

THAÍS PEREIRA FREITAS

COLAGEM E SOLDAGEM DE MADEIRA TERMORRETIFICADA DE *Fraxinus excelsior*

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

P436c
2019 Freitas, Thaís Pereira, 2019-
Colagem e soldagem de madeira termorretificada de
Fraxinus excelsior / Thaís Pereira Freitas. – Viçosa, MG, 2019.
xiii, 105 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 88-101.

1. Madeira - Tratamento térmico. 2. Madeira - Qualidade.
3. Juntas adesivas. 4. Juntas soldadas. I. Universidade Federal
de Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal. Programa de
Pós-Graduação em Ciência Florestal. II. Título.

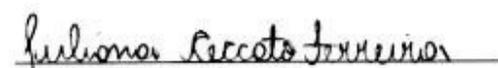
CDO adapt. CDD 634.984444

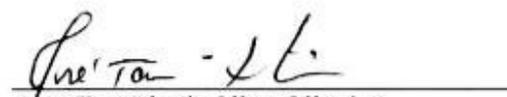
THAÍS PEREIRA FREITAS

COLAGEM E SOLDAGEM DE MADEIRA TERMORRETIFICADA DE
Fraxinus excelsior

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 22 de fevereiro de 2019.


Juliana Ceccato Ferreira


José Tarcísio da Silva Oliveira


Angélica de Cassia Oliveira Carneiro
(Coorientadora)


Benedito Rocha Vital


Ana Márcia M. Ladeira Carvalho
(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força, coragem e sabedoria concedidos a mim, para chegar a este momento e concluir a tese.

Aos meus pais, Antônio e Vilma, por todo ensinamento, amor, auxílio e apoio às minhas tomadas de decisões.

Aos meus irmãos Alisson e Eduardo e demais familiares, pela união e carinho de sempre.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pelo ensino gratuito e de qualidade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado no Brasil e de doutorado sanduíche, realizado na *Université de Lorraine*, na França.

À minha orientadora Ana Márcia M. L. Carvalho, por todo ensinamento, disposição e apoio na realização do projeto.

À minha coorientadora, Angélica de Cássia Oliveira Carneiro que não mediu esforços para me auxiliar, pelos questionamentos e desafios impostos que me fizeram crescer muito pessoal e profissionalmente.

Aos demais professores da área de Tecnologia da Madeira, que me auxiliaram no desenvolvimento da pesquisa.

Ao professor Antonio Pizzi, meu orientador durante o Doutorado Sanduíche, na França, por me receber e disponibilizar todos os equipamentos e materiais necessários para o experimento, e à sua equipe de pesquisadores, em especial à Amirou Siham, que me acompanhou durante todo o período que estive lá.

Aos colegas de trabalho do Laboratoire d'Etude et de Recherche sur le Matériau Bois (LERMAB), na França, pelos momentos de descontração, apoio e companheirismo durante este período que estive longe da família e amigos.

Aos funcionários do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM) e do Laboratório de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira (LPM), que me auxiliaram, sempre com muita disposição, na realização dos trabalhos, em especial à Edna, Éder Cabral, Fernanda, Lawrence, Osvaldo, Francisco Ricardo Bizerra, Bráulio Oliveira, Leila Lopes e Sálvio Rodrigues (Moiado).

A todos os amigos que formei na família LAPEM/LPM, pelos ensinamentos, sugestões, disponibilidade para ajudar e por fazer destes laboratórios um ótimo ambiente de trabalho. Graças a vocês meus dias foram repletos de animação, alegria e, nos momentos difíceis, eram vocês que me davam forças para seguir em frente e não desistir.

Aos membros da banca, que aceitaram ao convite de compor a banca.

Ao LAPEM/LPM, por toda estrutura e equipamentos disponíveis de qualidade para a realização dos experimentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal e aos secretários Alexandre Amorim e Dilson Garcia, que sempre foram muito solícitos e prontos para ajudar.

A todos, meu sincero agradecimento!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivo Geral.....	3
1.1.2 Objetivos específicos.....	3
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
2.1 Tratamento térmico da madeira.....	4
2.1.1 Modificações químicas da madeira termorretificada	6
2.1.2 Modificações físicas da madeira termorretificada	11
2.1.3 Modificações anatômicas da madeira termorretificada.....	13
2.2 <i>Fraxinus excelsior</i>	14
2.3 Colagem da madeira	15
2.3.1 Teorias e mecanismos de adesão	16
2.3.2 Interação madeira-adesivo	18
2.3.3 Adesivos	20
2.3.4 Colagem da madeira termorretificada	25
2.4 Soldagem da madeira por fricção linear	27
2.4.1 Tecnologia de soldagem	27
2.4.3 Modificações estruturais, químicas e físicas na linha de solda.....	31
2.4.4 Limitações	33
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	37
3.1 Material de estudo	37

3.2	Caracterização da madeira	37
3.2.1	pH e capacidade tampão da madeira	37
3.2.2	Caracterização física, anatômica e química da madeira	38
3.2.3	Espectroscopia de Infravermelho da madeira	39
3.2.4	Análise termogravimétrica	39
3.3	Colagem da madeira	40
3.3.1	Síntese dos adesivos	40
3.3.2	Propriedade dos adesivos	41
3.3.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	41
3.3.4	Análise Termomecânica dos adesivos	42
3.3.5	Determinação do ângulo de contato	42
3.3.6	Colagem e resistência ao cisalhamento da linha de cola	43
3.3.7	Estudo da interface madeira-adesivo	44
3.4	Soldagem da madeira por fricção linear	44
3.4.1	Resistência ao cisalhamento na linha de solda	46
3.5	Delineamento experimental	47
3.5.1	Caracterização da madeira	47
3.5.2	Colagem da madeira	47
3.5.3	Soldagem da madeira	47
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	Caracterização da madeira	49
4.1.1	pH e capacidade tampão da madeira	49
4.1.2	Caracterização física da madeira	50
4.1.3	Caracterização anatômica da madeira	52
4.1.4	Caracterização química da madeira	55
4.1.5	Espectroscopia de Infravermelho da madeira	57
4.1.6	Análise termogravimétrica da madeira	61

4.2 Colagem da madeira	64
4.2.1 Propriedade dos adesivos	64
4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	65
4.2.3 Análise Termomecânica dos adesivos.....	67
4.2.4 Ângulo de contato	69
4.2.5 Interface madeira-adesivo.....	72
4.3 Propriedades das juntas de lâminas coladas.....	75
4.4 Soldagem da madeira por fricção linear	79
4.4.1 Efeito da pressão de soldagem, pressão de resfriamento e tempo de soldagem na resistência ao cisalhamento na linha de solda	82
4.5 Comparação entre as técnicas de colagem e soldagem da madeira.....	84
5. CONCLUSÕES	86
6. REFERÊNCIAS	88
APÊNDICES	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mudanças químicas ocorridas nos principais componentes da madeira devido ao tratamento térmico. Fonte: Adaptado de Esteves e Pereira (2009).	6
Figura 2. Ilustração da absorção de moléculas de água pela parede celular (HOMAN et al., 2000).	11
Figura 3. Ilustração das modificações químicas na parede celular da madeira termorretificada (HOMAN et al., 2000).	12
Figura 4. Estrutura química do resorcinol. Fonte: Medeiros (2014).	21
Figura 5. Estrutura química dos adesivos do tipo novalaca (PIZZI, 1983).....	22
Figura 6. Estrutura química da melamina. Fonte: (Marra, 1992).	24
Figura 7. Ilustração das diferentes tecnologias de soldagem por fricção. Fonte: Adaptado Rhême (2014).	28
Figura 8. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (A) da rede de células entrelaçadas, embebida em matriz de material fundido, principalmente lignina e (B) de células deslocadas da estrutura principal da madeira e empurradas para fora da junta como excesso de fibra. Fonte: Gfeller et al. (2004).....	32
Figura 9. Material fibroso expelido na interface da linha de solda da madeira durante o processo de soldagem.	34
Figura 10. Temperatura e resistência ao cisalhamento em função do tempo de soldagem para frequência de vibração de 100 Hz e amplitude de deslocamento de 3 mm durante a soldagem. Fonte: Adaptado Gfeller et al. (2003).	34
Figura 11. Comparação da taxa de aumento da temperatura durante a soldagem por fricção linear utilizando frequências de 100 e 150 Hz. Fonte: Adaptado de Omrani et al. (2009).	36
Figura 12. Medição do ângulo de contato do adesivo com a superfície da madeira.	43
Figura 13. Máquina de soldagem de vibração LVW 2361 (Mecasonic, Annemasse, França).	45
Figura 14. Corpo de prova da madeira <i>in natura</i> para ensaio de resistência ao cisalhamento na linha de soldagem.	47
Figura 15. Fotomicrografias das seções transversal (A), tangencial (B), e radial (C) da madeira de freixo <i>in natura</i> , e das seções transversal (D) tangencial (E), e radial (F) da madeira de freixo termorretificada.....	53
Figura 16. Espectro no infravermelho da madeira de freixo, <i>in natura</i> e termorretificada. ...	59

Figura 17. Curvas TG/DTG da madeira de freixo, <i>in natura</i> e termorretificada.	61
Figura 18. Espectro de absorção do adesivo resorcinol-fenol-formaldeído.....	66
Figura 19. Espectro de absorção do adesivo melamina-ureia-formaldeído.	67
Figura 20. Variação do Módulo de Elasticidade (MOE) em função da temperatura e tempo para os adesivos resorcinol-fenol-formaldeído (RFF) e melamina-uréia-formaldeído (MUF).	68
Figura 21. Valores médios de ângulo de contato (°) dos adesivos RFF (resorcinol-fenol-formaldeído) e MUF (melamina-ureia-formaldeído) e da água em função dos tratamentos...	70
Figura 22. Espessura da linha de cola (μm) das juntas coladas de madeira em função dos tratamentos.	72
Figura 23. Espessuras da linha de cola dos adesivos obtidas por fotomicrografias. A: <i>in natura</i> – RFF (resorcinol-fenol-formaldeído); B: <i>in natura</i> – MUF (melamina-ureia-formaldeído), C: termorretificada – RFF; D: termorretificada – MUF.	73
Figura 24. Fotomicrografia da linha de cola da madeira de freixo <i>in natura</i> , com adesivo ...	74
Figura 25. Valores médios de resistência ao cisalhamento (kgf/cm^2) para a madeira de freixo (testemunha e termorretificada), nas condições seca e úmida.	75
Figura 26. Valores médios de falha na madeira (%) para a madeira de freixo (<i>in natura</i> e termorretificada), nas condições seca e úmida.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros utilizados para soldagem da madeira de Freixo, <i>in natura</i> e termorretificada.....	45
Tabela 2. Valores médios de pH e capacidade tampão para a madeira de freixo, <i>in natura</i> e termorretificada.....	49
Tabela 3. Valores médios de densidade básica e umidade de equilíbrio higroscópico para a madeira de freixo, <i>in natura</i> e termorretificadas	50
Tabela 4. Valores médios de retratibilidade da madeira de freixo, <i>in natura</i> e termorretificada	51
Tabela 5. Valores médios de diâmetro (μm) e frequência (mm^2) dos vasos, para o lenho inicial e tardio da madeira de freixo, <i>in natura</i> e termorretificada	53
Tabela 6. Valores médios de comprimento, largura, diâmetro do lume e espessura da parede (μm) das fibras da madeira de freixo, <i>in natura</i> e termorretificada.....	54
Tabela 7. Valores médios dos teores de extrativos, lignina total e holoceluloses, para a madeira de freixo, <i>in natura</i> e termorretificada	55
Tabela 8. Atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho para a madeira de freixo	57
Tabela 9. Perda de massa (%), da madeira <i>in natura</i> e termorretificada em função das faixas de temperatura.....	62
Tabela 10. Valores médios das propriedades dos adesivos.....	64
Tabela 11. Valores médios de resistência ao cisalhamento na linha de solda para a madeira de freixo, <i>in natura</i> e termorretificada, utilizando diferentes ciclos de soldagem	80
Tabela 12. Agrupamento estabelecido pelo método de Tocher para os tratamentos 4 a 11 e valores médios de resistência ao cisalhamento dentro de cada grupo	82
Tabela 13. Agrupamento estabelecido pelo método de Tocher para os tratamentos 1, 2, 3, 5, 6 e 7 e valores médios de resistência ao cisalhamento dentro de cada grupo	83
Tabela 14. Valores médios de resistência ao cisalhamento (kgf.cm^{-2}) de juntas de madeira de Freixo <i>in natura</i> e termorretificada colada com adesivo resorcinol-fenol-formaldeído (RFF) e soldadas pelo método de fricção linear	84

RESUMO

FREITAS, Thaís Pereira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Colagem e soldagem de madeira termorretificada de *Fraxinus excelsior***. Orientadora: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Coorientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

Termorretificação consiste no aquecimento da madeira, a temperaturas entre 160 e 260°C, resultando na degradação parcial de seus constituintes químicos, e alterações na sua estrutura devido à ação do calor. Esta tecnologia visa melhorar algumas propriedades da madeira, tais como estabilidade dimensional e resistência à biodeterioração, obtendo-se um produto final com maior valor agregado. A colagem e/ou soldagem da madeira termorretificada, que são técnicas utilizadas para união de peças de madeira, podem aumentar suas possibilidades de aplicação, principalmente na construção civil. O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades e a qualidade da linha de cola, utilizando adesivos estruturais, e da linha de solda, pela técnica de soldagem por fricção linear induzida mecanicamente, de madeira de *Fraxinus excelsior*, *in natura* e tratadas termicamente a 215°C, por um período de 35 horas. Foram determinados pH, capacidade tampão, densidade básica, umidade de equilíbrio higroscópico, retratibilidade, dimensões anatômicas dos vasos (diâmetro e frequência) e das fibras (comprimento, largura, diâmetro do lume e espessura da parede) e a composição química da madeira (quantitativa e por espectroscopia de infravermelho próximo) *in natura* e termorretificada. Para avaliação da colagem, madeira de *Fraxinus excelsior*, *in natura* e termorretificada, foi colada com adesivos à base de resorcinol-fenol-formaldeído (RFF) e melamina-uréia-formaldeído (MUF), determinando-se o seu teor de sólidos, pH, viscosidade, tempo de trabalho, além da medição do ângulo de contato dos adesivos com a superfície da madeira. Após a colagem, as juntas foram avaliadas quanto a sua resistência ao cisalhamento e porcentual de falha na madeira da linha de cola, em condição seca e úmida (imersão por 24h em água). A soldagem foi realizada entre duas peças de madeira de freixo, com dimensões de 10,0 × 5,0 × 2,0 cm (comprimento x largura x espessura) cada, por movimento linear friccional de uma superfície contra a outra no sentido longitudinal radial. Os parâmetros do processo avaliados foram o tempo de soldagem (3 a 6 s), a pressão exercida nas superfícies durante o processo de soldagem (13 a 16 MPa) e a pressão de resfriamento (8 e 10 MPa), e as juntas soldadas foram avaliadas quanto a sua resistência ao cisalhamento na linha de solda. A madeira termorretificada teve menor pH, umidade de equilíbrio higroscópico, retratibilidade e teores de holoceluloses e maior capacidade tampão, teor de extrativos e lignina (solúvel, insolúvel e

total). Houve redução no ângulo de contato do adesivo RFF de 32% e um aumento de 2% para o adesivo MUF, na madeira termorretificada em relação à *in natura*. As lâminas de madeira *in natura* coladas com adesivo RFF apresentaram maior resistência ao cisalhamento, em condição seca, com valor médio igual a 123,17 kgf.cm⁻², sendo, aproximadamente 40 a 50% mais resistentes em relação aos demais tratamentos. A porcentagem de falha na madeira, na condição seca, foi igual a 100% para todos os tratamentos, indicando que houve bom desempenho na ligação madeira-adesivo. Observou-se redução da resistência ao cisalhamento na linha de solda após o tratamento térmico. Para a madeira *in natura*, 55% dos tratamentos testados tiveram resistência ao cisalhamento na linha de solda superior a 102 kgf.cm⁻², atendendo o limite mínimo especificado pela Norma EN 204 (2001), para adesivos não estruturais, e na madeira termorretificada o valor máximo de resistência ao cisalhamento na linha de solda obtido foi de 98,69 kgf.cm⁻². Comparando as duas técnicas utilizadas para junção de peças de madeira de freixo, *in natura*, a soldagem demonstrou-se como uma técnica promissora, visto que a sua resistência ao cisalhamento não diferiu significativamente da resistência da junta colada com o adesivo tradicional no mercado, o resorcinol-fenol-formaldeído. Avaliando os efeitos positivos da termorretificação nas propriedades da madeira (menor umidade de equilíbrio higroscópico e maior estabilidade dimensional) com os efeitos negativos (redução da resistência ao cisalhamento na linha de cola e solda), conclui-se que a madeira termorretificada pode ser indicada para produtos de ambientes externos, como pisos, cercas, revestimentos, estruturas de portas e janelas.

ABSTRACT

FREITAS, Thaís Pereira, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2019. **Bonding and welding of *Fraxinus excelsior* heat-treated wood.** Advisor: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Co-advisor: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

The heat treatment consists on heating the wood, at temperatures between 160 and 260°C, resulting in partial degradation of its chemical constituents, and changes in its structure due to the heat action. This technology aims to improve some wood properties, such as dimensional stability and biodeterioration resistance, obtaining a final product with higher added value. The bonding and/or welding of heat-treated wood, which are techniques used to join pieces of wood, can increase their possibilities of application, especially in civil construction. The objective of this work was to evaluate the properties and quality of the glue line, using structural adhesives, and the weld line, by the technique of mechanically induced friction welding, of *Fraxinus excelsior* wood, in natura and heat-treated at 215 °C, for a period of 35 hours. Were determined the pH, buffer capacity, basic density, hygroscopic equilibrium moisture, shrinkage, anatomical dimensions of vessels (diameter and frequency) and fibers (length, width, lumen diameter and wall thickness) and the chemical composition (quantitative and by near-infrared spectroscopy) of the wood in natura and heat-treated. For the bonding evaluation, *Fraxinus excelsior* wood joints, in natura and heat-treated, were bonded using adhesives based on resorcinol-phenol-formaldehyde and melamine-urea-formaldehyde, which were characterized for their solids content, pH, viscosity, pot life beyond measuring the adhesives contact angle with the wood surface. After bonding, the joints were evaluated for their shear strength and failure percentage in the wood, in dry and wet conditions (immersion for 24 hours in water). The welding was performed between two pieces of ash wood, with dimensions of 10.0 × 5.0 × 2.0 cm (length x width x thickness) each, by linear frictional movement of one surface against the other in the radial longitudinal direction. The process parameters evaluated were the welding time (3 to 6 s), the pressure exerted on the surfaces during the welding process (13 to 16 MPa) and the cooling pressure (8 and 10 MPa), and the welded joints were evaluated for their shear strength in the weld line. The heat-treated wood has lower pH, hygroscopic equilibrium moisture, shrinkage and holocellulose contents and higher buffer capacity, extractive and lignin (soluble, insoluble and total) content. There was a reduction in the contact angle of the RFF adhesive of 32% and a 2% increase for the MUF adhesive in heat-treated wood in relation to in natura. The bonded joints of the wood in natura with RFF adhesive presented the highest shear strength in

dry condition, with a mean value of 123.17 kgf.cm⁻², which is approximately 40 to 50% higher than the other treatments. The wood failure percentage in the dry condition was equal 100% for all treatments, indicating that there was a good performance in the wood-adhesive bond. It was observed a reduction of the shear strength in the weld line after the heat treatment. For the in natura wood, 55% of the treatments tested had shear strength in the weld line higher than 102 kgf/cm², attending the minimum limit specified by EN 204 (2001), for non-structural adhesives, and for heat-treated wood the maximum shear strength value obtained in the welded line was 98.69 kgf/cm². Comparing the two techniques used for joining pieces of ash wood, in natura, the welding proved to be a promising technique, since its shear strength did not differ significantly from the strength of the joint bonded with the traditional adhesive on the market, the resorcinol-phenol-formaldehyde. Evaluating the positive effects of heat treatment on wood properties (lower hygroscopic equilibrium moisture and greater dimensional stability) with negative effects (reduction of shear strength in the glue line and weld), it can be concluded that heat-treated wood may be indicated for outdoor products, such as floors, fences, sheeting, door and window structures.

1. INTRODUÇÃO

A preservação do meio ambiente tem se tornado cada vez mais foco de preocupação da sociedade, resultando na crescente demanda por materiais sustentáveis, a fim de reduzir o uso de produtos oriundos de fontes de recursos não renováveis, principalmente os derivados do petróleo, como combustíveis e plásticos. Um dos materiais que possui apelo sustentável em sua aplicação é a madeira, opção de material renovável, usado em ampla gama de aplicações como nos setores de celulose e papel, energia (lenha industrial e carvão vegetal) e para produção de painéis e produtos sólidos de madeira (BOONSTRA, 2008; LONGUE JÚNIOR e COLODETTE, 2013).

Entre as principais vantagens do uso da madeira, destaca-se sua versatilidade devido à elevada resistência em relação a sua baixa massa específica, excelente isolante térmico e acústico, valor estético e facilidade de manuseio. No entanto, a madeira apresenta algumas desvantagens que limitam sua utilização, como instabilidade dimensional, ser um material higroscópico com facilidade para adsorver e perder umidade, e ainda, vulnerável ao ataque por organismos xilófagos (BATISTA, 2010; POUBEL et al., 2013).

Neste contexto, técnicas foram criadas com a finalidade de melhorar as propriedades indesejáveis da madeira, e dentre elas destaca-se a termorreificação ou retificação térmica, que consiste no aquecimento da madeira, a temperaturas entre 160 e 260°C, resultando na degradação parcial de seus constituintes químicos, principalmente das hemiceluloses. Os principais benefícios adquiridos com a aplicação desta técnica são o aumento da estabilidade dimensional e da resistência à deterioração e a redução no teor de umidade de equilíbrio (WILLEMS et al., 2015; LAZAROTTO et al., 2016; CANDELIER, et al., 2016).

A madeira termorreificada é utilizada principalmente em aplicações externas, como móveis de jardim, cercas, pisos, revestimentos, estruturas de portas e janelas e elementos estruturais na indústria da construção. A colagem da madeira termorreificada amplia significativamente as possibilidades de aplicação deste material, no entanto, pouco se conhece sobre o efeito do tratamento térmico da madeira nas funções de movimento e mobilidade dos adesivos (SERNEK et al., 2008).

Acredita-se que a estabilidade dimensional da madeira tratada termicamente, pode melhorar o desempenho da colagem devido a redução das tensões de contração e inchamento na linha de cola adesiva. Logo, é necessário avaliar e investigar as interações existentes na linha de cola para melhor desempenho do produto madeireiro colado, especialmente com adesivos

estruturais como resorcinol-fenol-formaldeído e melamina-ureia-formaldeído, que são resistentes a água (FRIHART e HUNT, 2010; PETRAUSKI, 2012).

A soldagem da madeira, é uma técnica recente, também utilizada para união de peças de madeira, mas sem o uso de qualquer adesivo. Consiste no movimento com atrito contínuo entre duas superfícies de madeira que são pressionadas uma contra a outra, induzindo o aumento da temperatura na interface e resultando no amolecimento e escoamento dos materiais poliméricos amorfos que interligam as células da madeira, principalmente lignina (AMIROU et al., 2017). Na superfície da peça de madeira, parte das fibras se deslocam, ficando parcialmente “fragmentadas”, e ocorre o seu rearranjo, criando um emaranhado de fibras imerso numa matriz fundida (LEBAN et al., 2004).

O desempenho mecânico das peças unidas pela soldagem pode ser tão bom quanto o obtido pela colagem com adesivos convencionais e sua principal vantagem é a eliminação do uso de adesivos sintéticos, que permite reduzir significativamente os custos, bem como os impactos ambientais e de saúde gerados por todo o ciclo de vida desses adesivos (AMIROU et al., 2017).

