais fáceis de colar do que outras. A natureza biológica da madeira causa adicionalmente amplas variações entre árvores de uma mesma espécie, e mesmo no material de uma mesma árvore. Esta variabilidade atinge uma série de propriedades (pêso específico, textura, permeabilidade, etc), que por sua vez são determinantes no processo de adesão e na performance da colagem.

Densidade

Existem fortes indicações de que colagens feitas em madeiras de densidade mais alta degradam-se mais rapidamente do que colagens efetuadas em madeiras de mais baixa densidade (25). Além disto, madeiras mais densas, normalmente possuem maior resistência mecânica, exigindo assim, linhas de colas que possam resistir à tensões superiores às exigidas para madeiras menos den

sas. A densidade da espécie madeireira está também diretamente relacionada com a sua porosidade e permeabilidade, influenciando assim o grau de rugosidade (devido à estrutura anatômica) e as funções de mobilidade, fatores determinantes na formação da ligação adesivo-substrato.

Anisotropia

Os planos de colagem (tangencial, radial e transversal) representam superfícies com diferentes estruturas anatômicas, composições químicas e, mesmo, superfícies físicas, implicando em diferentes interações com o adesivo, o que, obrigatoriamente, reflete-se na colagem e linha de cola.

Porosidade e permeabilidade

O tamanho, disposição e frequência de cavidades celulares e poros na estrutura da madeira afetam diretamente a penetração do adesivo. As interações da porosidade e permeabilidade com a migração do solvente também interferem na viscosidade da resina, afetando suas funções de mobilidade, o que, obviamente, acarreta mudanças na qualidade da colagem.

Extrativos

A presença de extrativos na madeira de algumas espécies frequentemente constitui-se em obstáculo ao desenvolvimento de uma boa colagem. Uma série de estudos recentes (4, 12, 28), indica que extrativos e outros contaminantes da superfície podem causar um decréscimo do umedecimento, levando a uma colagem de qualidade inferior. Os extrativos da madeira podem ainda interferir com a reação de polimerização do adesivo, e em alguns casos (1, 30) demonstrou-se que a prévia extração de resinas e outros extratos de algumas espécies contribui sensivelmente para facilitar sua colagem.

Alburno e cerne

Para a maioria das espécies, as funções de mobilidade do adesivo no alburno e no cerne diferem, principalmente devido à presença de extrativos e à menor porosidade e permeabilidade do cerne.

Lenho primaveril e lenho tardio

As diferenças na espessura da parede celular e na densidade do lenho primaveril e lenho tardio influem decisivamente na colagem. Klein (16) afirma que na madeira de países de climas temperados as células de lenho primaveril tem

uma área capilar cerca de 10 vezes maior que células de lenho tardio.

pH e capacidade tampão

A maior parte das madeiras apresenta um pH levemente ácido. As variações de pH e capacidade tampão afetam diretamente a cura e a solidificação do adesivo, uma vez que estes processos normalmente ocorrem somente em faixas relativamente estritas de pH.

Topografia da superfície

O grau de proximidade que duas peças de madeira podem atingir, o qual é em parte determinado pela topografia das superfícies, é fundamental para o processo de colagem. Asperezas e imperfeições na superfície da madeira são aspectos determinantes da fluidez, umedecimento, penetração e transferência do adesivo.

Conteúdo de umidade

Na colagem da madeira com os tradicionais adesivos sintéticos à base de uréia, melamina, fenol e resorcinol, é imprescindível que a madeira seja previamente secada até conteúdos de umidades normalmente variando entre 6% e 20%. Conteúdos de umidade mais altos geralmente implicam em linhas de cola menos resistentes, além de envolverem riscos de formação de bolhas e delaminação.

RESUMO

O estudo da colagem da madeira e de produtos madeireiros torna-se significativamente mais importante à medida que se acentua a tendência para uma global utilização dos recursos florestais. A colagem é uma ferramenta imprescindível para minimizar as limitações de tamanho das peças de madeira e a anisotropia deste material. Neste artigo, selecionados princípios teóricos da adesão foram revistos, enfatizando-se as suas aplicações à madeira. A revisão concentrou-se principalmente nos conceitos envolvidos no processo da adesão visto como um fenômeno interfacial, e também nos estudos que objetivavam comprovar a ocorrência e a importância das ligações primárias entre os adesivos e a madeira. Finalmente, uma breve discussão das características e propriedades da madeira que mais influenciam o processo da adesão e a performance da colagem foi incluída.