De todas as madeiras termicamente modificadas do mercado, a madeira de freixo (*Fraxinus excelsior* L.) é a mais utilizada, especialmente nos EUA e no continente Europeu, devido às suas excelentes propriedades, como alta resistência, que excede os padrões comuns em tenacidade e flexibilidade (KLEMENT et al. 2008; VASTERN TIMBER, 2018). Assim, considerando o crescente uso de madeira termorretificada, justifica-se um estudo sobre a possibilidade de obtenção de juntas coladas ou soldadas com elevada resistência, utilizando madeiras que sofreram modificações em suas propriedades químicas, físicas e estruturais.

Igualmente, é de interesse conceitual avaliar se há escoamento suficiente na lignina/hemiceluloses da madeira tratada termicamente para produzir junta soldada. A soldagem pode ser dificultada ou limitada porque durante o tratamento térmico ocorrem ligações cruzadas de alguns constituintes da madeira, que fluem com mais dificuldade, ou não fluem, devido ao aumento de sua temperatura de transição vítrea (T_g).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar as propriedades e a qualidade da linha de cola, utilizando adesivos estruturais, e da linha de solda, pela técnica de soldagem por fricção linear induzida mecanicamente, de madeira de *Fraxinus excelsior*, *in natura* e termorretificada.

1.1.2 Objetivos específicos

- Obter as propriedades físicas, químicas e anatômicas da madeira de *Fraxinus excelsior in natura* e termorretificada;
- Avaliar o efeito da termorretificação na degradação térmica da madeira *Fraxinus Excelsior*, *in natura* e termorretificada;
- Obter as propriedades reológicas dos adesivos de resorcinol-fenol-formaldeído e melamina-uréia-formaldeído e correlacioná-las com as superfícies coladas;
- Avaliar o efeito do tratamento térmico no ângulo de contato da água e dos adesivos com a superfície da madeira de freixo;
- Obter a espessura da linha de cola das juntas coladas com os diferentes adesivos em função dos tratamentos;
- Avaliar o efeito do tratamento térmico da madeira na resistência ao cisalhamento, nas condições seca e úmida, das juntas coladas.
- Avaliar o efeito dos parâmetros de soldagem da madeira na resistência ao cisalhamento das juntas soldadas da madeira *in natura* e termorretificada;
- Comparar os métodos de ligação da madeira (colagem e soldagem) elegendo o adesivo e a combinação de parâmetros da soldagem que resultarem nos maiores valores de resistência ao cisalhamento das juntas de madeira de Freixo estudadas.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Tratamento térmico da madeira

Apesar das excelentes propriedades tecnológicas da madeira, que permitem sua utilização em várias áreas, ainda existem algumas limitações que podem afetar o seu uso para determinados fins, tais como movimentação dimensional atribuída ao ganho e perda de umidade e susceptibilidade a degradação biológica e a intempéries (POUBEL et al., 2013).

Neste sentido, processos de modificação da madeira foram criados com a finalidade de alterar o material original, melhorando essas características indesejáveis, e produzindo um material que ao fim do ciclo de vida não apresente perigo ambiental superior ao da madeira não tratada. Dentre os principais processos de modificação, três se destacam: químico, térmico e por impregnação. A modificação térmica é a que mais tem evoluído em termos comerciais nos últimos anos, devido principalmente ao baixo custo e por não utilizar produtos químicos tóxicos (DOMINGOS et al., 2018).

A modificação térmica, mais conhecida como termorretificação ou tratamento térmico, consiste no aquecimento de peças de madeira, a temperaturas entre 180 e 260 °C, visto que temperaturas abaixo de 140 °C provocam mudanças insignificantes na estrutura do material, enquanto temperaturas superiores a 260 °C resultam em degradação indesejável. O tratamento tem como objetivo promover alterações químicas na celulose, hemiceluloses e lignina e, assim, obter um material com características diferenciadas, quando comparada à madeira não tratada, com menor higroscopicidade e conseqüentemente maior estabilidade dimensional e resistência biológica (BRITO et al. 2006).

As primeiras pesquisas sobre termorretificação foram realizados na Finlândia, França e Holanda, em 1990, e o trabalho mais completo e abrangente foi conduzido, em 1996, pela instituição Technical Research Centre of Finland, na Finlândia – VTT (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

Somente no início do ano de 2000, a termorretificação foi instalada em escala industrial, e diversos processos surgiram na Europa. Desde então, a comercialização de madeira modificada termicamente e produtos derivados vêm crescendo continuamente. Isso se deve principalmente à escassez de madeiras duráveis associada à crescente demanda por materiais renováveis e que promovam o desenvolvimento sustentável; às pressões ambientais e sociais sobre a utilização de madeira de florestas nativas e às restrições legais impostas pelos governos

à utilização de produtos químicos tóxicos (ESTEVES e PEREIRA, 2009; FANG et al., 2013; LUO et al., 2013).

Dentre os diferentes processos comerciais que surgiram na Europa, destacam-se, principalmente, o *Thermowood* na Finlândia, o *Plato Wood* na Holanda, o *Oil Heat Treatment* – OHT na Alemanha e o *Bois Perdure* e *Rectification* na França. Novos processos de tratamento térmico também estão surgindo em outros países, como o WTT (Wood Treatment Technology) na Dinamarca e o *Huber Holz* na Áustria (Huber Holz) (MILITZ, 2002).

A Finlândia é a maior produtora de madeira termorretificada do mundo, e o processo denominado *Thermowood* é, provavelmente, o mais bem sucedido na Europa. O volume de produção de madeira termorretificada por este processo tem aumentado progressivamente desde 2001 e, em 2014, a produção foi de 150.000 m³. As principais espécies utilizadas pelas indústrias são o pinheiro silvestre (*Pinus sylvestris*) e abeto (*Picea abies*), e 80% da produção foi vendida na Europa. A produção total anual de madeira termorretificada na Europa no ano de 2015 foi cerca de 300.000 m³ (SANDBERG e KUTNAR, 2016).

Todos os processos têm em comum a utilização de madeira serrada e temperaturas de tratamento entre 160 °C e 260 °C (Militz, 2002). Por outro lado, diferem-se, principalmente, quanto ao tempo, temperatura e atmosfera de tratamento; ao equipamento utilizado (aberto ou fechado); ao método (úmido ou seco); espécie de madeira; dimensões da amostra e uso de catalisador. A escolha desses parâmetros depende das propriedades finais desejadas da madeira termicamente modificada (HILL, 2006).

Segundo Poncsák et al. (2006), a madeira termorretificada é mais frágil, podendo ocorrer redução da resistência mecânica, dependendo dos parâmetros utilizados no processo, e ocasionar defeitos como rachaduras. Dessa forma, o conhecimento e a seleção dos parâmetros ideais, que variam para cada tipo de madeira, é importante, a fim de se obter mínima perda de massa e das propriedades mecânicas, e ganhos compensatórios nas demais propriedades, dependendo do uso final desejado.

As principais utilizações da madeira termorretificada são aplicações externas, como pisos, móveis de jardim, cercas, revestimentos, estruturas de portas e janelas e elementos estruturais na indústria da construção (SERNEK et al., 2008).

2.1.1 Modificações químicas da madeira termorretificada

A parede celular da madeira é constituída quimicamente por três componentes macromoleculares principais, celulose, hemiceluloses e lignina, que estão presentes em todas as madeiras, e por componentes minoritários, que são os extrativos e as substâncias minerais (ROWELL, 2005).

Os constituintes da parede celular possuem diferentes resistências à degradação térmica, de acordo com sua estrutura, e portanto, suas taxas de degradação, quando considerada isoladamente, variam consideravelmente (KAMDEM et al., 2002; WEILAND e GUYONNET, 2003). As hemiceluloses são os primeiros constituintes a serem degradados, e ocorrem principalmente em temperaturas entre 220 e 315 °C, e a seguir, ocorre a degradação da celulose, em uma faixa de temperatura mais alta (315 a 400 °C). A degradação da lignina ocorre mais lentamente, em uma ampla faixa, entre 100 e 900 °C e os extrativos são substâncias mais susceptíveis à degradação térmica, que ocorrem em aproximadamente 125 °C (BATISTA, 2010; YANG et al., 2007; SUNDQVIST, 2004).

Pesquisas desenvolvidas na Finlândia (KOTILAINEN et al., 2000) e na Holanda (TJEERDSMA et al., 1998) provaram que durante o tratamento em elevadas temperaturas, acima de 160 °C, diferentes processos de transformações químicas ocorrem na madeira (Figura 1).

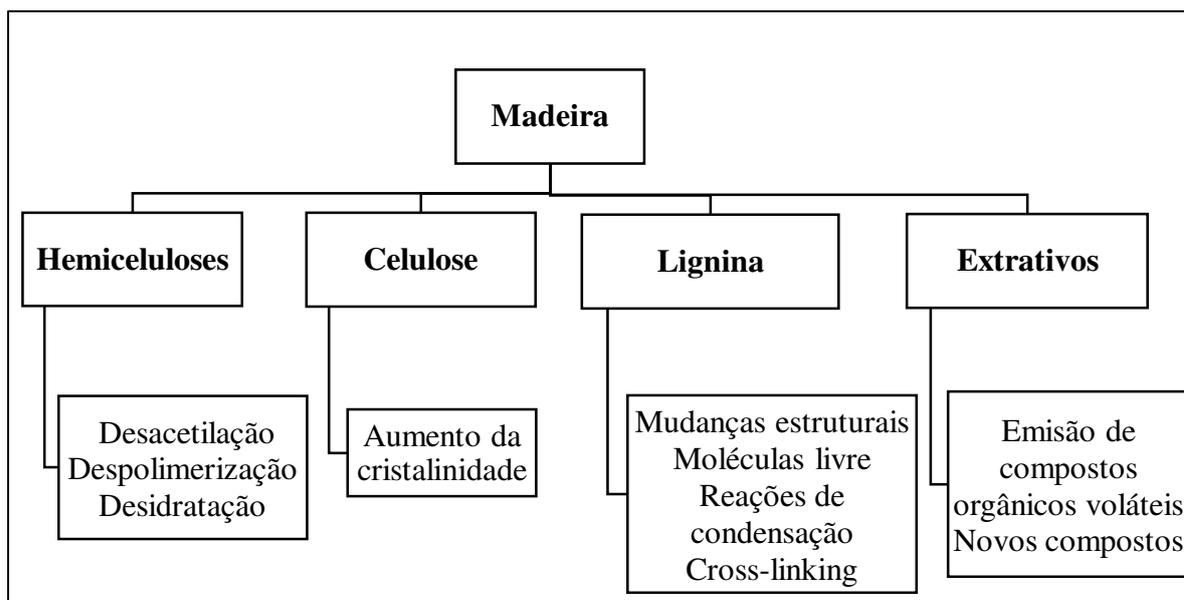


Figura 1. Mudanças químicas ocorridas nos principais componentes da madeira devido ao tratamento térmico. Fonte: Adaptado de Esteves e Pereira (2009).

O aquecimento da madeira ocorre de forma progressiva, e em temperaturas abaixo de 140 °C pode ocorrer a volatilização de alguns extrativos, além da perda de água livre e de adesão das amostras de madeira. Acima desta temperatura, a degradação dos polissacarídeos torna-se significativa, com liberação de ácido acético derivado das hemiceluloses; mas também ácido fórmico, metanol, e gases não-condensáveis, principalmente CO₂, a medida que a temperatura aumenta. Reações de desidratação também começam a ocorrer, devido a perda da "água de constituição", levando à diminuição de grupos OH. A produção dos gases CO e CO₂ são também cada vez maiores com o aumento progressivo da temperatura (BOURGOIS e GUYONNET, 1988; ÖZGENÇ et al., 2017).

Em temperaturas próximas a 270 °C, ocorre significativa alteração na cinética da reação devido ao início da reação exotérmica (STAMM et al., 1946). No entanto, as modificações químicas devido ao tratamento térmico são complexas, e dificilmente são completamente entendidas.

As hemiceluloses são os primeiros compostos estruturais a serem degradados termicamente, por apresentarem menor grau de polimerização (em torno de 200 a 300) e estrutura ramificada, com presença de hidroxilas conectados à sua cadeia principal, que ficam expostos devido a sua condição amorfa, tornando este constituinte menos tolerante à ação do calor e mais suscetível às reações químicas de degradação (FENGEL e WEGENER, 1989).

Mesmo em baixas temperaturas, reações de desacetilação das hemiceluloses ocorrerem, liberando ácido acético, que catalisa ainda mais a clivagem dos carboidratos, causando redução do grau de polimerização dos mesmos (SIVONEN et al. 2002; NUOPPONEN et al. 2004; CANDELIER et al., 2016). Essa degradação catalisada pelos ácidos resultam na formação de formaldeído, furfural e outros aldeídos (TJEERDSMA et al. 1998). Furfural e hidroximetilfurfural são produtos da degradação de pentoses e hexoses, respectivamente (NUOPPONEN et al. 2004). Ao mesmo tempo, as hemiceluloses sofrem reações de desidratação, ocorrendo uma diminuição dos grupos hidroxila (WEILAND e GUYONNET, 2003).

Kotilainen et al. (2000) estudaram mudanças na composição química de diferentes espécies de madeiras, de coníferas e folhosas, aquecidas a temperaturas entre 150 °C e 260 °C, com diferentes tempos de tratamento, sob atmosfera de vapor, ar e nitrogênio. Os autores relataram que as condições de reação, como tempo, atmosfera e temperatura de tratamento (sendo a temperatura o principal fator), apresentaram influência direta nas mudanças químicas

ocorridas na madeira, e que as madeiras de folhosas, sofreram maior degradação que as espécies de coníferas.

As hemiceluloses presentes nas madeiras de coníferas e folhosas diferem significativamente. As hemiceluloses da madeira de folhosas são compostas principalmente por xilanas (pentose) muito acetiladas, geralmente classificadas como 4-O-metilglucuronoxilanas, e também por pequenas quantidades de hexoses como glucomanas. Devido a sua característica ácida e suas propriedades químicas, as xilanas presentes em folhosas são relativamente instáveis à hidrólise ácida. Por outro lado, madeiras de coníferas apresentam maior proporção de glucomanas e galactoglucomanas, que são parcialmente acetiladas, e neste tipo de madeira as xilanas correspondem a uma pequena fração do seu conteúdo total de hemiceluloses. As hemiceluloses de coníferas (principalmente hexoses) são mais resistentes à hidrólise ácida do que as hemiceluloses de folhosas (principalmente pentoses). Madeiras de coníferas são menos degradadas na termorreificação quando comparadas a folhosas (RAMOS, 2003).

A celulose é o constituinte mais abundante na madeira, o seu grau de polimerização é elevado, chegando a valores próximos a 10.000. Este constituinte pode coexistir em duas formas distintas quanto à sua organização estrutural, podendo ser amorfa ou cristalina, e de acordo com os autores, sua fração cristalina é mais resistente ao calor, a qual começa sofrer alterações quando a temperatura alcança valores superiores a 300 °C (FENGEL e WEGENER, 1989).

Devido, principalmente, à sua natureza cristalina, a celulose é menos afetada pelo tratamento térmico que as hemiceluloses, e no processo de termorreificação ocorre um aumento de sua cristalinidade, devido à degradação da celulose amorfa, resultando na diminuição da acessibilidade dos grupos hidroxilas às moléculas de água, contribuindo para a redução da umidade de equilíbrio higroscópico (ESTEVES et al., 2008; ÖZGENÇ et al., 2017).

A lignina é composta por macromoléculas tridimensionais, amorfas e ramificadas, e corresponde a fração não-polissacarídeo da madeira. É constituída por unidades de fenilpropano unidas por ligações do tipo éter (C-O-C) e carbono-carbono (C-C) e apresentam diferentes teores de grupos alcoólicos e metoxílicos dependendo da madeira (ARAÚJO, 2010).

Devido à estrutura química e variabilidade de ligações das moléculas, como a presença de vários grupos funcionais de oxigênio na macromolécula de lignina, que apresentam diferentes estabilidade térmica e se degradam em diferentes temperaturas, a lignina se degrada termicamente em uma ampla faixa de temperatura (BREBU e VASILE, 2010). Yang et al.

(2007), ao estudarem os componentes da madeira, utilizando técnica de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), observaram maior absorbância nas faixas de infravermelho correspondentes às ligações metoxílicas (-O-CH₃), ligações éter (C-O-C) e ligações entre carbonos para a molécula da lignina.

A madeira termorretificada, geralmente contém maiores teores de lignina, que não está relacionada ao aumento na massa de lignina, mas devido à degradação das hemiceluloses e celulose durante o tratamento (WIKBERG e MAUNU, 2004; TUMEN et al. 2010; SILVA et al. 2013). Reações de condensação da lignina, também contribuem para o aumento de seu teor na madeira, e ocorrem particularmente em temperaturas superiores a 185 °C. Com o aquecimento, ocorre um aumento dos compostos fenólicos, como por exemplo, ácidos sinapaldeído, siringaldeído, coniferaldeído, siríngico e ácido vanílico, devido à degradação da lignina, já que esses compostos são geralmente considerados produtos da pirólise da lignina (BOONSTRA e TJEERDSMA et al., 2006; ESTEVES et al., 2008; WINDEISEN e WEGENER, 2008; KAČÍK et al., 2016).

A degradação térmica da lignina ocorre em ampla faixa de temperatura, a partir de 100 °C, até temperaturas próximas a 900 °C. Portanto, apesar do aumento na porcentagem da lignina, que é o componente da madeira considerado mais estável termicamente. Há também indicações de que ela começa a se degradar no início do tratamento, em temperaturas relativamente baixas, mas esta degradação ocorre a taxa menor que dos polissacarídeos, como relatado por alguns autores (WINDEISEN et al. 2007; ESTEVES et al. 2008).

Kotilainen et al. (2000) ao estudarem as mudanças químicas devido ao tratamento térmico em *Pinus sylvestris* e *Picea abies* por espectroscopia de infravermelho (FTIR), concluíram que houve um aumento dos grupos carbonila na lignina, e resultados semelhantes foram relatados por Tjeerdsma e Militz (2005), estudando a madeira termorretificada de *Fagus sylvatica* e *Pinus sylvestris*.

A quebra das ligações éter, especialmente β-O-4, entre as unidades de fenil-propano levam à formação de grupos hidroxílicos fenólicos livres e grupos α- e β-carbonilas, que são responsáveis pela ligação cruzada a partir da formação de ligações metilênicas. O conteúdo de metoxila diminui e novos sítios reativos no anel aromático podem levar a novas reações de condensação (TJEERDSMA et al. 1998; NUOPPONEN et al., 2004; TJEERDSMA e MILITZ 2005).

A composição das ligninas é outro fator que contribui para a maior resistência a degradação térmica, pois a variação na porcentagem das unidades guaiacil e siringil determinam

os tipos de ligação presentes na lignina, as quais necessitam de energias diferentes para se romper (SOARES, 2011). Ligninas das madeiras de coníferas são compostas quase que exclusivamente por unidades guaiacil, enquanto as ligninas de madeiras de folhosas contêm além de unidades guaiacil, unidades siringil (MÜLLER-HAGEDORN et al., 2003).

Elevadas proporções de guaiacil na molécula da lignina proporcionam maior resistência à degradação térmica, pois estas unidades possuem uma posição aromática, C5, disponível para realizar ligações entre átomos de carbono durante o processo de biossíntese, ocasionando maior polimerização. Essas ligações apresentam elevada estabilidade e, conseqüentemente, demandam maior quantidade de energia para rompe-las, o que confere maior resistência à degradação térmica (GUTIÉRREZ et al., 2006; PEREIRA et al., 2013). Dessa forma, a lignina das madeiras de coníferas, contendo maior proporção de unidades guaiacil, são mais resistentes à degradação durante a pirólise.

Além dos componentes macromoleculares da parede celular, existem numerosas substâncias que são chamadas de materiais acidentais na madeira, com peso molecular variado e são responsáveis pelo cheiro, gosto e cor da madeira. Embora estes componentes contribuam somente com pequena porcentagem da massa da madeira, geralmente entre 2 e 5 %, podendo chegar a 15 %, os quais podem influenciar as propriedades e a qualidade de processamento das madeiras (ROWEL, 2005).

Durante o tratamento térmico, a maioria dos extrativos se degradam, especialmente os compostos mais voláteis, porém novos compostos extratáveis podem se formar, como resultado da degradação dos componentes estruturais da parede celular (ESTEVES e PEREIRA, 2009).

Esteves et al. (2008), relataram que, apesar da maioria dos extrativos originais se degradarem com o tratamento térmico, o conteúdo de extrativos aumenta substancialmente com a perda de massa, devido a formação de novos extrativos como resultado da degradação dos polissacarídeos. Segundo os autores, tal aumento só ocorre até certa temperatura, decrescendo com a severidade dos processos (temperatura e duração).

Outro fenômeno que pode ocorrer durante o tratamento térmico é a deposição dos extrativos na superfície da madeira, carregados pelas moléculas de água evaporadas durante o tratamento, migrando de camadas inferiores para a superfície, resultando no escurecimento da madeira e reduzindo a molhabilidade da superfície a compostos apolares, uma vez que esta se torna mais hidrofóbica (SANTOS, 2015; GOUVEA, 2008).

2.1.2 Modificações físicas da madeira termorretificada

A higroscopicidade da madeira se deve ao grupos hidroxílicos (OH) presentes nos constituintes da parede celular, que possuem caráter hidrofílico e são responsáveis pela variação dimensional provocada pela contração e inchamento em função da perda ou ganho de umidade, que é um fator limitante ao uso mais adequado (OLIVEIRA et al., 2010).

A variação dimensional da madeira depende das variações de umidade que ocorrem abaixo do ponto de saturação das fibras — PSF (em torno de 28% de umidade em base seca). O inchamento da madeira ocorre pela inclusão de moléculas de água nos espaços submicroscópicos entre os polímeros da parede celular, formando ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxílicos e moléculas individuais de água, gerando um afastamento entre as microfibrilas de celulose, resultando no aumento de seu volume (Figura 2) (HOMAN et al., 2000).



Figura 2. Ilustração da absorção de moléculas de água pela parede celular (HOMAN et al., 2000).

A retratibilidade da madeira pode ser controlada pela alteração da afinidade dos constituintes hidrofílicos da madeira pela água. Baseado neste princípio, o tratamento térmico visa reduzir a higroscopicidade provocando alterações, como a recombinação (*cross-linking*), substituição dos grupos OH por outros de caráter hidrofóbico, eliminação de grupos OH ou quebra de cadeias (Figura 3), que restrinjam a capacidade da madeira de trocar água com o meio circundante (HOMAN et al., 2000).

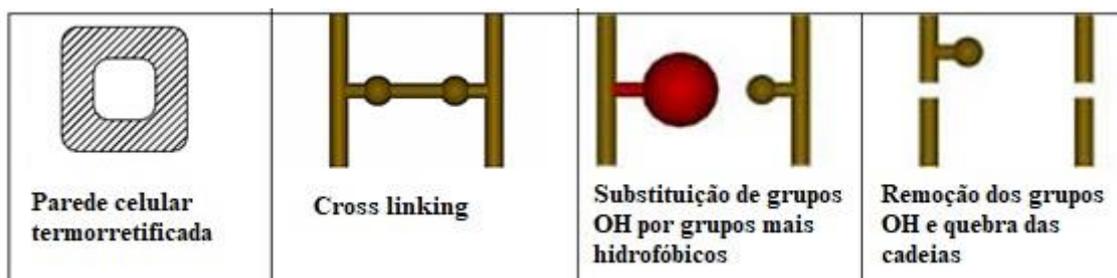


Figura 3. Ilustração das modificações químicas na parede celular da madeira termorretificada (HOMAN et al., 2000).

De acordo com Jämsä e Viitaniemi (2001), com a redução da umidade de equilíbrio, menos água é absorvida pelas paredes celulares após o tratamento térmico, como resultado de modificações químicas, principalmente, pela diminuição das hidroxilas, que segundo Windeisen et al. (2007), em temperaturas superiores a 200 °C, pode ser de até 60% inferior.

A redução dos grupos hidroxílicos na madeira deve-se às reações de oxidação e desidratação dos polímeros, principalmente das hemiceluloses, ou ainda, pela substituição dos grupos OH por outros de caráter hidrofóbico *O*-acetil, formados, também pela degradação das hemiceluloses, os quais são liberados da madeira na forma de ácido acético (PONCSÁK et al. 2006; WINDEISEN et al., 2007).

Outros autores relatam que o aumento da cristalinidade da celulose, também, tem contribuição significativa na redução da higroscopicidade, dificultando a acessibilidade dos grupos hidroxila às moléculas de água, além das reações de condensação da lignina, resultando em ligações cruzadas (*cross-linking*), as quais também podem contribuir para essa redução (TJEERDSMA e MILITZ, 2005; BOONSTRA e TJEERDSMA, 2006; ESTEVES et al., 2008).

Araújo (2010), ao estudar as propriedades das madeiras de bracatinga, cumaru, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus* sp. e peroba mica, termorretificadas por uma hora utilizando três métodos (prensa hidráulica, estufa a vácuo, e meio com nitrogênio), nas temperaturas de 180, 200 e 220 °C, verificou que independentemente do método ou temperatura utilizada, na madeira tratada termicamente houve redução significativa na umidade de equilíbrio quando comparada com a testemunha, evidenciando que os tratamentos térmicos reduzem a higroscopicidade da madeira.

Soratto (2012), avaliando o efeito do tratamento térmico nas propriedades da madeira de *Eucalyptus* sp., obteve redução de 14, 30 e 53% na retração volumétrica, nas temperaturas de 140, 180 e 220 °C, respectivamente, utilizando o método de termorretificação em estufa com

nitrogênio. A densidade básica da madeira não foi influenciada significativamente pelo tratamento térmico.

Calonego (2009) observou reduções significativas das densidades básica e aparente da madeira de *Eucalyptus grandis* com o aumento da temperatura. O autor informou reduções na densidade anidra de 3,6, 2,1 e 6,7% para os tratamentos 140, 160 e 180 °C, respectivamente, e, da mesma forma, na densidade aparente (12%) de 3,8, 2,6 e 7,4%. No entanto, outros autores como Batista et al. (2011) e Lengowski (2011) observaram aumento significativo da densidade básica da madeira modificada em relação à original, que ocorre quando a retração da madeira durante o tratamento não é proporcional a sua perda de massa, resultando na redução do volume, sem interferência da massa.

Dessa forma, verifica-se que, a análise do efeito da termorretificação na densidade básica pode levar a conclusões conflitantes, uma vez que, se sua redução está relacionada à perda de massa, decorrente da degradação de seus constituintes químicos, sobretudo as hemiceluloses que são menos estáveis termicamente. Portanto, o comportamento desta característica vai depender tanto das variáveis do processo, quanto das propriedades da madeira utilizada.

2.1.3 Modificações anatômicas da madeira termorretificada

Boonstra (2008) avaliando as mudanças nas propriedades da madeira após o tratamento térmico, em espécies de coníferas e folhosas, verificou que a termorretificação causou alterações na estrutura anatômica da madeira, dependendo da espécie e das variáveis utilizados no processo. As alterações observadas foram decorrentes, sobretudo, dos defeitos de secagem ocorridos, tais como rachaduras radiais e colapso, causados pela elevada tensão gerada durante a saída da água capilar e a baixa resistência mecânica de algumas espécies.

Andersson et al. (2005), ao estudarem madeiras termorretificadas de *Pinus sylvestris* utilizando técnicas de Raios-X, verificaram que a modificação térmica não alterou a estrutura anatômica da madeira em nível micrométrico, porém houve aumento na quantidade de rachaduras na parede celular. As alterações nas propriedades físicas, mecânicas e durabilidade natural foram decorrentes, principalmente, da modificação da composição química da parede celular e não por alterações anatômicas.

Mburu et al. (2007) verificaram por meio da análise microscópica da madeira de *Grevillea robusta* modificada termicamente à 250 °C, por quatro horas, que a estrutura

anatômica foi pouco alterada pelo tratamento térmico. Vasos, fibras e parênquima (longitudinal e radial) mantiveram suas formas naturais, e a principal modificação observada pelos autores após o tratamento térmico foi a ausência dos extrativos nos vasos.

Lengowski (2011), ao estudar a anatomia das madeiras de *Pinus taeda*, *Eucalyptus grandis* e *Tectona grandis* termorretificadas a temperatura final de ciclo de 160 °C, concluiu que a estrutura anatômica das madeiras não sofreu alterações após o tratamento térmico, mas observou incidência de defeitos, tais como rachaduras no tecido radial, que foram associados com a secagem e contração, e não com o processo em si. Na madeira de *Eucalyptus grandis*, as tiloses permaneceram nos vasos e não ocorreram alterações nas pontoações. Já em *Tectona grandis*, observou-se a presença de extrativos no interior dos vasos, provavelmente, por apresentar grupos de extrativos com maior resistência a degradação térmica na temperatura a qual foram realizados os tratamentos.

2.2 *Fraxinus excelsior*

Popularmente conhecida como freixo europeu, a espécie *Fraxinus excelsior* L. pertence à família Oleaceae e ao grupo das folhosas, possui árvores decíduas de tamanho médio, geralmente com 20-35m de altura, podendo chegar até a 40m, com casca cinza pálida que desenvolve fissuras com a idade. A distribuição natural desta espécie se estende por toda a zona temperada europeia, desde a costa do Atlântico até o rio Volga, apresentando uma distribuição mais ampla do que as outras duas espécies deste gênero, *Fraxinus angustifolia* e *Fraxinus ornus*. Os solos exercem um forte controle sobre a distribuição local da espécie, que cresce melhor em solos férteis com pH maior que 5,5 (KHELA, 2013).

As árvores de freixo produzem madeira de alta qualidade, com densidade média de 0,65 a 0,69 g.cm⁻³, fácil de ser trabalhada, grã reta e pouca diferenciação entre o cerne e o alburno, boa estabilidade dimensional e características desejáveis de elasticidade, dureza e resistência ao choque, tornando-a economicamente muito valiosa e comercialmente mais importante do que as outras duas espécies de freixo nativas da Europa (BECK et al., 2016; HORGAN et al. 2003).

Quando ainda não se utilizava o aço, esta madeira era muito usada na fabricação de cabos de armas, implementos agrícolas, e nas estruturas de carruagens, carros e barcos, e ainda é popular, principalmente na fabricação de cabos de ferramentas, pisos e equipamentos esportivos (HORGAN et al. 2003).

Moliński et al. (2016) ao avaliarem a resistência mecânica da madeira termorretificada de *Fraxinus Excelsior* à 200°C por meio da compressão na direção radial, encontraram valores médios de Módulo de Elasticidade (MOE) iguais a 1289 e 901 MPa, para a madeira *in natura* e termorretificada, respectivamente, e densidade básica iguais a 0,71 e 0,65 g.cm⁻³, para a madeira *in natura* e termorretificada, respectivamente. A madeira de freixo tratada termicamente é usada para revestimentos e decks em ambientes úmidos, como por exemplo, em banheiros e saunas.

2.3 Colagem da madeira

Os adesivos desempenharam e continuarão a desempenhar papel importante na utilização eficiente dos recursos madeireiros, pois permitem que quase todos os tipos e tamanhos de madeira sejam convertidos em produtos funcionais. Os adesivos de madeira têm sido amplamente utilizados para usos estruturais e não estruturais durante anos sem grandes problemas. A ênfase mudou do desenvolvimento de novos tipos de adesivos e novos produtos para a otimização dos adesivos existentes no mercado e ampliação de seus usos (FRIHART, 2015).

A qualidade da colagem e, portanto, as propriedades e desempenho dos produtos à base de madeira são determinados por três parâmetros principais: a madeira, especialmente a superfície da madeira e sua interface com a linha de cola; o tipo de adesivo; e as condições e parâmetros do processo de colagem (DUNKY, 2003).

Para uma melhor compreensão do processo da colagem da madeira devem-se conhecer seus princípios, começando com conceitos básicos de adesivo, aderente ou substrato e adesão. Adesivo é um material com propriedades aderentes, isto é, substância capaz de manter unidos outros materiais em suas superfícies; já o aderente é o termo usado para o sólido que será unido pelo adesivo, e adesão é o fenômeno físico-químico que provê um mecanismo de interação entre superfícies sólidas (ABIMCI, 2003).

A adesão envolve fatores mecânicos e químicos que controlam a capacidade do adesivo de unir duas superfícies de madeira. Como a madeira apresenta estrutura porosa, um mecanismo de adesão é o enganchamento mecânico, que efetivamente ocorre quando um adesivo penetra além da superfície da madeira, e quanto mais profunda é a penetração na microestrutura da parede celular, maior é o enganchamento mecânico e a área superficial para contato do adesivo com a madeira. Um padrão ideal de ligações é obtido quando na junta colada, o rompimento

ocorre na madeira, afastado da junta adesiva e quando a resistência da junta colada é igual à resistência da madeira maciça (FRIHART e HUNT, 2010).

2.3.1 Teorias e mecanismos de adesão

O termo *adesão* abrange uma grande variedade de conceitos e ideias, dependendo se o assunto é abordado do ponto de vista molecular, microscópico ou macroscópico ou quando se refere a interface ou falha da junta colada. O termo é portanto, ambíguo, e pode significar tanto a formação das ligações interfaciais quanto à carga mecânica necessária para quebrar uma junção. Uma das principais dificuldades no estudo dos mecanismos de adesão se refere ao fato de que eles estão relacionados com vários campos científicos, incluindo ciência macromolecular, físico-química das superfícies e interfaces, ciência dos materiais, mecânica e micromecânica da fratura. Consequentemente, o estudo da adesão utiliza vários conceitos, dependendo do seu campo de especialização, e, portanto, os fenômenos observados podem ser consideravelmente diferentes (SCHULTZ e NARDIN, 2003).

O mecanismo de adesão, que corresponde à união entre o adesivo e o substrato, ainda não foi totalmente esclarecido. Muitas teorias foram formuladas, mas nenhuma delas foi capaz de esclarecer completamente o fenômeno. Algumas são mais adequadas a certos substratos e aplicações, outras são mais apropriadas a diferentes circunstâncias. Cada teoria tem sido assunto de estudos, questionamento e controvérsias. No entanto, cada uma delas emprega conceitos e informações que são aplicáveis na compreensão dos requisitos básicos de uma boa ligação entre adesivo e substrato (PIZZI, 1994).

No geral, há três principais teorias que descrevem o fenômeno de adesão, sendo elas a teoria da adsorção, que é a mais aceita e investigada, a teoria da difusão de polímeros, que é aceita apenas em casos específicos e por último a teoria do enganchamento (*interlocking*) mecânico, que desempenha um papel substancial na resistência e durabilidade dos adesivos estruturais (HARTSHORN, 1986).

Segundo a teoria da adsorção, também chamada de teoria da adesão específica, a adesão entre o adesivo e o substrato ocorre devido a forças intermoleculares e interatômicas entre os átomos e moléculas dos dois materiais. Esta é a teoria mais aceita e aplicável. No sentido mais amplo, as forças intermoleculares e interatômicas entre o adesivo e o substrato podem ser de qualquer tipo, e portanto, forças secundárias como van der Waals, pontes de hidrogênio e forças

eletrostáticas são igualmente aceitáveis assim como ligações primárias iônicas ou covalentes (PIZZI, 1994).

Os termos primário e secundário derivam da força relativa ou energia de ligação de cada tipo de interação. A energia de ligação covalente, por exemplo, geralmente encontra-se entre 60-700 kJ/mol, e de ligação iônica entre 600-1000 kJ/mol, enquanto as interações intermoleculares não excedem 50 kJ/mol. A formação das ligações químicas dependem da reatividade do adesivo e do substrato. Diferentes tipos de ligações primárias, tais como ligações iônicas e covalentes, foram evidenciadas em várias interfaces e relatadas na literatura (KINLOCH, 1987).

Para estas forças se desenvolverem, as superfícies devem estar a uma distância de pelo menos 50 nanômetros, portanto, o adesivo deve ter um contato molecular muito próximo com a superfície do substrato. Logo, para que este contato ocorra é preciso que haja uma boa molhabilidade, que ocorre quando o adesivo consegue fluir entre as irregularidades existentes na superfície do substrato, preenchendo desta forma os poros da superfície. Quando isto não ocorre pode haver o acúmulo de minúsculas bolhas de ar ao longo da interface dando origem a regiões vazias enfraquecendo a colagem (SCHNEBERGER, 1970).

Segundo a teoria da difusão, a adesão intrínseca de um adesivo a um substrato polimérico, como a madeira, é devido à difusão mútua das moléculas do polímero através de sua interface. Isto sugere que as macromoléculas do adesivo e do substrato, ou seus segmentos de cadeia, apresentam suficientemente mobilidade e são mutuamente solúveis (SCHULTZ e NARDIN, 2003).

Ela é aplicável primordialmente quando ambos os materiais, adesivo e substrato, são de origem polimérica, possuem compatibilidade quanto à polaridade e apresentam tamanhos de cadeia apropriados para o movimento de difusão. Na madeira, a difusão ocorre por ação do solvente presente no adesivo ou por calor como no caso dos adesivos conhecidos como hot-melts. Outra possibilidade de difusão é quando o substrato e adesivo são solúveis um no outro, porém isto é relativamente raro. Desta forma, a teoria da difusão pode ser aplicada apenas em um número limitado de casos (BAIER et al, 1968).

Embora exista evidência experimental de interdifusão em certos adesivos e substratos, vários problemas na aplicação desta teoria à adesão de madeira foram relatados. A madeira não é um substrato homogêneo, mas um composto celular com três principais polímeros: celulose, principalmente cristalina, mas também amorfa, hemiceluloses e lignina, ambas amorfas. É portanto evidente que, a partir do conceito de parâmetro de solubilidade, alguns polímeros

(amorfo, como as hemiceluloses e a lignina, e a fração amorfa da celulose) poderiam sofrer difusão mútua com as moléculas poliméricas do adesivo sintético, e neste caso, a fração cristalina da celulose, provavelmente, não está envolvida (PIZZI, 1994).

Conseqüentemente, isso indica que, quando o mecanismo de difusão ocorrer na colagem da madeira, ele é aplicável apenas para uma fração dos constituintes da madeira e a uma fração da superfície do substrato. É também evidente que diferentes adesivos, quando na forma líquida, como por exemplo ureia-formaldeído e fenol-formaldeído, devido a suas diferentes estruturas químicas, provavelmente apresentem diferentes parâmetros de solubilidade, que podem ser mais próximos, ou mais distintos, de vários componentes amorfo do substrato (PIZZI, 1994).

A teoria de adesão mecânica consiste no enganchamento (*interlocking*) mecânico do adesivo nas irregularidades do substrato, neste caso a madeira, proporcionando resistência através da penetração do adesivo em estado líquido na sua estrutura porosa, formando ganchos que os mantém ligados após a solidificação (SCHULTZ e NARDIN, 2003).

Segundo Frihart e Hunt (2010), este processo mecânico torna-se efetivo, quando o adesivo penetra além da superfície da madeira, infiltrando-se na microestrutura da parede celular e aumentando assim a resistência dos “ganchos” formados e a superfície de contato entre o adesivo e a madeira. Para que ocorra esse enganchamento entre adesivo e substrato, deve haver uma fluidez e penetração do adesivo boa o suficiente no substrato, de modo que necessite forças químicas e mecânicas para seu desengate. Ou seja, para que um bloqueio mecânico funcione, os ganchos formados pelo adesivo devem ser suficientemente fortes para suportar cargas (KINLOCH, 1987).

Uma vez que uma boa adesão é alcançada mesmo para superfícies perfeitamente lisas, como vidro, metais e até mesmo algumas espécies de madeira que apresentam alta densidade, a adesão mecânica não pode ser considerada isoladamente, e geralmente ocorre em combinação com as outras teorias da adesão. Conseqüentemente, é difícil concluir se um aumento da rugosidade superficial que aparentemente proporciona maior resistência de uma junta adesiva decorre de uma contribuição da adesão mecânica ou de outras causas, como por exemplo fatores relacionados a molhabilidade (PACKHAM, 2003).

2.3.2 Interação madeira-adesivo

Conforme Marra (1992), durante o processo de formação da linha de cola pode-se atribuir ao adesivo as seguintes funções de movimento e mobilidade: fluidez, transferência,

penetração, umedecimento e solidificação. Estes movimentos representam os meios físicos e químicos que transformam o adesivo em um mecanismo capaz de unir duas peças de madeira, e apresentam diferentes comportamentos de acordo com a composição do adesivo, a espécie de madeira utilizada e as condições de colagem (temperatura e pressão).

O movimento de fluidez corresponde ao espalhamento do adesivo sobre a superfície da madeira; a transferência é à passagem do adesivo para a superfície oposta, quando o adesivo é aplicado em apenas uma das faces do substrato; a penetração se refere à entrada do adesivo na estrutura capilar e porosa do substrato (madeira); o umedecimento é o movimento do adesivo para recobrir a estrutura submicroscópica da madeira; e a solidificação corresponde a mudança do estado físico, incluindo a migração ou evaporação do solvente, orientação molecular, polimerização e cross-linking, e que interrompe todos os movimentos (IWAKIRI, 2005).

As funções de movimento e mobilidade do adesivo, assim como a qualidade e resistência da colagem de lâminas de madeira, estão diretamente relacionados às características físico-químicas e composição do adesivo, às características da madeira e aos procedimentos empregados durante o processo de colagem (ALMEIDA, 2009).

A fluidez do adesivo é importante para que sua penetração ocorra de forma adequada, uma vez que, a falta ou excesso de penetração produz espessura da linha de cola deficiente, colaborando com o enfraquecimento da junta e diminuindo a sua resistência. A penetração do adesivo no interior da madeira depende da sua permeabilidade e porosidade (forma e dimensões dos poros), assim como da viscosidade e tempo de cura do adesivo e da tensão de adesão. (JESUS, 2000).

A linha de cola formada pode ser classificada em faminta, normal, não-ancorada e pré-endurecida. Adesivos de baixa viscosidade, apresentam maior facilidade de fluidez, podendo ocorrer uma penetração excessiva e desaparecimento do adesivo através da estrutura porosa da madeira, resultando em situação de quantidade insuficiente de adesivo na linha de cola, sendo esta denominada de linha de cola faminta (IWAKIRI, 2005).

A molhabilidade é favorecida quando a energia de superfície do substrato é alta e a tensão superficial do líquido é baixa. Polímeros de baixa energia superficial molham facilmente substratos de alta energia, como por exemplo, metais. De forma inversa, substratos poliméricos de baixa energia são de difícil molhabilidade (QUINI, 2011).

2.3.3 Adesivos

Adesivo é uma substância com propriedades aderentes capaz de unir outros materiais em sua superfície (ABIMCI, 2003). Quanto à composição química, os adesivos podem ser inorgânicos ou orgânicos, e o adesivo inorgânico mais comum é à base de silicatos. Os adesivos orgânicos em geral são divididos em dois grupos: naturais e sintético. Os adesivos naturais podem ser obtidos de proteínas animais e vegetais, celulose, tanino, amidos, gomas naturais, entre outros, e ainda estão em uso hoje, embora tenham sido amplamente substituídos pelos adesivos sintéticos durante o século XX (FRIHART e HUNT, 2010).

Os primeiros adesivos de madeira baseados em polímeros sintéticos foram produzidos comercialmente durante a década de 1930. Polímeros sintéticos podem ser mais fortes, rígidos e duráveis que a madeira, e eles geralmente têm uma resistência à água muito maior do que os adesivos tradicionais de polímeros naturais, exceto os adesivos a base ureia (CAMPOS e LAHR, 2004; FRIHART e HUNT, 2010).

Os adesivos sintéticos são classificados em termoplásticos ou termoendurecíveis. Os termoplásticos são polímeros de cadeia longa que amolecem e fluem quando aquecidos e depois endurecem novamente após o resfriamento. Geralmente possuem menor resistência ao calor, umidade e carga estática de longo prazo do que os polímeros termoendurecíveis, e os adesivos termoplásticos mais comuns para madeira são o PVA (Poliacetato de Vinila), PVC (Policloreto de Vinila) e hot-melts. Os polímeros termoendurecedores produzem excelentes adesivos estruturais, pois sofrem alterações químicas irreversíveis quando curados, e no reaquecimento, eles não amolecem novamente. Eles formam polímeros reticulados que podem ter alta resistência mecânica, resistência à umidade e à outros produtos químicos, e são rígidos o suficiente para suportar cargas estáticas altas e de longo prazo sem deformar. Fenol-formaldeído, resorcinol-formaldeído, melamina-formaldeído, uréia-formaldeído, isocianato e adesivos epóxi são exemplos de termofixos, e juntos eles correspondem a 90% de todos os adesivos utilizados em processos de colagem de madeira (PIZZI, 1994).

2.3.3.1 Resorcinol-fenol-formaldeído

Dentre os adesivos comercializados no Brasil, o adesivo sintético à base de resorcinol é o mais recomendado para colagem de madeiras para uso estrutural, em ambientes internos e externos (PETRAUSKI, 2012).

Resorcinol-formaldeído (RF) e resorcinol-fenol-formaldeído (RFF) são adesivos sintéticos, de cura fria, de coloração escura, utilizados, principalmente, na fabricação de juntas coladas para uso estrutural, em ambientes internos e externos, pois além de possuírem alta resistência mecânica, também possuem excelente resistência à água quando expostos a diferentes condições climáticas (GANDINI e BELGACEM, 1996). O adesivo de resorcinol-formaldeído é classificado como termoendurecedor ou termofixo, pois suas modificações químicas e físicas são irreversíveis, que o torna rígido e insolúvel, através de reação de policondensação (PIZZI, 2003).

O resorcinol é um produto químico caro, produzido em poucos locais ao redor do mundo, e o seu alto preço é o fator determinante no custo dos adesivos de RF e RFF, e por isso, estudos se desenvolveram visando a redução do teor de resorcinol, sem perdas no desempenho do adesivo, e reduções significativas no conteúdo de resorcinol foram alcançadas: de resinas puras de RF para resinas de RFF, com utilização das mesmas quantidades de fenol e resorcinol, e posteriormente, resinas nas quais a porcentagem, por massa, de resorcinol em resinas líquidas é de apenas 15 a 18% (SCOPELITIS e PIZZI, 1993; PIZZI, 2003).

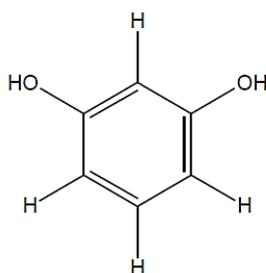


Figura 4. Estrutura química do resorcinol. Fonte: Medeiros (2014).

O resorcinol é um fenol cristalino, no ponto de vista funcional orgânico e estrutural, e é constituído por dois grupos hidroxilas no anel aromático, que estão localizados nas posições meta, conforme apresentado na Figura 4, e também é conhecido como resorcina, 1,3-dihidroxibenzeno, meta-dihidroxibenzeno, 1,3-benzenodiol ou 3-hidroxifenol (DURAIRAJ, 2005).

A alta reatividade do resorcinol é associada, principalmente, à localização dos dois grupos hidroxila no anel benzênico, e os átomos de hidrogênio adjacentes aos grupos hidroxílicos, nomeadamente nos átomos de carbono 2, 4 e 6, os quais são particularmente reativos. O hidrogênio atomizado na posição 5 da molécula de resorcinol é basicamente não

reativo e, portanto, não participa de nenhuma reação química em condições normais de reação (DURAIRAJ, 2005).

A estrutura química do adesivo de resorcinol-formaldeído é semelhante ao do adesivo de fenol-formaldeído, porém tem um peso molecular maior. A diferença desses adesivos está no anel benzeno do adesivo de resorcinol que apresenta uma hidroxila localizada na posição 1 e outra na posição 3, fazendo com que o adesivo de resorcinol seja de 12 a 15 vezes mais reativo que o adesivo de fenol-formaldeído (DUNKY, 2003).