ABSTRACT

The actual tendency to greater utilization of our forest resources gives raise to an increasing dependency on wood gluing processes. The gluing of wood is an extremely valuable tool to lessen size and anisotropy limitations of wood. This article (part I) reviews selected principles of the adhesion science and their applications to wood. Most of the work reviewed approached the adhesion from the standpoint of surface and interfacial energetics. A section reviewing current work on the ocurrence and importance of primary bonds between wood and adhesives was also included. Finally, the characteristics and properties of wood that affect the adhesion process were briefly discussed.

LITERATURA CITADA

- 1 - Akaike, Y., Nakagami, T., e Yokota, T. 1974. The inhibitory effect of kapur wood extracts on the gelation time of the urea resin adhesive. Motuzai Gakkaishi 20 (5): 224-229.
- 2 - Allan, G. G. e Neogi, A. N. 1971. Fiber surface modification. Part VIII. The mechanism of adhesion of phenol-formaldehyde resins to cellulosic and lignocellulosic substrates. Jornal of Adhesion 3(1):13-18.
- 3 - Baier, R. E., Shafrin, E. G. e Zisman, W. A. 1968. Adhesion: Mechanisms that assist or impede it. Science 162 (3860): 1360-1368.
- 4 - Chen, Chia Ming. 1970. Effect of extractive removal on adhesion and wettability of some tropical woods. Forest Products Journal 20(1):38-40.
- 5 - Collet, B. M. 1972. A review of surface and interfacial adhesion in wood science and related fields. Wood Science and Technology (6): 1-42.
- 6 - De Bruyne, N. A. 1956. The extent of contact between glue and adherend. Aero Res. Tech. Notes, Boletim nº 168, Duxford, Cambridge, 1956.
- 7 - Deppe, H. J. 1969. Developments in the production of multi-layer foamed wood particleboard. Forest Products Journal 19(7): 27-33.
- 8 - Gray, V. R. 1961. The wetting, adhesion and penetration of surface coating on wood. Journal of the Oil Chemist's Association 44(1961):756.
- 9 - Gray, V. R. 1962. The wettability of wood. Forest Products Journal 12(9): 452-461.
- 10 - Gray, V. R. 1963. Understanding adhesives. New Scientist 19(1963):143.
- 11 - Gray, V. R. 1965. Surface aspects of wetting and adhesion. Chemistry and Industry (23):969-978.
- 12 - Gray, V. R. 1967. The effect of wood extratives on gluing properties of hardwood. Em: "Sowewier" (Indian Plywood Industries Research Association, pag. 44-47.
- 13 - Herczeg, A. 1965. Wettability of wood. Forest Products Journal 15(11):499-505.
- 14 - Janson, S. R. 1957. Influence of wood surface quality on glue bond strenth Derevoobrabaty Vayushchaya Prom. 66(6):11.

- 15 - Kitazaki, Y. e Hata, T. 1972. (?). Journal of Adhesion, 4, 123.
- 16 - Klein, J. A. 1975. Chemical aspects of gluing plywood with phenolic resins. Trabalho apresentado no 29º Congresso da Sociedade de Pesquisa de Produtos Florestais dos Estados Unidos, realizado em Portland, Oregon. 7 pags.
- 17 - Lee, S. B. e Luner, P. 1972. The wetting and interfacial properties of lignin. Tappi 55(1):116-121.
- 18 - Luner, P. e Sandell, M. 1969. The wetting of cellulose and wood hemicellulose. Journal of Polymer Science, parte C, 28:115-142.
- 19 - Marra, Allan A. 1975. Adhesive properties. Em Treatise on Analytical Chemistry: Theory, practice and applications. Parte III - Analytical Chemistry in Industry. Volume 4 - General Physical Testing Methods, capítulo 40. I. M. Kolthoff e P. J. Elving. Editado em cooperação com F. H. Stross.
- 20 - Marian, J. E., Stumbo, D. A. e Maxey, C. W. 1958. Surface texture of wood as related to glue joint strength. Forest Products Journal 8(5):345-353.
- 21 - Marian, J. E. 1962. Surface texture in relation to adhesive bonding. Em "Symposium on properties of surfaces". ASTM material science Series - 4, Special Technical Publication nº 340. ASTM, Philadelphia.
- 22 - Marian, J. E. e Stumbo, D. A. 1962. Adhesion in wood. Parte I: Physical factors. Holzforschung 16(5): 134-148.
- 23 - _____ 1962. Adhesion in wood. Parte II: Physical-chemical surface and the thermodynamic approach to adhesion. Holzforschung 16(6): 168-180.
- 24 - Mittal, K. L. 1977. Surface chemical criteria for maximum adhesion and their verification against the experimentally measured adhesive strength values. Adhesion Science and Technology. Volume 9A. Pag. 129-168.
- 25 - Northcote, P. L. 1964. Specific gravity influences wood bond durability. Canada Department of Forestry. Forest Products Research Branch. Contribution Paper nº P-59.
- 26 - O'Brien, R. N. e Hartman, K. 1971. Air infrared spectroscopy study of the epoxy-cellulose interface. Journal of Polymer Science, Parte C,