Adesivos de resorcinol produzidas comercialmente são formuladas em sistema de dois estágios: o primeiro estágio é conduzido para produzir um manufaturado em forma de novolaca, que num segundo estágio, pela adição de formaldeído, é convertida numa resina termorrígida. Em sua preparação o adesivo novolaca possui excelente estabilidade, pois é sintetizada com quantidade insuficiente de formaldeído não havendo assim a possibilidade do adesivo curar nestas condições (PIZZI, 1994).

A reação entre o resorcinol e o formaldeído, para a obtenção das novolacas, é sob aquecimento e ocorre em condições ácidas ou alcalinas. Os mesmos mecanismos químicos e forças de reação apresentadas pelas resinas de fenol-formaldeído são aplicadas para as resinas de resorcinol. O resorcinol reage rapidamente com o formaldeído para produzir resinas de cura fria, que polimerizam a temperatura ambiente quando o formaldeído é adicionado (PIZZI, 1994).

Na primeira etapa da reação do resorcinol com o formaldeído ocorre a metilação ou hidroximetilação, resultando na introdução de grupos metílicos (-CH₂OH) no resorcinol, e nesta reação inicial denominado estágio “A”, são formadas resinas líquidas, constituídas unicamente por condensados lineares (Figura 5) quando se usa uma relação molar resorcinol/formaldeído de aproximadamente 1:1. Isto é consequência da alta reatividade dos dois sítios mais reativos (posições 4 e 6) do resorcinol, entretanto, reação com o sítio reativo restante, mas estericamente impedido (posição 2), também ocorre (PIZZI, 1983).

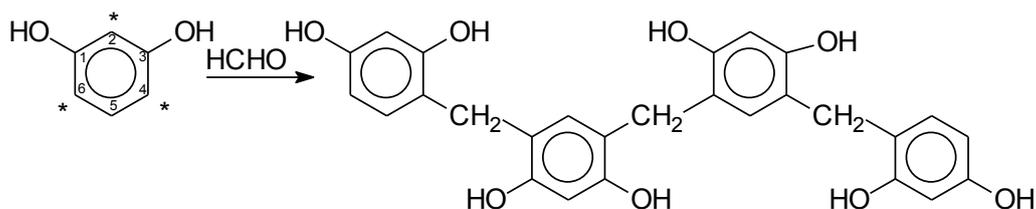


Figura 5. Estrutura química dos adesivos do tipo novolaca (PIZZI, 1983).

O segundo estágio da reação envolve grupos metilol com outros grupos fenol ou metilolfenol disponíveis, conduzindo inicialmente a formação de polímeros lineares e, depois da cura, estruturas altamente ramificadas (PIZZI, 1983).

Devido à semelhança da estrutura química com o fenol, acredita-se que os polímeros de resorcinol-formaldeído (RF) são similares aos polímeros de fenol-formaldeído (FF) nos quais as ligações de metileno podem ser formadas por meio de reações entre o fenol e o hidroximetilfenol ou entre hidroximetilfenóis. No entanto, uma diferença significativa entre esses adesivos é o processo de cura, que na resina FF, geralmente, requer uma temperatura de prensagem a quente acima de 160 °C, enquanto RF e RFF são resinas de cura fria. Isso indica que as condensações de RF encontram uma barreira de energia muito menor e ocorrem muito mais rapidamente. Essa maior reatividade, também, pode ser atribuída à maior nucleofilia do resorcinol, uma vez que possui dois grupos hidroxila fenólicos que levam a uma maior densidade de elétrons no anel aromático (LI et al., 2017).

2.3.3.2 Melamina-ureia-formaldeído

Melamina-formaldeído (MF) e melamina-ureia-formaldeído (MUF) são adesivos sintéticos, termoendurecíveis, incolores, de uso estrutural, apresentam alta resistência em condições secas e úmidas. A elevada resistência a umidade é a principal característica que as diferem da uréia-formaldeído (UF) (FRIHART e HUNT, 2010).

Devido ao alto custo dos adesivos MF, surgiram os adesivos de MUF, que apresentam menor custo devido a adição de uréia, e são mais frequentemente utilizados. Apesar de sua ampla utilização e importância econômica, a literatura sobre adesivos de melamina é apenas uma pequena fração daquela dedicada às resinas de UF. Muitas vezes MFs e MUFs são descritos na literatura como um subconjunto de amino-resinas UF, mas este não é realmente o caso, pois estes adesivos apresentam características e propriedades peculiares próprias, que em certos aspectos são muito diferentes dos adesivos de UF (DUNKY, 2003).

Os adesivos de melamina-formaldeído são usadas principalmente na fabricação de painéis para uso externo e semi-externo, onde seu uso é justificado principalmente pela necessidade de uma linha de cola incolor e resistência a água. Nesta aplicação a sua manipulação é muito semelhante à das resinas UF, para o mesmo uso, com a vantagem adicional de sua excelente resistência à água e ao clima. Os adesivos MF também são usadas para a

impregnação de folhas de papel na produção de revestimentos autoadesivos, para a superfície de produtos de painéis à base de madeira e de laminados (FRIHART e HUNT, 2010).

Embora a estrutura química seja semelhante à das ureias, suas características operacionais são diferentes devido a alterações na estrutura molecular, que fornecem a esses adesivos propriedades de desempenho de ligação melhor, próxima ao de adesivos fenólicos (MARRA, 1992).

A síntese ocorre essencialmente em duas etapas, sendo a primeira etapa da reação chamada de hidroximetilação, e refere-se à adição de moléculas do formaldeído bifuncional que ataca os grupos amino formando compostos metilol, e esta reação é semelhante para os adesivos MUF e UF. No entanto, adições de formaldeído na melamina ocorrem mais facilmente e completamente, uma vez que o grupo amino na melamina admite facilmente até duas moléculas de formaldeído, possibilitando sua completa metilação, o que não ocorre com a uréia (Pizzi, 1983). Até seis moléculas de formaldeído são ligadas a molécula de melamina.

A segunda etapa da síntese consiste nas reações de condensação, ocorrendo a polimerização dos grupos metilol que formam pontes metileno assim como na ureia, porém neste caso, os grupos amina são parte de uma estrutura cíclica de carbonos e nitrogênios alternados denominados melamina (Figura 6), e esta estrutura cíclica confere maior estabilidade às ligações resultantes (MARRA, 1992).

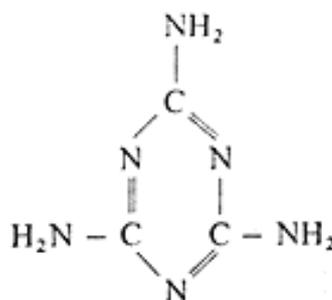


Figura 6. Estrutura química da melamina. Fonte: (Marra, 1992).

A respeito do desempenho da ligação, as resinas de melamina são submetidas aos mesmos testes de especificação que as resinas de fenol e resorcinol, e são geralmente consideradas igualmente duráveis para a maioria dos usos. Diferenças na durabilidade surgem somente após longos períodos de exposição severa (MARRA, 1992).

2.3.4 Colagem da madeira termorretificada

As modificações nas propriedades químicas, físicas e estruturais da madeira após o tratamento térmico podem afetar a capacidade dos adesivos de se espalhar sob a superfície da madeira. Por um lado, a melhor estabilidade dimensional da madeira tratada termicamente geralmente melhora o desempenho da colagem, porque as tensões de contração e inchamento na linha de cola adesiva são reduzidas, mas por outro lado, pode-se esperar que o tratamento térmico cause mudanças significativas relacionadas à adesão, o que torna necessário uma adaptação no processo de colagem (SERNEK et al., 2008).

Devido ao caráter menos higroscópico da madeira tratada termicamente, tanto a distribuição do adesivo sob a superfície, quanto a sua penetração na estrutura porosa da madeira podem ser afetadas, uma vez que, a maioria dos adesivos contém uma grande quantidade de água como solvente (SUNDQVIST et al., 2008; KARIZ e SERNEK, 2010).

Uma forte aderência entre o adesivo e a madeira é obtida quando há adequado espalhamento, penetração, umedecimento e cura do adesivo. Quando a madeira é exposta a altas temperaturas pode ocorrer a inativação de sua superfície, pois ocorrem processos físicos e químicos nas camadas próximas à superfície que resultam na sua modificação. Ela passa a ter novas características, que refletem em mudanças no comportamento de umedecimento e, em consequência adicional também há uma mudança na penetração de líquidos na madeira (SERNEK et al., 2004).

Geralmente, a molhabilidade da madeira, é caracterizada por meio da medição do ângulo de contato de um líquido com a superfície sólida, e também é influenciada pela termorretificação. A molhabilidade é uma manifestação macroscópica das interações moleculares entre líquidos e sólidos em contato direto na interface (BERG, 1993). A caracterização da molhabilidade em madeiras tem sido estudada para melhorar os processos que envolvem a aplicação de produtos de superfícies, em acabamentos e processo de colagem (BERG, 1993; AYRILMIS et al., 2009).

Vários autores mostraram que a molhabilidade da madeira com água é reduzida após o tratamento térmico (Pétrissans et al., 2003; Sernek et al., 2004; Follrich et al., 2006; Gérardin et al., 2007), principalmente devido à redução no número de sítios de sorção primária (grupos OH) dentro da parede celular da madeira, que tornam a superfície da madeira tratada termicamente hidrofóbica, menos polar e significativamente repelente à água e isso pode

impedir que os adesivos aquosos molhem adequadamente a superfície (PÉTRISSANS et al., 2003).

Podgorski et al. (2000) termorretrificaram amostras de madeira de abeto, por uma hora em temperaturas que variaram de 60 a 200 °C, e verificaram que o ângulo de contato com a água aumentou acentuadamente à medida que se aumentou a temperatura de tratamento (de 65° na testemunha, para 145° na madeira termorretrificada a 200°C). As mudanças na molhabilidade em temperaturas mais baixas foram atribuídas à migração de extrativos lipofílicos para a superfície, enquanto as temperaturas mais altas resultam em alterações na parede celular macromolecular, levando a uma redução na quantidade de OH.

Quanto a influência dos extrativos na colagem da madeira, sabe-se que a presença destes compostos alteram as propriedades da superfície, afetando, conseqüentemente, as propriedades de adesão e acabamentos da madeira. Durante a secagem, os extrativos solúveis em água são transportados para a superfície da madeira junto com a água e são depositados como sólidos quando a água evapora. A quantidade transportada depende da temperatura utilizada, devido aos efeitos de solubilidade, e o gradiente de concentração depende das condições de umidade relativa (HSE e KUO, 1988).

A deposição ou migração dos extrativos para a superfície da madeira após o tratamento térmico podem formar a chamada superfície inativa ou contaminada, pois bloqueiam os sítios de reação, impedindo uma adequada umectação do adesivo e contato adesivo-madeira, prejudicando a adesão e reduzindo a resistência da colagem. A quantidade, o tipo e a natureza dos extrativos afetam a molhabilidade da madeira. Os extrativos de madeira podem ser polares e não polares, sendo que, os não polares são os principais responsáveis pela baixa molhabilidade da superfície de madeira por adesivos à base de água (PODGORSKI et al., 2000; SERNEK, 2002).

Além disso, a oxidação dos extrativos tendem a aumentar a acidez, interferindo nas reações de cura do adesivo, uma vez que, o pH da madeira é outro fator que pode afetar o processo de colagem, pois a natureza alcalina ou ácida da superfície da madeira pode interferir na cura do adesivo, podendo retardar ou acelerar, dependendo do tipo de adesivo usado para colagem (HSE e KUO, 1988; PIZZI, 1983).

A redução do pH da madeira (3,5-4) também pode ser resultado da sua exposição a elevadas temperaturas, uma vez que os ácidos acético e fórmico em sua constituição, formados após o tratamento térmico, podem neutralizar os endurecedores alcalinos usados para resinas de fenol-resorcinol-formaldeído e impedir a sua cura. Por outro lado, um pH baixo da superfície

da madeira pode acelerar as reações químicas das resinas amino, catalisadas por ácido, como ureia-formaldeído e melamina-formaldeído (BOONSTRA et al., 2007).

Hakkou et al. (2005) relataram que as reações de degradação e a formação de novos extrativos não são as principais causas das propriedades hidrofóbicas da madeira. Estudos realizados com as técnicas de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) sugerem que a alteração da molhabilidade pode ser devida a uma reorganização dos polímeros lignocelulósicos da madeira, resultante da perda de água residual ou, mais provavelmente, da plastificação da lignina. Pétrissans et al. (2003), também sugeriram que uma das possíveis razões para a diminuição da molhabilidade poderia ser o aumento da cristalinidade da celulose.

Outra propriedade da madeira que apresenta mudança com a termorretificação é a rugosidade superficial. A rugosidade da madeira está relacionada, principalmente, à sua anatomia (vasos, células radiais, canais de resina, etc), mas também sofre influência da preparação de sua superfície (corte, aplainamento, lixagem). Uma elevada rugosidade pode afetar positivamente a colagem, pois há uma maior área de superfície de contato e regiões para ancoramento e fixação dos adesivos, ou negativamente, devido à redução no contato entre as superfícies a serem coladas (CRUZ, 2006).

Unsal e Ayrilmis (2005) observaram redução da rugosidade superficial da madeira de *Eucalyptus camaldulensis* com o aumento da temperatura e do tempo de termorretificação, chegando a diminuição de 27,9% da rugosidade para a temperatura de 180 °C e 10 horas de tratamento. Salca e Hiziroglu (2014) também chegaram à mesma conclusão para diferentes espécies de madeira, ou seja, o aumento da temperatura e do tempo do tratamento térmico diminui a rugosidade superficial.

2.4 Soldagem da madeira por fricção linear

2.4.1 Tecnologia de soldagem

As técnicas de soldagem por fricção induzida mecanicamente são utilizadas principalmente em peças de metais, em diversos tipos de indústrias, incluindo construção civil, construção naval, aeronáutica e eletrônica, e, nos últimos anos, iniciaram-se os estudos da aplicação desta técnica para junção de peças de madeira, uma vez que, essa é constituída quimicamente por celulose, hemiceluloses e lignina, que são polímeros decompostos

termicamente e que podem passar por mudanças físicas e químicas durante o processo de soldagem (STAMM et al., 2005).

A soldagem de madeira foi mencionada pela primeira vez em 1996-1997 por Sutthoff et al. (1996), na Alemanha, que sugeriu um método de junção de peças de madeira por meio de movimento de fricção rotacional ou linear, na ausência de qualquer material termoplástico ou adesivo. No final dos anos 90, a Escola Suíça de Engenharia para a Indústria da Madeira (SWOOD), em Biel, desenvolveu projetos com tecnologias que utilizavam a fusão de termoplásticos entre duas superfícies de madeira, como forma de efetuar a plastificação do material polimérico aderente e de produzir ligações entre as peças. No decorrer da pesquisa, um cientista esqueceu de inserir o composto polimérico entre as peças, e ao finalizar do teste, verificou-se a possibilidade de soldagem da madeira sem o uso de qualquer material polimérico (MÜLLER et al., 2010).

No início dos anos 2000, a soldagem de madeira começou a ser intensamente investigada por diferentes institutos de pesquisa, principalmente na França e na Suíça, que utilizavam diferentes tecnologias de soldagem, por fricção linear e rotacional (Figura 7) (GFELLER et al., 2004).

Os primeiros estudos publicados sobre soldagem de madeira foram realizados por Gfeller et al. (2004), da Escola Suíça de Engenharia para a Indústria da Madeira (SWOOD), e Pizzi et al. (2003), da Escola Nacional Superior de Tecnologia para a Indústria da Madeira – Laboratório de Estudos e Pesquisa com o Material Madeira (ENSTIB-LERMAB), França, que analisaram diferentes tipos de máquinas de solda e melhoraram significativamente a tecnologia.

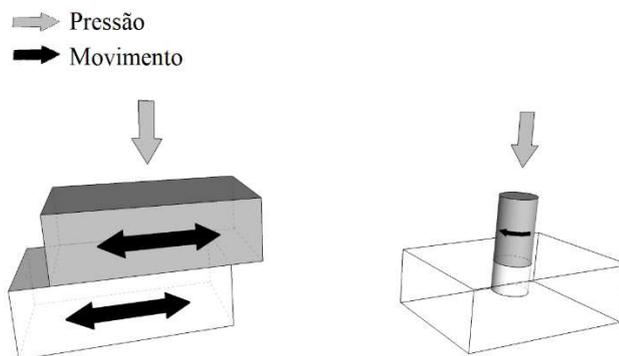


Figura 7. Ilustração das diferentes tecnologias de soldagem por fricção. Fonte: Adaptado Rhême (2014).

Os trabalhos acima citados promoveram a soldagem de superfícies planas de madeira por fricção linear vibracional, sem qualquer adesivo. Gfeller e colaboradores (2004) testaram duas madeiras: uma folhosa, “beech wood” (*Fagus sylvatica*) e uma conífera, “Norway spruce” (*Picea abies*). Já o experimento da equipe liderada por Pizzi testou somente *Fagus sylvatica*. Em ambos experimentos a umidade de equilíbrio higroscópico das peças foi de 12%, os corpos-de-prova tinham dimensões de 150 x 20 x 15 mm, de comprimento, largura e espessura, respectivamente, e foram soldados dois a dois pelo efeito do movimento linear friccional de uma superfície contra a outra, a uma frequência de 100 Hz, formando amostras de 150 x 20 x 30 mm.

A tecnologia de soldagem por fricção linear produz a fricção das superfícies de duas peças planas em contato por meio do deslizamento de uma sobre a outra, por meio de movimentos vibratórios lineares paralelos ao plano da junta (GFELLER et al., 2004).

O mesmo princípio utilizado para soldagem por fricção linear pode ser aplicado para soldagem por rotação, ou rotacional, que é outro processo também gerador de fricção entre as superfícies de contato de partes a serem soldadas, mas diferencia-se fundamentalmente por aplicar-se ao caso específico da fricção de cavilhas introduzidos em furos feitos em peça plana. Nesse caso, o movimento oscilatório segue o alinhamento do eixo da máquina, ao mesmo tempo em que a cavilha cilíndrica gira, fazendo fricção contra a superfície interna do furo. Uma vez que a temperatura necessária na junta tenha sido alcançada, o movimento é interrompido e a cavilha ainda é mantida sob alguma pressão até o resfriamento do conjunto (GERBER e GFELLER, 2000).

A soldagem por fricção linear de madeira é uma tecnologia recente e dispensa o uso de adesivos ou preparação especial da superfície, sendo esta uma das principais vantagens, pois a eliminação do uso de adesivos sintéticos pode reduzir significativamente os custos, bem como os impactos ambientais e de saúde gerados por todo o ciclo de vida desses adesivos (AMIROU et al., 2016).

As duas peças a serem unidas são colocadas em contato sob pressão, e uma parte é mantida estática, enquanto a outra parte se movimenta. As principais degradações físicas na estrutura celular da madeira ocorrem nesta fase do processo, em que os principais compostos amorfos da madeira, como lignina e hemiceluloses, amolecem e escoam sob a estrutura porosa. Quando o movimento de fricção é interrompido, ocorre a segunda fase da soldagem, em que a pressão é mantida durante certo tempo, para permitir que as reações químicas entre os novos

compostos de carbono formados durante o processo ocorram após a fusão, melhorando a qualidade da ligação, e nesta fase ocorre a solidificação da junta (VAZIRI, 2011).

O mecanismo de soldagem de madeira ocorre principalmente devido ao amolecimento e escoamento dos materiais poliméricos amorfos que interligam as células da madeira, principalmente lignina, mas também algumas hemiceluloses, induzido pelas temperaturas elevadas, superiores à 180°C, que são geradas na interface pela fricção mecânica. Na superfície da peça de madeira, parte das fibras se deslocam, ficando parcialmente “fragmentadas”, e ocorre o seu rearranjo, criando um emaranhado de fibras imerso numa matriz fundida (GFELLER et al., 2003; LEBAN et al., 2004).

Após a aplicação do atrito, a pressão é mantida, por certo período, até a solidificação da junta de madeira. Geralmente, há densificação do material soldado, devido a formação do aglomerado de células/fibras de madeira entrelaçadas, que apresenta densidade muito maior do que a madeira na interface com a matriz de lignina/hemiceluloses fundida e re-solidificada, acompanhado por alterações químicas e anatômicas nas regiões próximas da linha de solda (GFELLER et al., 2003; PIZZI, et al., 2004; STAMM, et al., 2005).

Pizzi et al. (2003) ao analisar a linha de solda pela técnica de microdensitometria de Raio-X, verificaram aumento significativo da densidade na interface soldada, porém limitado a uma pequena área próxima da linha de soldagem, com cerca de 0,6 mm de largura. A madeira de *Fagus sylvatica* tinha densidade básica média de aproximadamente 760 kg/m³, enquanto a densidade na região da linha de solda atingiu valores de 1100 a 1200 kg/m³.

O desempenho mecânico de peças unidas por soldagem por fricção é considerado satisfatório quando comparado aos resultados obtidos pela colagem convencional, mas ressalta-se que o mesmo é altamente dependente dos parâmetros do processo e das propriedades da madeira.

Vaziri (2011) descreveu os principais parâmetros do processo de soldagem a serem avaliados para melhor desempenho da técnica:

- Pressão de soldagem, PS (MPa): A pressão exercida na amostra durante o movimento de fricção.
- Tempo de soldagem, TS (s): Duração do processo de soldagem até que o movimento de fricção seja interrompido.
- Frequência de soldagem, FS (Hz): número de oscilações por segundo.
- Pressão de resfriamento, PR (MPa): A pressão exercida sob a amostra soldada após a interrupção do movimento de fricção.

- Tempo de resfriamento, TR (s): Tempo que a amostra soldada é mantida sob pressão após a interrupção do movimento de fricção.
- Amplitude de deslocamento, A (mm): comprimento do deslocamento de uma superfície sobre a outra no movimento de fricção.

O mesmo autor, ainda destaca, que a escolha da espécie, a porcentagem de cerne/alburno, a umidade de equilíbrio higroscópico e as dimensões das peças são as principais características da madeira que influenciam no processo de soldagem.

Dos parâmetros testados por Gfeller et al. (2004) e Pizzi et al. (2003), os que obtiveram melhores resultados foram: tempo de soldagem (TS = 3 segundos), tempo de resfriamento (TR = 5 segundos), pressão de soldagem (PS = 2 MPa), pressão de resfriamento (PR = 2,7 MPa) e amplitude da vibração (A = 3 mm). A frequência de soldagem foi mantida a 100 Hz, uma vez que os experimentos anteriores com altas frequências (240 Hz) mostraram que a temperatura na linha da junta alcançou valores muito altos, o que causou excessiva degradação da madeira na região da interface.

Para ambos estudos, os valores médios de resistência à flexão estática das juntas soldadas ficou entre 10 e 11 MPa, atendendo o limite mínimo exigido pela norma europeia EN 204 (2001), e portanto, os autores concluíram que a soldagem da madeira por fricção mecânica induzida, sem qualquer adesivo na interface, produz juntas soldadas de madeira que atendem os requisitos necessários para uso estrutural, no entanto, essas foram indicadas apenas para uso interno, pois não apresentaram resistência à intempéries e água.

2.4.3 Modificações estruturais, químicas e físicas na linha de solda

Gfeller et al. (2004) mostraram que durante a soldagem da madeira por fricção induzida mecanicamente ocorre a plastificação da lignina, principalmente na lamela média, a qual contém maior teor de lignina. Salienta-se que a temperatura nas superfícies das juntas de ligação alcançou 170 °C ou mais, durante o curto período de fricção no processo de soldagem, e essa temperatura é maior que a temperatura de transição vítrea da lignina e das hemiceluloses (KELLEY et al., 1987).

A mudança de estado físico da lignina e de algumas polioses, bem como os seus escoamentos, causam também o descolamento total ou parcial de longas células (fibras ou traqueídeos) da estrutura da madeira, que se desorganizam em relação aos seus posicionamentos

originais ao se emaranharem no interior de um denso composto amorfo, que recobre as superfícies de contato. Forma-se, então, na interface de soldagem, uma rede de células entrelaçadas, embebida em uma matriz de material fundido, principalmente lignina, e também por polioses, que por resfriamento se solidifica. Esses fenômenos foram observados nos trabalhos de Gfeller et al. (2004) e Pizzi et al. (2003) utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (Figura 8).

Durante o processo de soldagem, algumas das fibras/traqueídeos deslocadas da superfície da madeira, ou seja, que não encontram-se mais conectadas pelo material de interligação (lamela média) são empurradas para fora da junta soldada, como excesso de fibra (Figura 8).

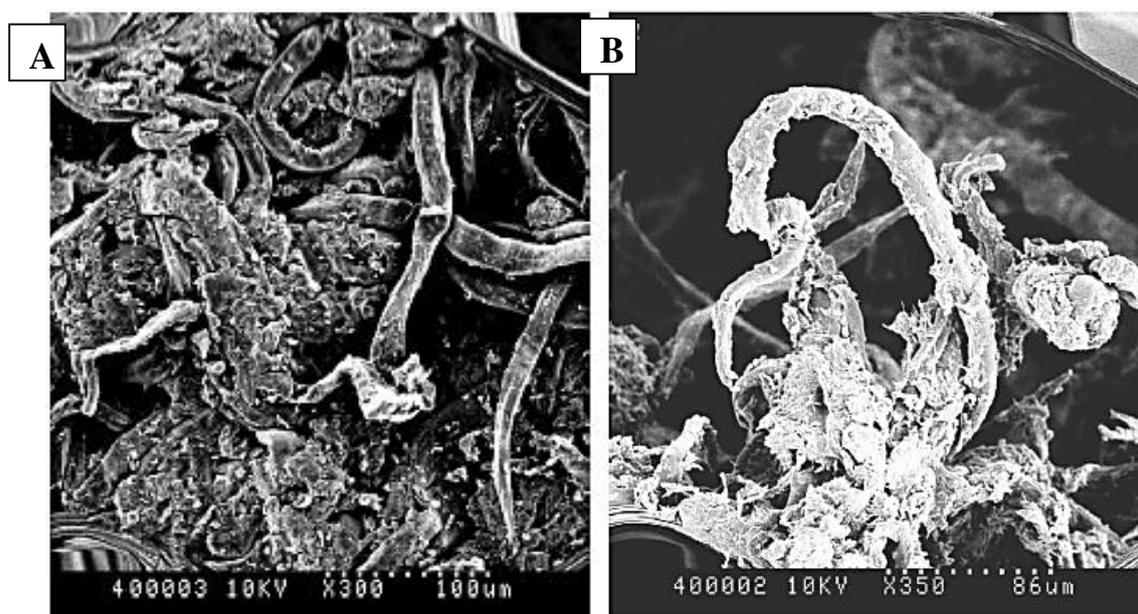


Figura 8. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (A) da rede de células entrelaçadas, embebida em matriz de material fundido, principalmente lignina e (B) de células deslocadas da estrutura principal da madeira e empurradas para fora da junta como excesso de fibra. Fonte: Gfeller et al. (2004).

Sob o ponto de vista físico, ocorre um enganchamento mecânico do material fundido na microestrutura anatômica após a solidificação, devido à sua penetração nos espaços celulares e intercelulares, bem como pelo entrelaçamento das células na nova composição (MÜLLER et al., 2010).

Quanto as modificações químicas, Gfeller et al. (2004) analisaram a região de conexão da soldagem em juntas da madeira *Fagus sylvatica* pela técnica de Ressonância Magnética

Nuclear (RMN) e os resultados indicaram que ocorrem reações de autocondensação e/ou ligações cruzadas envolvendo lignina e furfural, sendo esse último produzido a partir da degradação dos carboidratos com o aumento da temperatura. Segundo os autores, essas reações contribuem pouco na soldagem de madeira induzida mecanicamente utilizando intervalos de tempos curtos, mas sua contribuição aumenta após a finalização da soldagem, no resfriamento, principalmente em longos períodos sob pressão, evidenciado pelo melhor desempenho mecânico da junta de madeira soldada.

2.4.4 Limitações

Enquanto a soldagem por fricção rotacional produz juntas que possuem certo grau de resistência à água a longo prazo, essa é a principal limitação da soldagem por fricção linear, que até então, tem apresentado baixa resistência à umidade. Assim são indicadas apenas para aplicações em usos internos, apesar da sua alta resistência a seco, que atinge as exigências para uso a nível estrutural (MANSOURI et al., 2009).

Para entender as possíveis causas dessa diferença de resistência a umidade das juntas soldadas pelas técnicas de soldagem, estudos mais recentes tem se desenvolvido comparando o comportamento da madeira durante a execução da soldagem pelas diferentes técnicas e os parâmetros utilizadas no processo, a fim de melhorar essa limitação, sem utilização de produtos químicos impermeabilizantes, que prejudicaria o caráter totalmente ecológico da técnica de soldagem (MANSOURI et al., 2009; OMRANI et al., 2009; AMIROU et al., 2017).

Durante a soldagem linear, os primeiros segundos (3-6s), quantidades perceptíveis de fibras são expelidas na interface da linha de solda, e ao final da soldagem, ao redor do perímetro externo da junta tem-se uma “*massa*” de fibras (Figura 9) (MANSOURI et al., 2009), enquanto na fricção rotacional, nenhuma fibra é expelida da interface e as juntas soldadas são resistentes a água, conforme observado por Omrani et al. (2008) ao avaliarem a durabilidade de juntas soldadas de *Fagus sylvatica*, após 4 e 8 meses de exposição a condições climáticas adversas.

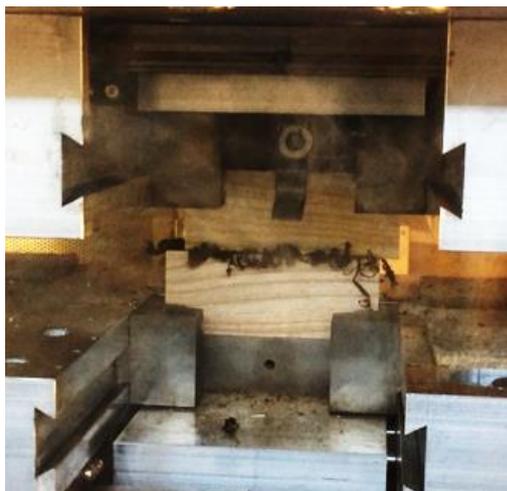


Figura 9. Material fibroso expelido na interface da linha de solda da madeira durante o processo de soldagem.

Segundo Mansouri et al. (2009) esse material fibroso expelido é facilmente removido, e geralmente, quanto maior o tempo de soldagem, maior a quantidade de fibras expelidas e, mais escura e profunda é a solda.

Quanto ao comportamento dos parâmetros utilizados durante o processo de soldagem, observa-se, na Figura 10, o efeito da temperatura na linha de solda na resistência ao cisalhamento de madeira soldada por fricção linear com diferentes tempos, utilizando frequência de 100 Hz, deslocamento de uma peça sobre à outra igual a 3 mm e pressão de soldagem de 1,3 e 2 MPa (GFELLER et al., 2003).

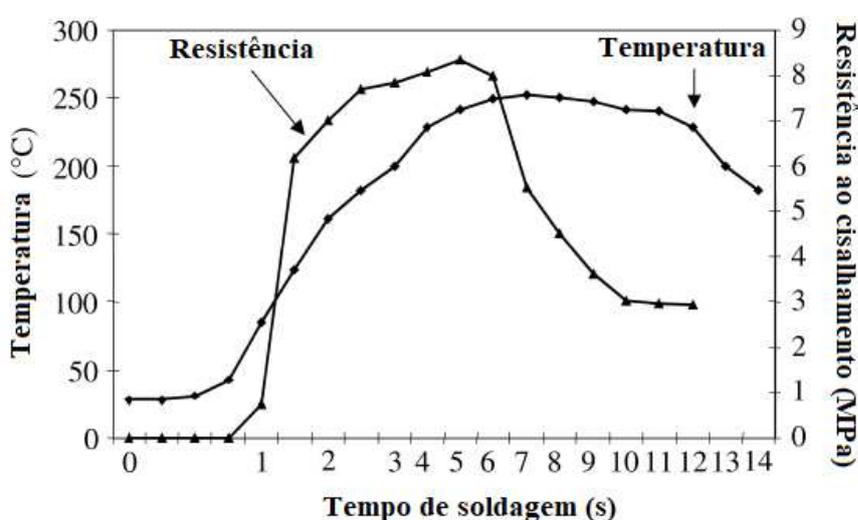


Figura 10. Temperatura e resistência ao cisalhamento em função do tempo de soldagem para frequência de vibração de 100 Hz e amplitude de deslocamento de 3 mm durante a soldagem. Fonte: Adaptado Gfeller et al. (2003).

Os resultados obtidos pelos autores mostraram que tempos de soldagem entre 3 e 6 segundos asseguram maior resistência na linha de solda, sendo essa menos variável, e alcançando temperaturas na faixa de 230–250°C (GFELLER et al., 2003).

Zoulalian e Pizzi (2007) salientam que o aumento da temperatura ocorre de forma diferenciada para a soldagem por fricção rotacional, atingindo temperatura máxima, próxima de 183 °C, em apenas 0,9–1,2 s, a qual diminui, mesmo quando a rotação da cavilha se mantém.

Assim, destaca-se que as principais diferenças entre a soldagem linear e a rotacional são: (1) a taxa de aumento de temperatura para atingir a temperatura útil de soldagem é muito mais rápida na soldagem rotacional que na soldagem linear, uma vez que, 183°C são atingidos em aproximadamente 1s na soldagem rotacional enquanto na soldagem linear essa temperatura é atingida somente com 2,5–3 s (Fig. 4) e (2) quantidade perceptível de fibra é expelida na interface da linha de solda durante a soldagem linear, enquanto na soldagem rotacional não há ejeção de fibras, e essas permanecem na linha de solda.

Dessa forma, as condições dos dois tipos de soldagem geralmente são diferentes: o tempo de soldagem por fricção linear é mais longo (4-5 s sob as condições usadas até agora em experimentos anteriores), portanto, a temperatura de operação é maior (230–250°C), enquanto na soldagem rotacional utilizam-se menores tempos de soldagem, em torno de 1–1,5 s, e a temperatura de operação é menor (183°C) (ZOULALIAN e PIZZI, 2007).

Neste contexto, surgiram estudos baseados no princípio de que, ao alterar os parâmetros de soldagem linear para valores mais semelhantes aos da soldagem rotacional, a resistência à água da junta soldada pode ser aumentada, uma vez que, existe relação entre a frequência de vibração, pressão e amplitude de deslocamento. Portanto, ao variar esses parâmetros, torna-se possível obter a taxa de aquecimento maior e conseqüentemente, limitar a temperatura máxima atingida e diminuir consideravelmente o tempo de soldagem, e ainda, minimizar ou eliminar a quantidade de fibra expelida da interface durante a soldagem (MANSOURI et al., 2009).

Segundo Ganne-Chedeville (2008) essa relação entre tempo de soldagem, frequência e amplitude de deslocamento é de particular importância, uma vez que, ao utilizar tempos mais curtos e menor deslocamento de uma peça sobre a outra durante a soldagem, menores quantidades de fibras são expelidas na interface, indicando menor dano das juntas, resultando em maior resistência à umidade.

Omrani et al. (2009), ao estudarem a resistência à umidade de juntas soldadas, utilizando diferentes parâmetros de processo, verificaram que ao utilizar maior frequência de vibração (150 Hz) e menor amplitude de deslocamento (2 mm) durante a soldagem, houve um aumento

mais rápido da temperatura da linha de solda, alcançando menores temperaturas, permitindo a utilização de tempo de soldagem muito menor (1,5 s) e obtendo-se melhor desempenho da junta, ou seja, maior resistência à água. Os autores verificaram que o tempo de soldagem e a temperatura máxima alcançada foram inversamente proporcionais a resistência à água da junta soldada, ocorrendo redução acentuada na resistência à água em tempos de soldagem maiores que 2 s nas condições utilizadas.

Ainda segundo os autores, sob o ponto de vista físico, a explicação do aumento da resistência à água das juntas devido a variação nos parâmetros de soldagem se deve ao comportamento da temperatura na linha de solda em função do tempo de soldagem e da frequência utilizada, conforme evidenciado na Figura 11.

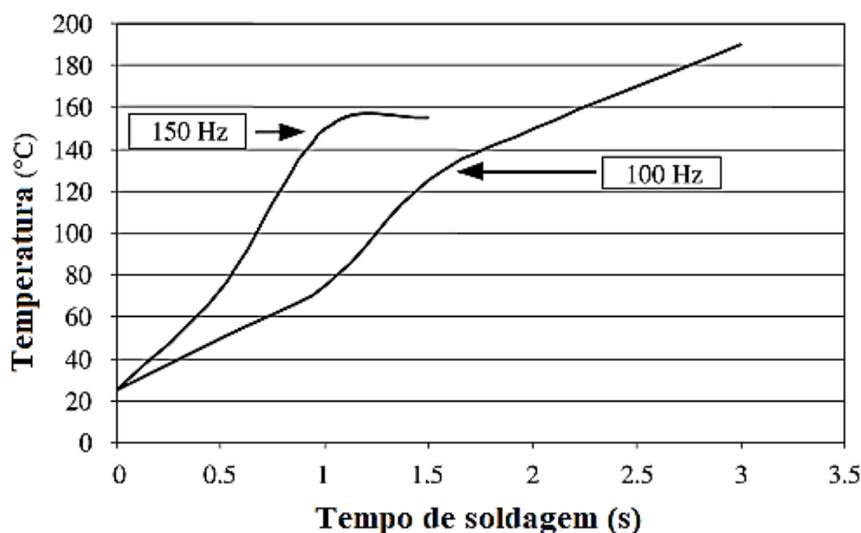


Figura 11. Comparação da taxa de aumento da temperatura durante a soldagem por fricção linear utilizando frequências de 100 e 150 Hz. Fonte: Adaptado de Omrani et al. (2009).

A água contida na junta de madeira evapora à medida que a temperatura atinge 100°C-115°C em ambos os casos, e portanto, observa-se que, quando utiliza-se frequência de 150 Hz, a soldagem ocorre tão rapidamente, que, quando a temperatura de soldagem é alcançada após 1 s, uma alta proporção da água ainda permanece na interface da madeira, na forma de vapor, enquanto para a frequência de 100 Hz, essa mesma temperatura é atingida apenas entre 2,5-3 s, em que maior parte da água evaporou.

Assim, para frequência de 150 Hz, a soldagem ocorre na presença de uma certa quantidade de vapor de água, enquanto ao utilizar 100 Hz, não há presença de vapor d'água quando a temperatura de soldagem é atingida, e essa diferença provavelmente é um fator

responsável pelo menor dano à linha de solda quando utiliza-se menor tempo e maior frequência de atrito no processo de soldagem. (OMRANI et al., 2009).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material de estudo

A parte experimental correspondente à caracterização da madeira de freixo foi realizada nos Laboratórios de Painéis e Energia da Madeira, e Propriedades da Madeira, da Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, Estado de Minas Gerais.

A colagem e soldagem da madeira foram realizadas no *Laboratory of Research on Wood Science* (LERMAB), na *National School of Wood Science and Timber Engineering* (ENSTIB), da *University of Lorraine*, na França.

Foram utilizados lotes comerciais de tábuas de freixo (*Fraxinus excelsior*), *in natura* e termorretificada, provenientes do continente Europeu, para caracterização, colagem e soldagem da madeira. A madeira foi termorretificada a temperatura de 215 °C, por um período de 30-35 horas, conforme informado pelo fornecedor.

Para a colagem da madeira, foram sintetizados dois tipos de adesivos, Resorcinol-fenol-formaldeído (RFF) e Melamina-uréia-formaldeído (MUF).

3.2 Caracterização da madeira

3.2.1 pH e capacidade tampão da madeira

O pH da madeira foi determinado de acordo com a norma TAPPI 252 om-02 (2002), adaptada. As amostras de madeira de freixo, *in natura* e termorretificada, foram transformadas em palitos, moídas em moinho tipo Wiley para a obtenção da serragem, e classificadas nas peneiras de 40/60 mesh. As análises foram realizadas com três repetições por tratamento, foram pesadas 2 g de serragem absolutamente seca para cada repetição, que foram transferidas para um béquer, e posteriormente adicionados 100 mL de água destilada a temperatura de (± 99 °C). O material foi mantido sob fervura em banho maria durante 1 hora, e em seguida filtrado obtendo-se os extratos. Após o resfriamento a temperatura ambiente, foram feitas as medições do pH com pHmetro calibrado para 4 e 7 utilizando-se soluções tampões padronizadas.

Para determinação da capacidade tampão, 50 mL dos extratos foram titulados com solução de H₂SO₄ 0,025N até pH 3, utilizando como indicador o alaranjado de metila, para a determinação da capacidade tampão básica em mmol/L.

3.2.2 Caracterização física, anatômica e química da madeira

A densidade básica foi determinada pelo método de imersão em água, conforme descrito pela norma ABNT NBR 11941 (2003), utilizando 6 repetições para cada tratamento.

O teor de umidade de equilíbrio higroscópico (UEH), a retratibilidade tangencial, radial, axial e volumétrica foram determinados de acordo com os procedimentos estabelecidos na norma ABNT NBR 7190 (1997). Para determinação da UEH seis corpos de prova foram armazenados em câmara climática a 20 °C de temperatura e 65 % de umidade relativa; e pesados após atingirem o equilíbrio com o ambiente e posteriormente secos em estufa a 103 ± 2°C. Para a determinação da retratibilidade, as dimensões lineares de seis corpos de prova foram mensuradas após saturação em água e após sua secagem em estufa (103 ± 2°C).

Para a caracterização anatômica foram mensurados o diâmetro tangencial (µm) e a frequência (mm⁻²) dos vasos; o comprimento (µm), a largura (µm), o diâmetro do lume (µm) e a espessura da parede (µm) das fibras, de acordo com os critérios estabelecidos pela Comissão Pan-americana de Normas Técnicas (COPANT, 1974).

Foram obtidos cortes histológicos com espessura nominal variando de 18 a 20 µm do plano transversal com o auxílio de um micrótomo de deslize, e, posteriormente, montados em lâminas semipermanentes, para posterior visualização e mensuração dos vasos em microscópio óptico.

O preparo do macerado de fibras para dissociação dos elementos anatômicos e suas respectivas mensurações foi realizado de acordo com o método descrito por Ramalho (1987). Foram mensurados 30 vasos e fibras para cada tratamento, utilizando um microscópio óptico com um sistema de captura de imagens com o auxílio do software Axio-Vision.

Para a caracterização química, as amostras foram transformadas em palitos e, posteriormente, moídas em moinho tipo Wiley para a obtenção da serragem, conforme a norma TAPPI T 257 om-92 (1992). As análises químicas foram efetuadas na fração de serragem classificadas nas peneiras de 40/60 mesh, utilizando duas repetições por tratamento. O material foi armazenado em frascos de vidro e condicionado em umidade relativa de 50 ± 2% e temperatura de 23 ± 1 °C.

Após o condicionamento, determinou-se os teores de extrativos totais (TAPPI T 204 cm-97, 1997), e os teores de lignina insolúvel, pelo método Klason, modificado de acordo com o procedimento proposto por Gomide e Demuner (1986). A lignina solúvel foi determinada por espectrometria, conforme Goldschimid (1971), a partir da diluição do filtrado proveniente do procedimento para obtenção da lignina insolúvel. O teor de lignina total foi obtido por meio da soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel.

3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho da madeira

Na análise da madeira por espectroscopia de infravermelho, madeira moída, classificada nas peneiras de 40/60 mesh, foi colocada diretamente no cristal (Diamante/ZnSe) do espectrômetro de infravermelho para aquisição do espectro. O contato entre o cristal e a amostra foi garantido pela aplicação de força (150 N) realizada por um dispositivo aparafusador que pressiona a amostra sob o cristal. Para obtenção de cada espectro, realizou-se 16 varreduras com resolução de 2 cm^{-1} em intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} . Para a análise dos dados utilizou-se o software Origin Pro 8.

3.2.4 Análise termogravimétrica

Para a análise termogravimétrica da madeira utilizou-se o aparelho DTG-60H, Shimadzu. As análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio, a vazão constante de $50\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando-se aproximadamente 2 mg de madeira moída, na fração de serragem classificadas nas peneiras de 40/60 mesh. As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ até temperatura máxima de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A curva termogravimétrica (TG) foi empregada para avaliar a perda de massa em função da temperatura e a curva da derivada primeira da perda de massa (DTG).

A partir das curvas TG, procederam-se os cálculos de perda de massa nos seguintes intervalos de temperatura: temperatura $100\text{-}150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $150\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200\text{-}250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $250\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $300\text{-}350\text{ }^{\circ}\text{C}$, $350\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $400\text{-}450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Calculou-se também a massa residual na temperatura de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, considerando-se a massa úmida da amostra na temperatura ambiente e a massa absolutamente seca, na temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.3 Colagem da madeira

3.3.1 Síntese dos adesivos

Para a síntese do adesivo de resorcinol-fenol-formaldeído (RFF) foi adicionado em balão volumétrico 28,02g de fenol ($2,98 \times 10^{-1}$ mol) e 0,075g de ácido sulfúrico concentrado ($5,96 \times 10^{-4}$ mol) que foi submetido sob refluxo em banho maria sob agitação contínua (temperatura de refluxo = 110°C). Em seguida, 11,90 g de solução de formaldeído 37% ($1,46 \times 10^{-1}$ mol) foi adicionado ao balão volumétrico sob refluxo, gota a gota, durante 20 minutos, e a reação foi mantida sob refluxo por mais 30 minutos (temperatura de refluxo = $\sim 92^\circ\text{C}$).

Depois a mistura foi resfriada para 75°C e foram adicionadas 2,80 g de solução de NaOH 50% ($3,50 \times 10^{-2}$ mol) e 2,40 g de água ($1,33 \times 10^{-1}$ mol). Na sequência, com a temperatura a 75°C adicionou-se 13,87 g de solução de formaldeído 37% ($1,71 \times 10^{-1}$ mol), gota a gota, por 20 minutos. A reação foi mantida sob refluxo por mais 90 minutos.

Após esse período adicionou-se 18,70 g de resorcinol ($1,70 \times 10^{-1}$ mol) (reação exotérmica), a qual foi mantida sob refluxo por 120 minutos. Após transcorrido esse período, a reação foi resfriada para 70°C e adicionou-se 15,20 g de metanol ($4,75 \times 10^{-1}$ mol) para controle da viscosidade. A razão molar do adesivo de RFF foi de 1 mol de resorcinol: 1,8 mol de fenol: 2 mol de formaldeído.

Para a síntese do adesivo de melamina-uréia-formaldeído (MUF) foi adicionado em balão volumétrico 180 g de formaldeído 37% (2,22 mol) com pH da solução ajustado para 9,0 pela adição de NaOH 33%; 44,4 g de uréia (0,74 mol) e 12 g de melamina (0,09 mol), que foi submetido sob refluxo em banho maria sob agitação contínua por 30 minutos (temperatura de refluxo = 90°C).

Em seguida, o pH da mistura foi ajustado para 5,5 com adição de ácido fórmico, e a reação foi mantida sob refluxo por aproximadamente 40 minutos. Após esse período, o pH foi novamente ajustado para 8,5, com adição de NaOH 33%, e em seguida foi adicionado ao balão volumétrico 37,8 g de melamina (0,30 mol), que se manteve sob refluxo por mais 1 hora. O pH da solução foi ajustado para 8,0 e resfriada à 60°C . Então, adicionou-se 11,75 g de ureia (0,19 mol) e a reação foi mantida, à 60°C , por mais 20 minutos.

Transcorrido esse tempo, a solução adesiva foi resfriada para 30°C . A razão molar do adesivo de MUF foi de 1 mol de melamina: 2,4 mol de ureia: 5,7 mol de formaldeído.