34:293-301.

- 27 - Patton, T. C. 1970. A simplified review of adhesion theory based on surface energetics. Tappi 53(3):421-429.
- 28 - Plomley, K. F., Hillis, W. E. e Hirst, K. 1973. The influence of wood extractives on the glue-wood bond. I - The effect of kind and amount of commercial tannin and crude wood extracts on phenolic bonding. Holzforschung 30 (1):14-19.
- 29 - Ramiah, M. V. e Troughton, G. E. 1970. Thermal studies on formaldehyde glue mixtures. Wood Science 3(2):120-125.
- 30 - Hoffaël, E. e Raueh, W. 1974. Extractives of oak and their influence on the gluing with alkaline phenolic-formaldehyde resins. Holz als roh - und werkstoff 32 (5): 182-187.
- 31 - Sharpe, L. H. e Schonhorn, H. 1969. Surface energetics, adhesion and adhesive joints. Em: "Contact angle, wettability and adhesion". Advances in Chemistry Series 43. Amer. Chem. Soc., Washington, DC , pag. 189-201.
- 32 - Stamm, A. J. 1967. Surface characterisitics of wood and celulose. Em: " Surfaces and coatings related to paper and wood". Editado por R. H . Marchessault e C. Skaar. Syracuse University Press, N.Y., pag. 387-413.
- 33 - Steiner, P. R., Chow, S. e Vadja, S. 1980. Interactions of polyisocyanate adhesive with wood. Forest Products Journal 30(7): 21-27.
- 34 - Stumbo, D. A. 1965, Historical Table. Em: "Howink, R. e Salomon, G.; Adhesion and adhesives. Volume I: Adhesives, pag. 534-536. Elsevier Publications Comp. Amsterdam, London, New York.
- 35 - Suchsland, K. 1957. Einfluss der oberflächenrauigkeit auf die festikeit einer leimverbindung am beispiel der holzverleimung. Holz Als Roh und Werkstoff.
- 36 - Troughton, G. E. e Chow, S. 1968. Evidence for covalent bonding between ' melamine formaldehyde glue and wood. Parte I: Bond degradation. Journal of the Institute of Wood Science 21: 29-34
- 37 - Troughton, G. E. 1969. Accelerated aging of glue-wood bonds. Wood Science 1(3): 172-176.

- 38 - Voyutskii, S. S. 1963. Autohesion and adhesion of high polymers. Inter
science/Willey. New York, N.Y.
- 39 - Wellons, J. D. 1977. Adhesion to woody substrates. Oregon State University.
Forest Research Laboratory Paper 1115.
- 40 - Zisman, W. A. 1963. Influence of constitution on adhesion. Ind. and Eng.
Chem. 55(10):19-38.
- 41 - Zisman, W. A. 1964. Relation of equilibrium contact to liquid and solid
constitution. Em: "Contact angle, wettability and adhesion; Advan
ces in Chemistry Series n° 43. Amer. Chem. Soc, Washington, DC.
- 42 - Zisman, W. A. 1972. Surface energetics of wetting, spreading and adhesion.
Journal of Paint Technology 44(564): 42-57.