3.3.2 Propriedade dos adesivos

O teor de sólidos foi obtido de acordo com os procedimentos descritos na norma ASTM D 1490-01 (2013), sem utilização de carga e catalisador.

O pH dos adesivos foi determinado empregando-se um pHmetro digital, a temperatura de 25°C, calibrado a pH 4 e 7, utilizando-se soluções tampão padronizadas. Utilizou-se aproximadamente 200 mL dos adesivos, sem adição de carga e catalisador, em três repetições, segundo a norma E70-07 (ASTM, 2015).

Foram determinadas as viscosidades dos adesivos de acordo com a norma americana ASTM D 1084-97 (método B). Utilizou-se um viscosímetro de Brookfield (cp), com haste (spindler) número 3, velocidade de 10 rpm, em amostras de aproximadamente 300 mL, sem adição de carga e catalisador, em três repetições, para cada adesivo.

O tempo de trabalho dos adesivos foi determinado com auxílio de um cronômetro, acionado após a adição de agente endurecedor; para cada amostra, o tempo foi obtido até o endurecimento (cura) dos adesivos. Para o adesivo de RFF utilizou-se 20% de catalisador (paraformaldeído) e 20% de carga (farinha de azeitona), em relação ao seu teor de sólidos, e para o adesivo de MUF utilizou-se como catalisador 1% da Solução HCl 33% e 5% da Solução de Cloreto de Amônio 30%, também em relação ao seu teor de sólidos.

3.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para caracterização da estrutura química básica dos adesivos, a fim de verificar se os adesivos sintetizados em laboratório estavam em conformidade com os valores referenciados pelos adesivos comerciais.

Utilizou-se espectrofotômetro PerkinElmer Frontier ATR (reflexão total atenuada) equipado com cristal diamante/ZnSe. Para realização desta análise, cerca de 150 mg de adesivo, sem adição de carga e catalisador, foi depositado diretamente sob o cristal do espectrofotômetro, e os espectros foram obtidos com leitura no intervalo de 4000 a 600 cm^{-1} , 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . Foram realizadas três repetições para cada adesivo e, em seguida, cada espectro foi corrigido e normalizado na linha de base.

3.3.4 Análise Termomecânica dos adesivos

A análise Termomecânica (TMA) é uma técnica versátil que determina as mudanças dimensionais do adesivo em função da temperatura e/ou tempo sob condições de compressão, tensão ou carga zero aplicadas (AZEVEDO, 2014). Por meio desta análise avalia-se as propriedades e o comportamento viscoelástico dos adesivos, acompanhando o processo de polimerização e detectando suas eventuais transições.

Na análise termomecânica, a amostra foi submetida à uma carga constante, sendo monitorada sua deformação por meio de uma sonda, em função do aumento da temperatura.

Foram preparados 2 g do adesivo de RFF, ao qual foi adicionado 8% de catalisador (paraformaldeído) e 8% de carga (farinha de azeitona) em relação ao seu teor de sólidos e também 2 g do adesivo de MUF, o qual adicionou-se 3% de catalisador de cloreto de amônia, solução a 30%, em relação ao seu teor de sólidos.

Para realização da análise de TMA, foram aplicados 12 mg do adesivo líquido preparado sob duas lâminas de madeira de faia (*Fagus sylvatica*), que geralmente são utilizadas para esta análise, com dimensões de 17 x 5 x 0,5 mm³ cada, e esta junta foi levada para o analisador termomecânico. Todas as análises foram conduzidas sob as seguintes condições: 12 mg de adesivo, taxa de aquecimento de 10 °C/min, intervalo de temperatura de 25 °C até 250 °C. Foi utilizado o analisador termomecânico com controlador TA (Mettler TMA 40), e o software STARe para o processamento dos dados.

Curvas de força x deformação, que permite o cálculo do módulo de elasticidade (MOE), foram obtidas pelo método TMA, ao submeter as juntas de madeira de faia ao ensaio mecânico de resistência à flexão em três pontos equidistantes da junta colada.

3.3.5 Determinação do ângulo de contato

Foram medidos os ângulos de contato da água e dos adesivos RFF e MUF, sem adição de carga e catalisador, com a superfície da madeira de freixo (*Fraxinus excelsior*), *in natura* (testemunha) e termorretificada. Utilizou-se o medidor de ângulo de contato EasyDrop, Krüss.

O ensaio foi realizado em ambiente com temperatura de 22 ± 2 °C e 65 ± 5% de umidade relativa, e inicialmente, adicionou-se uma gota de adesivo de, aproximadamente, 35 µL sobre a superfície da madeira, utilizando-se uma seringa com capacidade de 1 mL. Quando depositada a primeira gota acionou-se o cronômetro, e foram obtidos os valores dos ângulos de contato

entre a água e a superfície da madeira e depois do adesivo e a madeira, nos tempos de 3, 10, 20, 30, 60, 90 e 120 segundos, determinado diretamente pelo software DAS (Figura 12). O procedimento foi repetido 10 vezes para cada tratamento, obtendo-se a média do ângulo de contato por tratamento nos tempos utilizados.

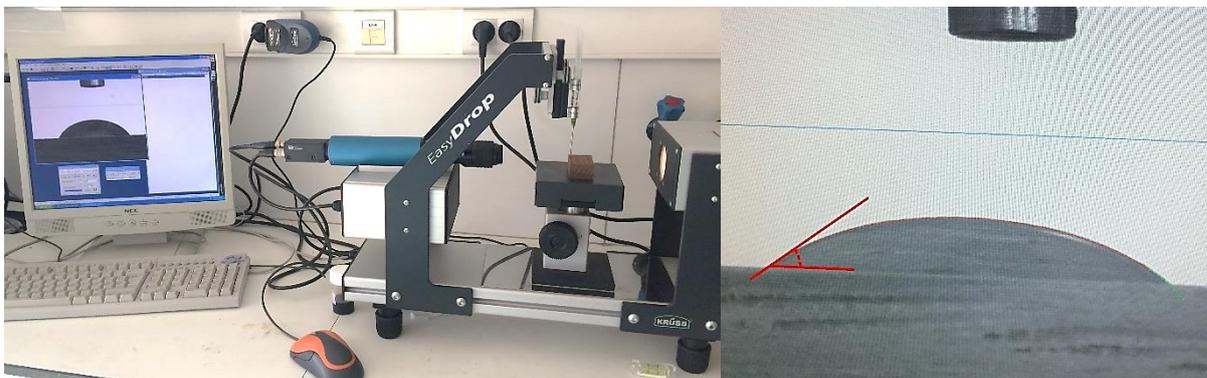


Figura 12. Medição do ângulo de contato do adesivo com a superfície da madeira.

3.3.6 Colagem e resistência ao cisalhamento da linha de cola

Para a determinação da resistência ao cisalhamento da linha de cola e porcentagem de falha na madeira, lâminas de madeira de freixo, *in natura* e termorretilhada, nas dimensões 2,0 x 4,0 x 50,0 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, foram coladas empregando-se gramatura de 300 g/m² de adesivo. Para o adesivo de resorcinol-fenol-formaldeído (RFF), foram adicionados 20% de catalisador (paraformaldeído) e 20% de carga (farinha de azeitona), em relação ao seu teor de sólidos. Para o adesivo de melamina-uréia-formaldeído (MUF) utilizaram-se os catalisadores ácido clorídrico (HCl) e Cloreto de Amônio (NH₄Cl) nas quantidades de 1 e 5% em relação ao seu teor de sólidos, respectivamente.

Após a aplicação do adesivo, em face dupla, no sentido longitudinal tangencial, as lâminas foram prensadas a frio com prensa manual, na pressão de 12 kgf/cm², por um período de 24 horas. Após a prensagem, peças coladas foram acondicionadas em câmara de climatização a 20 ± 2 °C de temperatura e 65 ± 3% de umidade relativa até atingirem massa constante.

Os corpos de prova foram seccionados de acordo com a norma europeia NF B51-032 (1981) para juntas coladas de madeira, nas dimensões de 4,0 x 4,0 x 5,0 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, para determinação da resistência ao cisalhamento e

porcentagem de falha na madeira. Foram ensaiados 18 corpos de prova por tratamento, sendo dez na condição seca e oito na condição úmida após 24 horas de imersão em água à $20 \pm 3^\circ\text{C}$.

3.3.7 Estudo da interface madeira-adesivo

O estudo da interface madeira-adesivo foi realizado a partir de imagens da linha de cola e da determinação de sua espessura. Foram retiradas duas amostras de cada junta colada, *in natura* e termorretificada, coladas com os adesivos de RFF e MUF. As amostras, com dimensões de 4,0 x 4,0 x 5,0 cm de espessura, largura e comprimento, respectivamente, foram sucessivamente lixadas com lixas grau 400, 600, 1200 e 2000, no plano transversal, para melhor visualização da estrutura anatômica e linha de cola.

Imagens da linha de cola das amostras foram obtidas com auxílio de uma lupa com aumento de 0,8 X acoplada a um sistema de captura de imagens utilizando o software Axio-Vision. Para a obtenção da espessura média (μm) da linha de cola principal, foram realizadas 20 medições para cada tratamento. Cada medição foi feita de uma extremidade a outra na largura da linha de cola principal, não sendo considerada a penetração do adesivo nas estruturas anatômicas da madeira.

3.4 Soldagem da madeira por fricção linear

A soldagem foi realizada entre duas peças de madeira de Freixo (*Fraxinus excelsior*), com dimensões de 10,0 x 5,0 x 2,0 cm (comprimento x largura x espessura) cada, formando juntas soldadas de aproximadamente 10,0 x 10,0 x 2,0 cm, por movimento linear friccional de uma superfície contra a outra no sentido longitudinal radial da madeira, a uma frequência de 150 Hz, utilizando uma máquina mecânica de soldagem de vibração LVW 2361 (Mecasonic, Annemasse, França).

A máquina utilizada para soldagem (Figura 13) é formada por uma estrutura na qual uma mesa móvel é suspensa por molas, e essa parte móvel, que prende uma das peças, é colocada em vibração, como resposta à tensão das molas, por um princípio eletromagnético, enquanto a outra peça permanece presa a uma mesa fixa.



Figura 13. Máquina de soldagem de vibração LVW 2361 (Mecasonic, Annemasse, França).

Na Tabela 1 estão descritos os parâmetros avaliados, que foram o tempo de soldagem (3 a 6 s), pressão exercida nas superfícies durante a soldagem (13 a 16 MPa), e pressão de resfriamento (8 e 10 MPa), uma vez que, quando o estado de fusão é alcançado nas superfícies da junta, o processo vibracional interrompe-se e a pressão exercida é brevemente mantida para assegurar o contato das peças até a solidificação da ligação. Os parâmetros foram estabelecidos a partir de resultados obtidos em testes preliminares (Apêndice A).

Tabela 1. Parâmetros utilizados para soldagem da madeira de Freixo, *in natura* e termorretificada

Tratamento	Tempo de soldagem (s)	Tempo de resfriamento (s)	Pressão de soldagem (MPa)	Pressão de resfriamento (MPa)
1			6+8	
2	3 (1+2)	10	7+8	8
3			8+8	
4			5+8	
5	4 (1+3)	10	6+8	8
6			7+8	
7			8+8	
8			5+8	
9	4 (1+3)	10	6+8	10
10			7+8	
11			8+8	

Para a realização da soldagem, o procedimento foi dividido basicamente em duas etapas. A primeira foi a soldagem, propriamente dita, onde há o movimento de fricção de uma peça sobre a outra. A segunda o resfriamento, em que o movimento de fricção foi interrompido e a pressão mantida por determinado tempo.

A primeira etapa, soldagem, foi realizada em dois ciclos. O primeiro ciclo correspondeu a um pré-aquecimento para acelerar progressivamente o tempo e a pressão de soldagem, e no segundo ciclo, a soldagem continuou a ocorrer, repetindo ou alterando o tempo e a pressão utilizada no primeiro ciclo. Exemplificando a interpretação dos tratamentos aplicados para obtenção dos melhores parâmetros de soldagem (Tabela 1), durante a soldagem o tempo foi dividido em dois ciclos sucessivos de 1s e 2s, cada um sob uma pressão de 6 e 8 MPa, respectivamente, a uma amplitude de deslocamento de 2 e 2 mm, respectivamente. Em sequência, na fase de resfriamento, foi mantido um tempo de 10 s à pressão de 8 MPa com zero (0 mm) amplitude de deslocamento. Foram mantidos constantes os parâmetros de tempo de resfriamento (10s), a amplitude de deslocamento durante a soldagem (2 mm) e após a interrupção da fricção (0 mm).

3.4.1 Resistência ao cisalhamento na linha de solda

Após a soldagem da madeira, as amostras foram condicionadas em câmara climática (20°C e 65% de umidade relativa) até atingirem massa constante. Depois foram confeccionados os corpos de prova com as dimensões de 5,0 x 10,0 x 2,0 cm (comprimento, largura e espessura, respectivamente), para determinação da resistência ao cisalhamento na linha de solda (Figura 14).

Foram ensaiados oito corpos de prova para cada tratamento, sendo seis para determinação da resistência ao cisalhamento na linha de solda em condição seca e dois em condição úmida após 24 horas de imersão em água à $20 \pm 3^\circ\text{C}$ (Apêndice B). Os procedimentos foram realizados de acordo com a norma europeia NF B51-032 para juntas coladas de madeira.



Figura 14. Corpo de prova da madeira *in natura* para ensaio de resistência ao cisalhamento na linha de soldagem.

3.5 Delineamento experimental

3.5.1 Caracterização da madeira

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado (DIC) com 2 tratamentos (madeira *in natura* e termorretificada). Para a análise estatística utilizou-se o software Statistica 7.0. Os dados foram submetidos ao teste Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias, e para avaliar o efeito do tratamento térmico nas propriedades da madeira, foi aplicado o teste t-Student, com nível de significância de 95% de confiança.

3.5.2 Colagem da madeira

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado (DIC) com 4 tratamentos, sendo 2 tratamentos da madeira (*in natura* e termorretificada) e 2 adesivos (RFF e MUF). Os dados foram submetidos aos testes de Cochran e não apresentaram homogeneidade de variâncias, portanto, realizou-se análise estatística descritiva, com valores médios e desvio padrão.

3.5.3 Soldagem da madeira

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado (DIC) com 22 tratamentos, sendo 2 tratamentos da madeira (*in natura* e termorretificada) e 11

combinações dos parâmetros de soldagem. Realizou-se análise estatística descritiva, com valores médios e coeficiente de variação.

Os dados também foram analisados pelo método de Tocher, apresentado em Cruz e Carneiro (2006), com o objetivo de agrupar os tratamentos semelhantes entre si. Foram avaliados o efeito da pressão de soldagem e de resfriamento separadamente, utilizando apenas os tratamentos com tempo de soldagem igual a 4 s (tratamentos 4 a 11); e também do tempo e da pressão de soldagem separadamente, utilizando apenas os tratamentos com pressão de resfriamento igual a 8 MPa (tratamentos 1, 2, 3, 5, 6 e 7).

O método de Tocher é um método hierárquico de ligação simples, que consiste na formação de um grupo inicial com o par de indivíduos mais similares identificados na matriz de dissimilaridade. A partir desta valia-se a possibilidade de inclusão de novos indivíduos, adotando o critério de que a distância média intragrupo deve ser menor que a distância média intergrupo (CRUZ et al., 2011).

Para comparar os métodos de ligação, utilizou-se os valores médios de resistência ao cisalhamento das juntas coladas e soldadas, selecionando o melhor adesivo, que foi o resorcinol-fenol-formaldeído para as juntas coladas *in natura* e termorretificada; e a melhor combinação de parâmetros da soldagem, que foi o tratamento 8 (tempo de soldagem = (1+3)s; tempo de resfriamento = 10s; pressão de soldagem = (5+8) MPa ; pressão de resfriamento = 10MPa) para a madeira *in natura* e o tratamento 4 (tempo de soldagem = (1+3)s; tempo de resfriamento = 10s; pressão de soldagem = (5+8) MPa ; pressão de resfriamento = 8MPa) para madeira termorretificada.

Esta parte experimental foi conduzida em delineamento inteiramente casualizado com arranjo fatorial 2 x 2, tendo como fatores o método de ligação (2 níveis: colagem e soldagem) e o tratamento da madeira (2 níveis: *in natura* e termorretificada). Quando o efeito da interação entre método de ligação x tratamento da madeira foi significativa pela análise de variância pelo teste F ($p \leq 0,05$), evidenciando a existência de dependência entre os fatores considerados, procedeu-se o desdobramento da interação e comparação entre médias pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da madeira

4.1.1 pH e capacidade tampão da madeira

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios de pH e capacidade tampão para a madeira de freixo, *in natura* e termorretificada.

Tabela 2. Valores médios de pH e capacidade tampão para a madeira de freixo, *in natura* e termorretificada

Tratamento	pH inicial	Capacidade tampão (mmol/L)
<i>In natura</i>	6,31* (0,0)	0,292* (0,1)
Termorretificada	5,50 (0,1)	0,479 (0,2)

*: significativo (teste t, $\alpha = 5\%$).

Os valores entre parênteses correspondem ao coeficiente de variação.

Observa-se redução significativa do pH da madeira com o tratamento térmico. Esta acidificação está associada, principalmente, a presença dos ácidos acético e fórmico gerados pela degradação das hemiceluloses.

Windeisen e Wegener (2009), também, verificaram redução nos valores de pH da madeira de freixo após o tratamento térmico, à 200 °C por 4 h, obtendo valores de 5,1 na madeira *in natura* e 3,6 na madeira tratada termicamente.

Alterações nos valores de pH da madeira podem afetar a colagem, uma vez que, a natureza alcalina ou ácida da superfície da madeira pode interferir na cura do adesivo, retardando ou acelerando-a, dependendo do tipo de adesivo utilizado, e como o tratamento térmico da madeira pode resultar na diminuição do pH, a qualidade da colagem pode ser alterada (BOONSTRA et al., 2007).

Segundo Pizzi (1983) essa acidificação do meio pode neutralizar catalisadores alcalinos usados nos adesivos resorcinol-fenol-formaldeído, retardando ou até impedindo a sua cura. Por outro lado, baixo pH na superfície da madeira pode acelerar as reações químicas dos adesivos amínicos catalisadas por ácido, como ureia-formaldeído e melamina-formaldeído.

A capacidade tampão representa a capacidade da madeira de resistir à variação de pH do meio. O valor do pH da madeira, assim como sua capacidade tampão variam de acordo com a espécie (ALMEIDA, 2009).

Para a madeira de freixo, a capacidade tampão foi significativamente influenciada pelo tratamento térmico, e houve um aumento no valor médio desta propriedade de 64,0% na madeira termorretificada. Isso significa que os extratos da madeira tratada termicamente podem estar menos disponíveis, menos solúveis em água e/ou degradados e, por isso, menos reativos (PEREIRA, 2013), ou seja, a madeira se torna mais resistente à variação de pH do meio, e portanto, é necessário que mais solução ácida titulante seja utilizada para reduzir o pH do extrato para 3.

Souza et al. (2017) ao avaliarem a influência do tratamento térmico no pH e capacidade tampão de madeiras de pinus e eucalipto, tratadas a 220°C, também verificaram que a madeira tornou-se mais ácida e com maior capacidade tampão após o tratamento térmico.

4.1.2 Caracterização física da madeira

Não houve efeito significativo do tratamento térmico na densidade básica da madeira de freixo (Tabela 3).

Soratto (2012) ao avaliar o efeito de diferentes atmosferas (vácuo, nitrogênio e vácuo + nitrogênio) e temperaturas (140, 180 e 220 °C) de termorretificação nas propriedades de madeira de eucalipto, também não observou efeito significativo da termorretificação na densidade básica. Brito et al. (2006) também verificaram essa mesma tendência em madeira de *Eucalyptus grandis* aquecidas a 120, 140, 160, 180 e 200 °C.

Tabela 3. Valores médios de densidade básica e umidade de equilíbrio higroscópico para a madeira de freixo, *in natura* e termorretificadas

Tratamento	Densidade básica (g.cm⁻³)	Umidade de Equilíbrio Higroscópico (%)
<i>In natura</i>	0,54 ^{ns} (0,03)	12,41* (0,1)
Termorretificada	0,53 (0,0)	6,26 (0,2)

ns: não significativo (teste t, $\alpha = 1\%$); *: significativo (teste t, $\alpha = 5\%$).
Os valores entre parênteses correspondem ao coeficiente de variação.

Yildiz (2002) estudando o efeito do tratamento térmico na densidade básica de madeiras de faia e abeto, aquecidas a 130 °C por 2 h, encontrou acréscimo de 2,25 e 1,72% das amostras termorretificada em relação a madeira *in natura*. O mesmo autor observou que, quando utilizou-se tempos de tratamento mais longos e temperaturas mais altas, houve redução da densidade básica, e as maiores reduções ocorreram nas amostras tratadas a 200° por 10 h, com 18,37 e 10,53 % de decréscimo para faia e abeto, respectivamente.

Dessa forma, verifica-se que a densidade básica da madeira quando submetida ao tratamento térmico depende da combinação de vários fatores, tanto relacionado a espécie quanto as variáveis do processo, principalmente temperatura e tempo de exposição.

Moliński et al. (2016) observaram redução nos valores de densidade básica da madeira de *Fraxinus excelsior* após o tratamento térmico, e verificaram que quanto maior a temperatura de tratamento, maior a redução da densidade básica. Os autores encontraram valores médios de 0,708 g.cm⁻³ para a madeira *in natura*, e de 0,683 e 0,646 g.cm⁻³ para madeira termorretificada, a 190 e 200 °C, respectivamente.

Observa-se que houve uma redução de 49,5% na umidade de equilíbrio higroscópico – UEH da madeira após o tratamento térmico (Tabela 3). De acordo com Tjeerdsma e Militz (2005) a higroscopicidade da madeira tratada termicamente pode ser reduzida em até 60% se comparada a não tratada. Salienta-se que para a madeira em estudo, o tratamento foi eficiente, uma vez que, obteve-se madeira menos higroscópica, sem afetar a densidade básica.

Na Tabela 4 são apresentados os valores médios percentuais das retrações radial, tangencial, axial e volumétrica da madeira de freixo *in natura* e termorretificada.

Tabela 4. Valores médios de retratibilidade da madeira de freixo, *in natura* e termorretificada

Tratamento	Retração radial (%)	Retração tangencial (%)	Retração axial (%)	Retração volumétrica (%)
<i>In natura</i>	5,91* (0,2)	7,83* (2,0)	0,22 ^{ns} (0,1)	14,46* (2,1)
Termorretificada	2,64 (0,5)	4,32 (0,4)	0,19 (0,1)	7,29 (0,9)

ns: não significativo (teste t, $\alpha = 5\%$); *: significativo (teste t, $\alpha = 5\%$).
Os valores entre parênteses correspondem ao coeficiente de variação.

Verifica-se que a madeira termorretificada se tornou mais estável dimensionalmente, com reduções significativas nas retrações radial, tangencial e volumétrica de 55,3; 44,8 e 49,6%, respectivamente.

A redução da umidade de equilíbrio higroscópico e das contrações lineares e volumétricas que ocorreram na madeira após o tratamento térmico, deve-se à menor quantidade de água adsorvida pelas paredes da célula em consequência da redução dos grupos hidroxilas. Isto se deve às reações de oxidação e desidratação dos polímeros, principalmente das hemiceluloses, ou ainda, pela substituição dos grupos OH por outros de caráter hidrofóbico *O*-acetil; e ao aumento da cristalinidade da celulose e das ligações cruzadas da lignina (BOONSTRA e TJEERDSMA, 2006; JÄMSÄ e VIITANIEMI, 2001).

Valores próximos de retratibilidade de madeira de freixo foram encontrados por Sinković et al. (2012) ao compararem as propriedades físicas da madeira sem tratamento e tratada termicamente à 200 ° C por 48 h. Os autores encontraram valores médios de 6,96 e 9,00% de retração radial e tangencial, respectivamente, para testemunha, e 3,45 e 2,15% de retração radial e tangencial, respectivamente, para a madeira termorretrificada.

4.1.3 Caracterização anatômica da madeira

Os anéis de crescimento da madeira de freixo são distintos e se destacam pela porosidade em anel, onde ocorre maior concentração de vasos de maior diâmetro no início do período vegetativo. Os vasos são predominantemente solitários com rara ocorrência de geminados, não obstruídos e com formato circular a oval. As fibras são libriformes, não septadas, com pontuações simples. O parênquima axial predominante é do tipo paratraqueal escasso. Os raios são bisseriados com rara ocorrência de unisseriados e multisseriados (Figura 15).

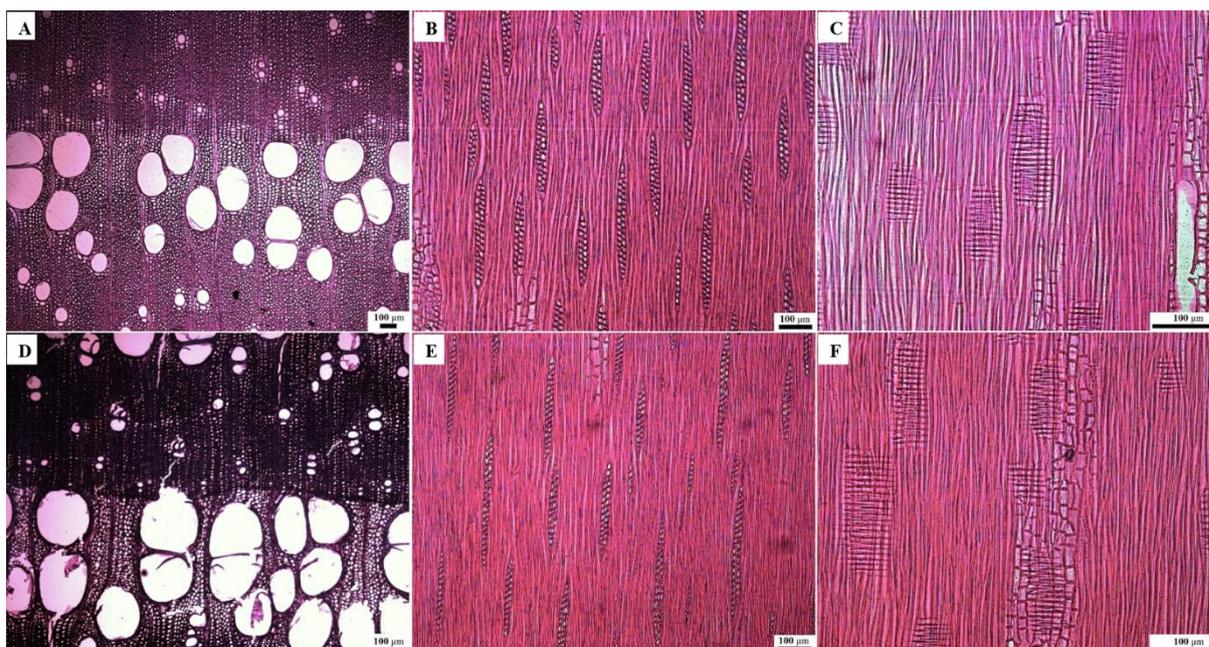


Figura 15. Fotomicrografias das seções transversal (A), tangencial (B), e radial (C) da madeira de freixo *in natura*, e das seções transversal (D) tangencial (E), e radial (F) da madeira de freixo termorretificada.

Ao comparar as fotomicrografias da madeira *in natura* e termorretificada, verifica-se que a estrutura celular foi pouco alterada. Apenas foram observadas pequenas deformações e aumento no diâmetro dos vasos no plano transversal (Figuras 15).

Na anatomia quantitativa, observou-se aumento significativo no diâmetro dos vasos, para a madeira termorretificada, e redução de sua frequência (Tabela 5).

Tabela 5. Valores médios de diâmetro (μm) e frequência (mm^2) dos vasos, para o lenho inicial e tardio da madeira de freixo, *in natura* e termorretificada

Tratamento	Diâmetro (μm)	Frequência (mm^2)
<i>In natura</i>	103,32* (24,0)	10,8* (1,6)
Termorretificada	164,37 (62,67)	9,50 (1,3)

*: significativo (teste t, $\alpha = 1\%$).

Os valores entre parênteses correspondem ao coeficiente de variação.

Neto (2015) ao estudar o efeito da temperatura na anatomia de madeiras de *Eucalyptus urophylla* e *Corymbia citriodora* em processo de carbonização, também, observou aumento no

diâmetro dos vasos com o aumento da temperatura. Para a frequência de vasos não houve tendência bem definida.

Esteves e Pereira (2009) sugerem que o aumento nas dimensões dos vasos da madeira após o tratamento térmico, pode ser devido a remoção dos componentes químicos da parede celular, embora os autores não tenham encontrado grandes diferenças entre as dimensões das células.

O comprimento das fibras não foi influenciado pelo tratamento térmico, mas houve redução significativa na sua largura, diâmetro do lume e espessura da parede (Tabela 6). Isto pode estar relacionada a contração das fibras devido à saída da água impregnada nos espaços submicroscópicos da parede celular e à liberação de substâncias voláteis ou gases provenientes da decomposição dos constituintes químicos da madeira durante o tratamento térmico.

Tabela 6. Valores médios de comprimento, largura, diâmetro do lume e espessura da parede (μm) das fibras da madeira de freixo, *in natura* e termorretificada

Tratamento	Comprimento (μm)	Largura (μm)	Diâmetro do lume (μm)	Espessura da parede (μm)
<i>In natura</i>	1336,26 ^{ns} (225,7)	25,41* (4,0)	14,53* (3,8)	5,44* (0,7)
Termorretificada	1417,16 (182,49)	21,81 (2,7)	11,98 (2,9)	4,86 (0,5)

ns: não significativo (teste t, $\alpha = 1\%$); *: significativo (teste t, $\alpha = 5\%$).
Os valores entre parênteses correspondem ao coeficiente de variação.

Lengowski (2011) ao comparar a estrutura anatômica das madeiras de *Pinus taeda*, *Eucalyptus grandis* e *Tectona grandis in natura* e tratadas termicamente a uma temperatura final de 160 °C, por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura, também, observou que a estrutura anatômica não sofreu alterações após o tratamento térmico. O autor observou apenas alterações morfológicas, como redução na espessura das paredes e a presença de fissuras nos raios na seção transversal para as três espécies estudadas.

Andersson et al. (2005) ao estudarem madeiras termorretificadas de *Pinus sylvestris* utilizando técnicas de Raio-X, observaram que o tratamento térmico não alterou a estrutura anatômica da madeira à nível micrométrico, porém houve aumento na quantidade de rachaduras na parede celular. As alterações nas propriedades da madeira (físicas, mecânicas e durabilidade natural) foram decorrentes, principalmente, da modificação da composição química da parede celular do que por alterações anatômicas.

Mburu et al. (2007) verificaram a partir da análise microscópica da madeira de *Grevillea robusta* modificada termicamente a 250 °C, por quatro horas, que a estrutura anatômica foi pouco alterada pela ação do processo, em que vasos, fibras e parênquima (longitudinal e radial) mantiveram suas formas naturais.

4.1.4 Caracterização química da madeira

Observa-se que o tratamento térmico aumentou significativamente o teor de extrativos da madeira (Tabela 7), corroborado com os estudos de vários autores, tais como Jebrane et al. (2018); Esteves et al. (2008), Hakkou et al. (2005), Pierre et al. (2011), Repellin e Guyonnet (2005) e Windeisen et al. (2007).

De acordo com estes autores, o aumento do conteúdo de extrativos se deve principalmente, ao início da degradação das hemiceluloses, que produzem novos componentes extraíveis, e à medida que a severidade da degradação térmica aumenta, atingindo temperaturas superiores a 200 °C, os teores de extrativos começam a reduzir, pelo início de sua degradação térmica.

Tabela 7. Valores médios dos teores de extrativos, lignina total e holoceluloses, para a madeira de freixo, *in natura* e termorretificada

Tratamento	Extrativos (%)	Holoceluloses (%)	Lignina Insolúvel (%)	Lignina solúvel (%)	Lignina Total (%)
<i>In natura</i>	6,59* (0,1)	67,20* (0,4)	24,74* (0,39)	1,47* (0,07)	26,21* (0,3)
Termorretificada	8,25 (0,1)	55,96 (1,2)	35,23 (1,51)	0,55 (0,01)	35,78 (0,1)

*: significativo (teste t, $\alpha = 5\%$).

Os valores entre parênteses correspondem ao coeficiente de variação.

Segundo Esteves e Pereira (2009) a maioria dos extrativos degrada-se durante o tratamento térmico, especialmente os compostos mais voláteis. No entanto, novos componentes que podem ser extraídos da madeira são formados, resultantes da degradação dos componentes estruturais da parede celular. As gorduras e ceras são os primeiros compostos a serem eliminados da madeira, seguidos por ácidos graxos e ácidos resínicos.

Os teores de holoceluloses na madeira foi reduzido significativamente de 16,7% após a termorretificação. Isto se deve principalmente à degradação das hemiceluloses, que são mais suscetíveis às reações químicas de degradação e menos tolerantes à ação do calor por ter menor grau de polimerização que a celulose, e por ser um constituinte amorfo, com pequenas ramificações ligadas a sua cadeia principal.

Os teores de lignina insolúvel e total aumentaram significativamente 42,4 e 36,5% na madeira termorretificada, enquanto a lignina solúvel, que foi degradada em baixas temperaturas, reduziu 62,5%. Resultados semelhantes também foram registrados por vários outros autores, tais como Repellin e Guyonnet (2005); Esteves et al. (2008); Soratto (2012) e Silva (2012). Isso não significa que a massa de lignina aumentou na madeira, mas sim, que a sua proporção na parede celular é aumentada em decorrência da redução do teor de holoceluloses.

Além disso, reações de condensação da lignina como sugerido por Tjeerdsma et al. (1998), muito provavelmente também contribui para o maior teor de lignina, onde os produtos da clivagem das hemiceluloses (despolimerização), como por exemplo o furfural, estão disponíveis e podem reagir com os compostos da lignina fenólica, aumentando os seus teores na madeira.

Ressalta-se que a lignina determinada usando o método padrão, em amostras de madeira tratadas termicamente, provavelmente, não se refere a lignina pura, uma vez que vários autores sugeriram reações de condensação com outros componentes da parede celular, resultando em mais ligações cruzadas, contribuindo para o aumento aparente do conteúdo de lignina (TJEERDSMA e MILITZ, 2005; BOONSTRA e TJEERDSMA, 2006; ESTEVES et al., 2008).

Percentuais de lignina de *Pinus pinaster* aumentaram de 28% para 41%, 54% e 84%, respectivamente, durante 0,5, 1 e 4 horas de tratamento térmico a 260 °C (BOURGOIS e GUYONNET 1988), e a madeira termorretificada, também, apresentou menor teor de hemiceluloses.

Silva (2012), ao estudar o efeito do tratamento térmico nas propriedades da madeira de *Pinus taeda* e *Eucalyptus. citriodora*, observou redução no teor de holoceluloses e aumento no teor de lignina para a madeira termorretificada a 220 °C de 9,3 e 43,2%, respectivamente, para madeira de pinus e de 12,7 e 70%, respectivamente, para o eucalipto.

4.1.5 Espectroscopia de Infravermelho da madeira

A composição química da madeira, também, foi determinada pela técnica de espectroscopia de infravermelho (FTIR), para visualizar as modificações ocorridas na madeira quando submetidas ao tratamento térmico. Na Figura 16 são apresentados os espectros da madeira de freixo *in natura* e termorretrificada, assim como as principais bandas de absorção observadas com suas respectivas atribuições (Tabela 8).

Algumas modificações químicas entre a madeira *in natura* e termorretrificada foram observadas por meio da análise FTIR. Salienta-se que a interpretação dessas modificações são complexas, uma vez que, há várias reações ocorrendo ao mesmo tempo, conforme relatado por Esteves et al. (2013). As alterações químicas encontradas foram semelhantes às relatadas anteriormente por Tjeerdsma e Militz (2005) e Brosse et al. (2010). As mudanças nas bandas de absorção dizem respeito tanto aos grupos funcionais quanto ao sistema aromático da lignina, e para exemplificar as principais alterações, algumas bandas de absorção serão discutidas a seguir.

Tabela 8. Atribuições das principais bandas do espectro de infravermelho para a madeira de freixo

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3340	Estiramento O – H de grupos hidroxilas
2894	Estiramento C – H de grupos CH ₂ -CH ₃
1734	C = O em xilanas (hemiceluloses)
1600	Esqueleto aromático (lignina)
1510	Esqueleto aromático (lignina)
1315	C-O (siringil)
1245	C-O (hemiceluloses)
1105	Esqueleto aromático (lignina)
1024	C-O-C
897	C ₁ , carbono em hemiceluloses e celulose (anel piranóide)

As mudanças químicas ocorridas durante o tratamento térmico da madeira iniciam pelas reações de desacetilação, seguida por despolimerização, a qual é catalisada pelo ácido acético liberado (TJEERDSMA et al., 1998; SIVONEN et al., 2002; NUOPPONEN et al., 2004). Ao

mesmo tempo, ocorre uma desidratação dos carboidratos, resultando na redução dos grupos OH acessíveis com a formação de furfural e hidroximetilfurfural. As ligações de lignina são clivadas, resultando em maior concentração de grupos fenólicos e o aumento da reatividade pode levar à autocondensação da lignina e reações de condensação com aldeídos (KOLLMANN e FENGEL, 1965; WEILAND e GUYONNET, 2003; TJEERDSMA e MILITZ, 2005).

A banda de absorção em 3340 cm^{-1} (3340-3375), corresponde às vibrações das ligações de hidrogênio do estiramento O-H, presente nos polissacarídeos da madeira, e a banda em 2894 cm^{-1} (2970-2850) corresponde a sobreposição das vibrações tridimensionais assimétricas e simétricas dos grupos metileno (-CH₂-) e metil (-CH₃-). Ao avaliar o efeito do tratamento térmico, comparando os espectros da madeira *in natura* e termorretificada, observou-se redução nestas duas bandas, provavelmente devido à oxidação e/ou hidrólise das hidroxilas primárias dos grupos acetil das hemiceluloses formando os ácidos carboxílicos. Além disso, a mudança do estiramento O-H pode estar relacionada à modificação da cristalinidade da celulose influenciada pelos efeitos da desidratação (MOHARRAM e MAHMOUD, 2008; SPIRIDON et al. 2011).

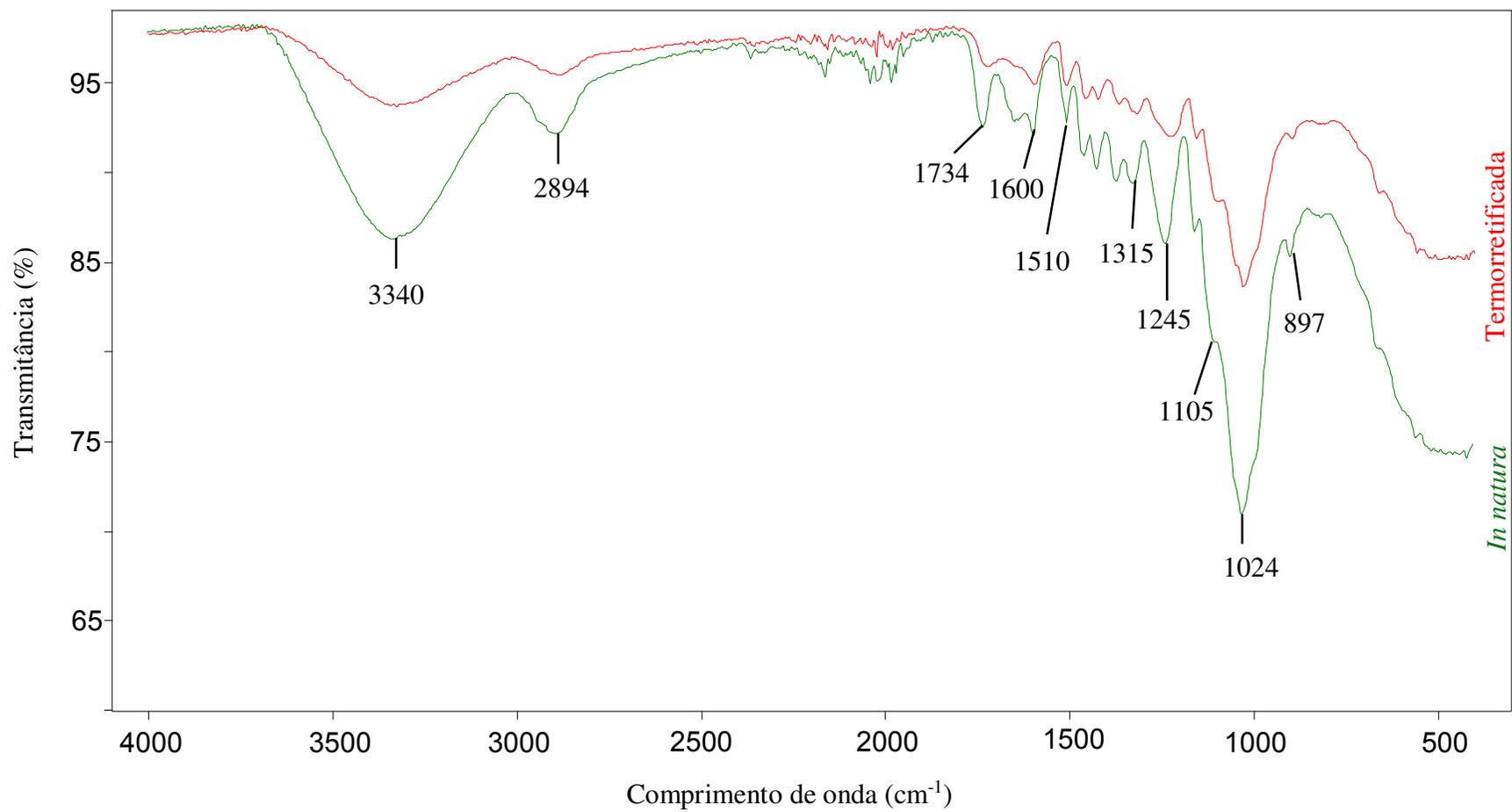


Figura 16. Espectro no infravermelho da madeira de freixo, *in natura* e termorretificada.

Para a madeira termorretificada, também, ocorreu redução no pico mais significante de absorção do grupo carbonila (C = O) a 1734 cm^{-1} , e a correspondente banda (C–O) em 1245 cm^{-1} , que estão relacionados a quebra e alterações dos grupos carboxílicos associados às hemiceluloses (principalmente dos grupos acetil em folhosas) e portanto, a redução destas bandas confirmam a desacetilação das hemiceluloses e sua parcial degradação com o tratamento térmico.

Tjeerdsma e Militz (2005), ao analisarem as alterações químicas de madeira tratada termicamente a úmido e a seco, utilizando a espectroscopia de infravermelho, também encontraram redução no pico correspondente ao grupo carbonila, ao comparar a madeira de *Fagus sylvatica*, sem tratamento e tratada a temperatura moderada ($165\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ainda, verificaram completo desaparecimento desta banda no espectro da mesma espécie quando tratada à temperatura mais elevada ($185\text{ }^{\circ}\text{C}$), indicando que, com aplicação de temperaturas mais altas, praticamente todos os grupos acetil existentes na madeira sofrem desacetilação. Os autores fizeram esta mesma avaliação para a espécie de *Pinus sylvestris* e verificaram que houve menor redução desta banda para este tipo de madeira.

A degradação dos polissacarídeos durante o tratamento térmico também pode ser visualizada pelo decréscimo na absorção em 895 cm^{-1} que corresponde a abertura dos anéis piranosídicos da celulose e hemiceluloses devido a menor tensão nas piranoses dos polissacarídeos. Resultados semelhantes foram obtidos por Kotilainen et al. (2000) e González-Peña et al. (2009).

Também foi possível observar que a banda de absorção de lignina é mais forte na madeira termorretificada quando comparada com a *in natura*, explicada pelo aumento de sua proporção devido à perda de parte das hemiceluloses. No espectro, a lignina está representada pelas bandas 1600 , 1510 e 1105 cm^{-1} , que correspondem as vibrações no anel aromático de lignina, e a maior intensidade dessas vibrações na madeira termorretificada, pode ser vista como consequência da divisão de cadeias laterais alifáticas na lignina (UCAR et al., 2005) e/ou reações de condensação (FAIX, 1992). Esta observação também foi feita por Kotilainen et al. (2000), que relacionaram o aumento da banda em 1600 cm^{-1} ao aumento no percentual de lignina da madeira termorretificada.

4.1.6 Análise termogravimétrica da madeira

Na Figura 17 estão representadas as curvas termogravimétricas (TG/DTG) da madeira de freixo, *in natura* e termorretificada, na faixa de temperatura entre 30 e 500°C. As curvas termogravimétricas (TG) representam a perda de massa, em porcentagem, em função da temperatura, enquanto as curvas DTG correspondem à derivada primeira das curvas TG e apresentam a variação da massa em função da temperatura.

No geral, observa-se que os perfis de degradação térmica da madeira *in natura* e termorretificada foram semelhantes, ocorrendo pequenas diferenciações nas temperaturas correspondentes aos picos máximos de degradação, relacionados as hemiceluloses e celulose, principalmente.

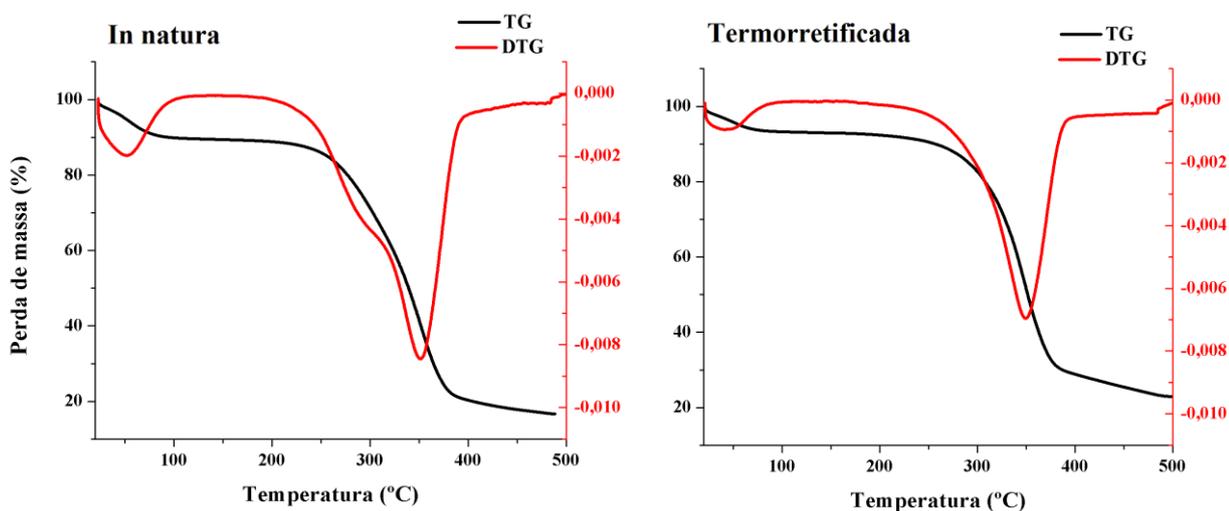


Figura 17. Curvas TG/DTG da madeira de freixo, *in natura* e termorretificada.

As curvas TG/DTG mostram três faixas de degradação térmica (Figura 17). A primeira é atribuída à secagem da madeira, onde há perda de umidade, e ocorreu em temperaturas inferiores a 110 °C, com máxima perda de massa em aproximadamente 50 °C, para ambos tratamentos.

As outras duas faixas correspondem à degradação térmica dos principais componentes químicos da madeira, ressaltando que, cada componente se degrada de forma distinta, em diferentes faixas de temperatura. Não foi detectada uma faixa específica de degradação da lignina, uma vez que, ela ocorre em ampla faixa de

temperatura, e além de sua temperatura final de degradação ser superior à temperatura final avaliada, também há a sobreposição de faixas (YANG et al., 2007).

A segunda faixa de temperatura, que corresponde à degradação térmica principalmente das hemiceluloses e celulose e de menores proporções de lignina teve início em 183 e 170 °C, para madeira *in natura* e termorretificada, respectivamente. Nesta faixa, observou-se que para a madeira *in natura*, houve formação de um pico na temperatura de aproximadamente 285 °C, que está associada a degradação mais intensa das hemiceluloses. Assim, na madeira termorretificada este pico não aparece, uma vez que, ela já sofreu degradação parcial deste constituinte durante o tratamento térmico. Esta segunda faixa de temperatura finaliza-se em 352 e 350 °C para madeira *in natura* e termorretificada, respectivamente, com formação de pico neste ponto, que corresponde a máxima perda de massa, e que foi mais curto para a madeira termorretificada.

A terceira faixa de degradação térmica iniciou-se em seguida, e se estendeu até 406 para madeira *in natura* e 400 °C para madeira termorretificada, sendo esta faixa de temperatura correspondente, principalmente, à degradação da celulose.

Resultados semelhantes ao deste estudo foram encontrados por Grześkowiak e Bartkowiak (2015) para madeira de freixo, que sofreu maior degradação térmica na faixa de 195 a 372 °C, com perda de massa de 64,8% nesta faixa, e temperatura de máxima degradação em 343 °C. Neste mesmo estudo, para a madeira termorretificada a 205 °C por 3 h, resultados próximos foram obtidos, com maior degradação entre 191 a 375 °C (perda de massa de 60,6%), e temperatura de máxima degradação em 340 °C.

Na Tabela 9 são apresentados os valores de perda de massa (%) que ocorreram durante a análise termogravimétrica, em função das faixas de temperatura.

Tabela 9. Perda de massa (%), da madeira *in natura* e termorretificada em função das faixas de temperatura

Tratamento	Faixa de temperatura (°C)							Massa Residual (%)
	100 - 150	150 - 200	200 - 250	250 - 300	300 - 350	350 - 400	400 - 450	
<i>In natura</i>	10,6	0,2	1,4	7,9	21,7	31,4	9,0	17,8
Termorretificada	6,9	0,3	1,1	4,1	17,3	34,7	8,5	27,1

Observa-se que, de modo geral, a madeira *in natura* obteve menor massa residual devido a sua maior degradação térmica e perda de massa, uma vez que, os constituintes da madeira termorretificada já foram parcialmente degradados, e ela possui menores teores de holoceluloses e maiores teores de lignina, resultando em menor perda de massa durante a análise termogravimétrica e, conseqüentemente em maiores massas residuais.

A perda de massa em temperaturas de até 150 °C compreende a fase de secagem, e foi igual a 8,36 e 5,99% para a madeira *in natura* e termorretificada, respectivamente, ou seja, a madeira *in natura* apresentou maior teor de umidade de equilíbrio higroscópico – UEH e houve maior perda de massa nesta faixa de temperatura.

Valores próximos ao deste estudo para perda de massa nessa mesma faixa de temperatura foram encontrados por Santos et al. (2012) e Pereira et al. (2013) para a madeira de clones de *Eucalyptus* sp., que observaram valores médios iguais a 7,25 e 6,47%, respectivamente.

As menores perdas de massa, ocorreram na faixa de temperatura compreendida entre 150 e 200 °C, evidenciando a estabilidade dos componentes químico da madeira nestas temperaturas. Segundo Raad et al. (2006) nessa faixa ocorre o desprendimento de água de constituição, e pode-se afirmar que o processo de decomposição dos componentes da madeira é estável em períodos não prolongados de exposição de calor nestas temperaturas.

Na faixa de temperatura seguinte, que ocorre de 200 a 250 °C, corresponde principalmente ao início da degradação das hemiceluloses, que se intensifica na faixa de temperatura de 250 a 300 °C, com perdas de massa de 7,9 e 4,1% da madeira *in natura* e termorretificada, respectivamente. Perdas de massa superiores foram registradas por Santos et al. (2012) e Pereira et al. (2013) para a faixa de temperatura entre 200 e 300 °C, que encontraram valores médios de 17,0 e 19,73%, respectivamente, para madeiras de *Eucalyptus* sp.

As maiores perdas de massa foram observadas nas faixas de 300-350 °C e 350-400 °C, correspondendo principalmente a degradação da celulose, que ocorre de forma completa em temperaturas entre 300 e 500°C, mas intensifica-se em temperaturas entre 325 e 375 °C (SANTOS et al., 2012).

Ao analisar as faixas de temperatura isoladamente, nota-se que apenas entre as temperaturas de 350 e 400 °C a madeira termorretificada obteve perda de massa maior que a madeira *in natura*, com diferença de 3,3%. Este resultado pode ser explicado pela maior fração cristalina da celulose na madeira termorretificada, que é a fração mais

resistente ao calor e portanto sua degradação ocorreu de forma mais intensa na faixa de temperatura mais alta (entre 350 e 400 °C), enquanto na madeira *in natura*, a maior degradação ocorreu entre 300-350°C.

4.2 Colagem da madeira

4.2.1 Propriedade dos adesivos

Na Tabela 10 são apresentados os valores médios das propriedades dos adesivos utilizados na colagem das juntas de madeira.

O teor de sólidos corresponde a quantidade de sólidos resinosos contidos no adesivo, e é uma propriedade importante na colagem, uma vez que, é a partir dele que se sabe quanto de adesivo efetivamente permanece na linha de cola após o seu endurecimento. Sahin Kol et al. (2009) encontraram teor de sólidos próximo ao obtido neste estudo para o adesivo de melamina-uréia-formaldeído, com valor médio de 55,0%, e pH ligeiramente maior, com valor médio de 9,0.

Tabela 10. Valores médios das propriedades dos adesivos

Adesivo	Teor de sólidos (%)	pH	Viscosidade (cP)	Tempo de trabalho (min)
Resorcinol-fenol-formaldeído	52,3	8,5	170	430
Melamina-uréia-formaldeído	55,2	8,0	80	310

Os valores de pH do adesivo e da madeira que se pretende colar é importante, e devem estar próximos, uma vez que, a interação entre eles pode interferir na velocidade de cura do adesivo. Por exemplo, adesivos à base de uréia e/ou melamina, polimerizam em meio ácido. Assim, se utilizados na colagem de madeiras com pH baixo, podem acelerar a cura do adesivo. Já os adesivos à base de fenol- formaldeído polimerizam em meio básico (Almeida, 2009). Assim, a acidez da madeira pode retardar a sua velocidade de cura.

Iwakiri et al. (2014) ao avaliarem a influência do adesivo nas propriedades mecânicas de vigas laminadas coladas com madeira de teca, obtiveram teor de sólidos e

pH para o adesivo comercial de resorcinol-fenol-formaldeído iguais a 55,0% e 7,0, respectivamente.

Avaliando a viscosidade dos adesivos, observa-se que o adesivo RFF, sem adição de carga ou catalisador, é mais viscoso que o adesivo de MUF, devido ao maior peso molecular de seu pré-polímero em relação a melamina, pois são formados por estruturas moleculares maiores e com presença de anéis aromáticos.

Ressalta-se que o uso de adesivos mais viscosos tendem a apresentar maior dificuldade de espalhamento sobre a superfície da madeira, devido à sua menor fluidez, contribuindo para uma menor penetração e absorção pela madeira. Ao contrário, adesivos com baixa viscosidade podem ter penetração excessiva na madeira, resultando na formação de uma linha de cola “faminta”, ocasionando baixa resistência ao cisalhamento.

Segundinho et al. (2017) e Iwakiri et al. (2005) obtiveram para o adesivo comercial de melamina-ureia-formaldeído teor de sólidos igual a 67 e 66%, respectivamente, pH igual a 9,7 e 7,6, respectivamente, e viscosidade igual a 10861 e 210 cP, respectivamente. Os valores encontrados por estes autores para as propriedades reológicas do adesivo MUF foram superiores aos obtidos neste estudo, provavelmente, pela adição de cargas aos mesmos.

Viscosidade superior a deste estudo foi obtida por Scopelitis e Pizzi (1993) para o adesivo de RFF sintetizado, com valor médio de 350 cP, que também apresentou maior pH e teor de sólidos, com valores médios de 9,10 e 58,50%, respectivamente, e menor tempo de trabalho, com valor médio de 213 minutos. O menor tempo de trabalho obtido pelos autores, pode estar relacionado ao pH mais básico do adesivo.

4.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Nas Figuras 18 e 19 encontram-se o espectro de infravermelho dos adesivos de RFF e MUF, respectivamente.

No espectro de infravermelho do adesivo RFF (Figura 18), as bandas de absorção em 960 e 1140 cm^{-1} são conhecidas por serem característica do resorcinol (Medeiros, 2014), e a intensidade dessas bandas expressam o conteúdo de resorcinol na resina.

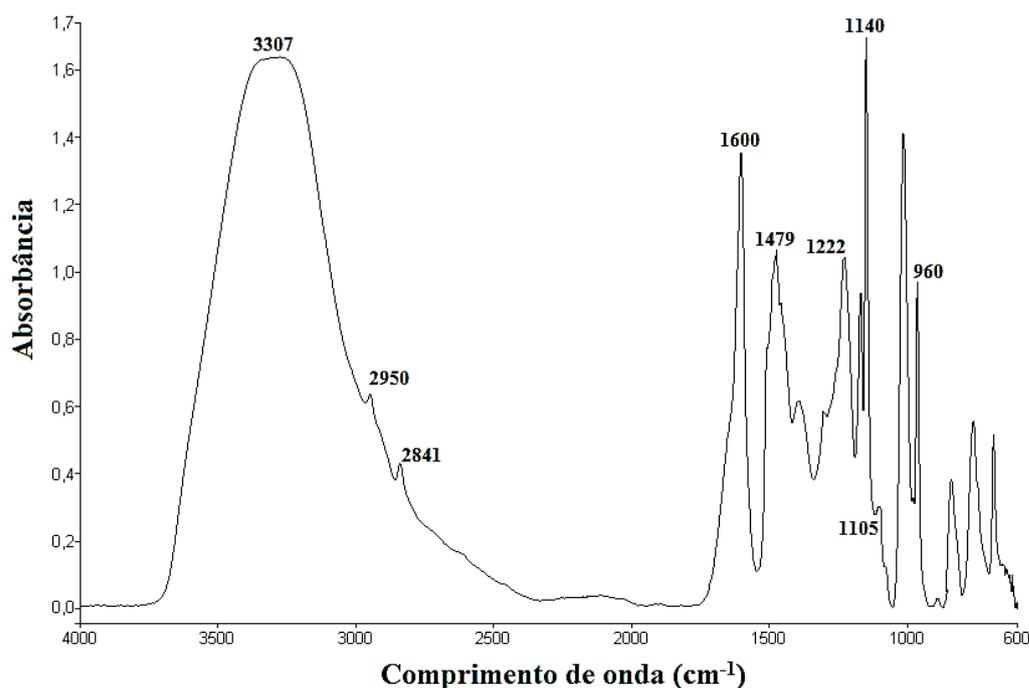


Figura 18. Espectro de absorção do adesivo resorcinol-fenol-formaldeído.

As bandas 2950, 2841 e 1479 cm^{-1} estão associadas às vibrações de estiramento CH_2 presente na estrutura do adesivo fenólico entre os anéis aromáticos, enquanto a banda larga em 3307 cm^{-1} inclui o grupos OH aromáticos do resorcinol. A absorção em 1600 cm^{-1} é derivada da vibração $\text{C} = \text{C}$ no anel aromático, e as bandas de absorção média a fraca em 1222 e 1105 cm^{-1} correspondem ao trecho de $\text{C}-\text{O}$ e deformação dos grupos éter benzílico, respectivamente, e indicam a presença de ligações éter metileno entre os anéis de resorcinol.

Portanto, o número de ligações entre os anéis de resorcinol, ou seja, o seu grau de condensação, pode ser estimado a partir da intensidade das bandas atribuídas a metilenos (grupos CH_2 a 2950, 2841 e 1479 cm^{-1}) e grupos de éter metileno (grupos de éter benzílico $\text{C} - \text{O}$ em 1222 e 1105 cm^{-1} (CHEN et al., 2008).

Para o espectro do adesivo MUF (Figura 19), a banda mais larga que ocorre no início do espectro, em 3340 cm^{-1} , é atribuída ao alongamento de amins primárias $\text{N} - \text{H}$ da ureia, e as bandas 1645 e 1545 cm^{-1} correspondem a ligação $\text{C} = \text{O}$ das amins primárias e ao estiramento $\text{C} - \text{N}$ das amins secundárias (metilol e metileno uréias), respectivamente (ZHANG et al., 2013; KANDELBAUER et al., 2007; LUO et al., 2015).

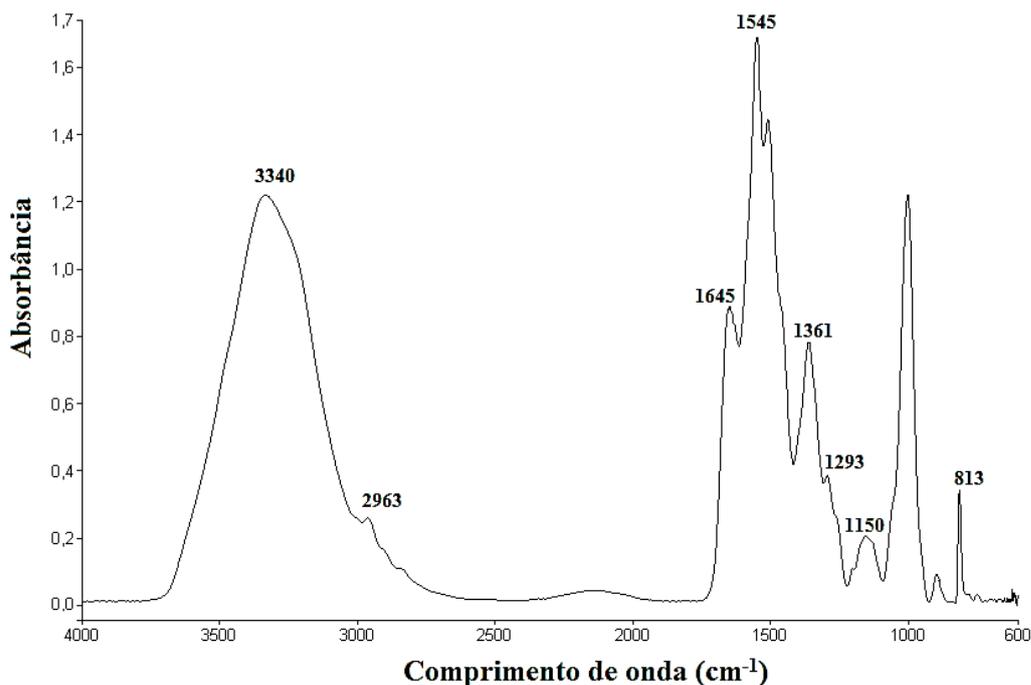


Figura 19. Espectro de absorção do adesivo melamina-ureia-formaldeído.

O pico em 1361 cm^{-1} foi atribuído as ligações N – C – N de uma ligação de metileno, em 1293 cm^{-1} aos grupos metilol da uréia, e em torno de 1150 cm^{-1} ao estiramento C-O do éter alifático. O espectro do adesivo MUF, também, exibiram uma pequena banda em 813 cm^{-1} , atribuído ao estiramento típico do anel triazina da melamina (KANDELBAUER et al., 2007; SUN et al., 2011).

4.2.3 Análise Termomecânica dos adesivos

A polimerização ou solidificação dos adesivos termofixos resorcinol-fenol-formaldeído (RFF) e melamina-ureia-formaldeído (MUF) foram monitorados pelas mudanças ocorridas no módulo de elasticidade (MOE) quando submetidos a carga de flexão, em função do aumento da temperatura.

O comportamento de ambos adesivos foram semelhantes, ocorrendo em três fases distintas, que podem ser observadas no gráfico TMA (Figura 20). A primeira, com temperaturas mais baixas, e valores relativamente baixos de MOE (pré-gelificação), a segunda, onde há um aumento acentuado no valor de MOE (gelificação), que na terceira fase diminui lentamente (vetrificação) (Figura 20).

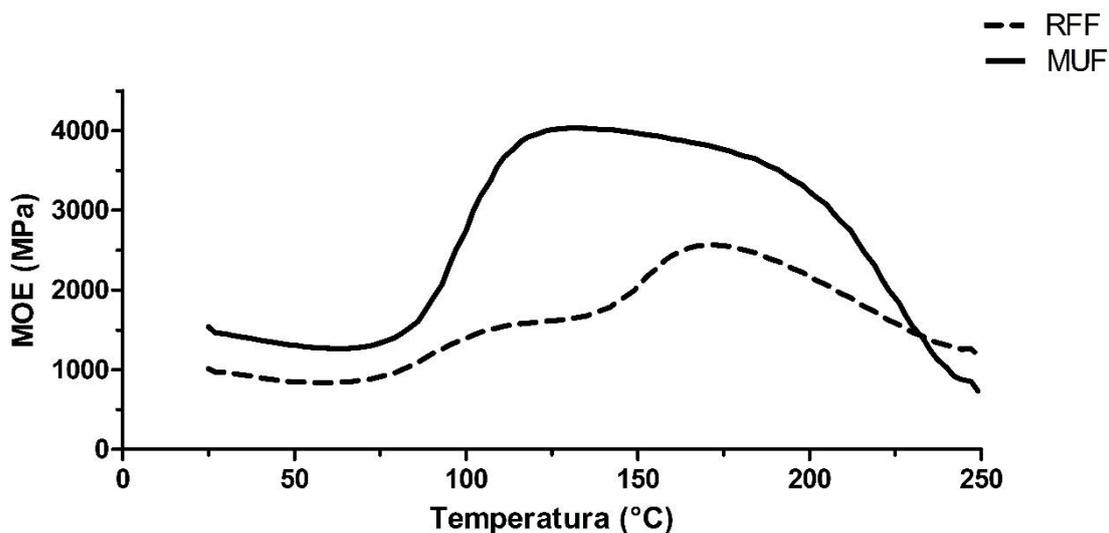


Figura 20. Variação do Módulo de Elasticidade (MOE) em função da temperatura e tempo para os adesivos resorcinol-fenol-formaldeído (RFF) e melamina-uréia-formaldeído (MUF).

Durante a polimerização dos adesivos, a massa molecular do polímero aumenta como a sua massa volumétrica e suas propriedades mecânicas (DAKIN, 1996). Na primeira fase, também chamada de indução ou pré-gelificação, o MOE é relativamente baixo e permanece praticamente constante, pois o adesivo ainda é um líquido, por apresentar estruturas de baixo peso molecular, pois a polimerização está iniciando. Depois as cadeias poliméricas dos adesivos iniciam a polimerização, formando longas cadeias poliméricas, tendo como consequência o aumento da viscosidade e do MOE. Essa fase é chamada de gelificação, onde inicia-se a segunda fase (YIN et al., 1995).

A partir deste ponto, as cadeias poliméricas começam as ligações cruzadas entre si, denominado cross-linking. As ligações cruzadas limitam ainda mais o movimento destas cadeias, resultando em rápido aumento da viscosidade. A gelificação está associada a esse aumento súbito e significativo da viscosidade e à perda da capacidade do adesivo em fluir (Reis, 2016), e a nível molecular, corresponde à formação de moléculas com elevada massa molecular. A gelificação marca a transição entre o estado líquido e a fase gel (Gaspar, 2006).

Nesta fase de gel, inicia-se a cura do adesivo e ligações covalentes começam a cruzar-se em rede reticulada e as moléculas de monômeros formam uma cadeia, iniciando

o endurecimento do adesivo, que passa do estado líquido para estado mais elástico, e nesta fase são atingidos os valores máximos de MOE.

Finalmente, na terceira fase, que inicia-se em 172 e 135 ° C para os adesivos RFF e MUF, respectivamente, o adesivo endurece, tornando-se sólido. Nesta fase ocorre a difusão, em taxas mínimas, dos sítios de reação remanescentes, seguida da vitrificação e cura completa, com alto grau de reticulação das cadeias poliméricas. Após a cura completa, o adesivo termofixo atinge suas propriedades térmicas e mecânicas finais, a partir da formação de um material vítreo (Hadad, 1998; Costa et al., 1999).

A vitrificação consiste na transição de estado maleável para vítreo, em que o material se solidifica e as reações químicas cessam permitindo apenas fenômenos de difusão (Oyanguren e Williams, 1993; Núñez et al,1998). Neste momento, ocorre um decréscimo do módulo elástico, principalmente devido a degradação térmica dos adesivos quando expostos a altas temperaturas, devido a ruptura das ligações covalentes.

As mudanças que ocorrem durante a cura são irreversíveis e os fenômenos macroscópicos mais importantes do processo de cura dos adesivos termofixos são a gelificação e a vitrificação (Costa et al., 1999).

Logo, o valor máximo de MOE e o seu aumento correspondente a determinada temperatura indicam o desempenho do adesivo e sua resistência na aplicação final. Para o adesivo de RFF, o MOE começa a aumentar em temperatura próxima de 65 ° C, atingindo seu valor máximo de 2565 MPa em 172 ° C, e começa a diminuir em 174 ° C. O MOE também começa a aumentar em 65 ° C para o adesivo de MUF, atingindo seu valor máximo de 4032 MPa em 130 ° C, e começa a diminuir em 135 ° C, ou seja, o adesivo de MUF apresentou maior resistência mecânica e atingiu seu ponto de vitrificação em temperaturas inferiores quando comparado ao adesivo RFF.

4.2.4 Ângulo de contato

Na Figura 21 são apresentados os valores médios dos ângulos de contato dos adesivos e da água para a madeira de freixo, *in natura* e termorretificada, respectivamente.

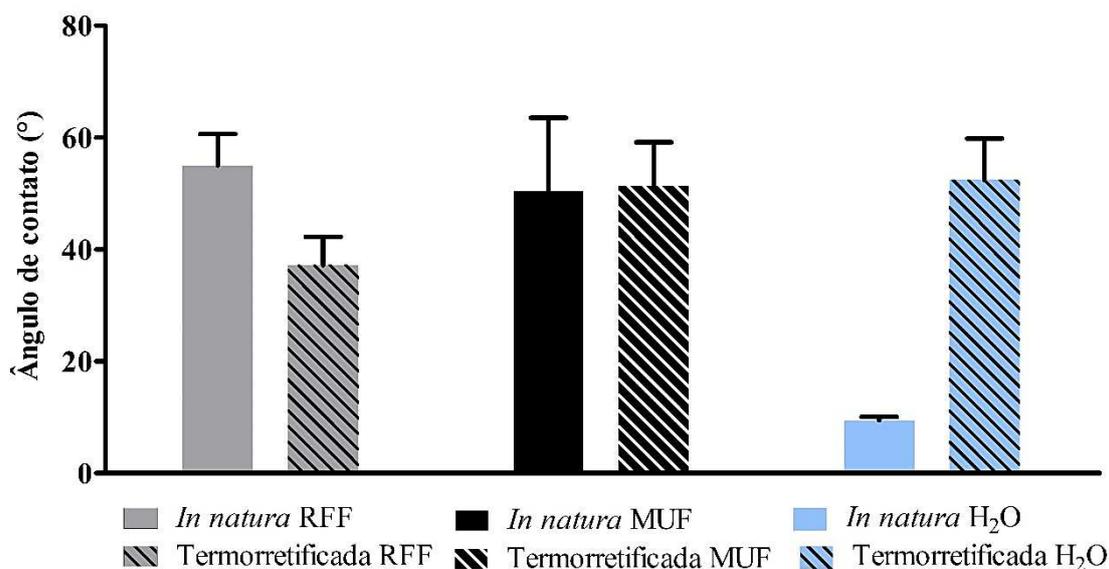


Figura 21. Valores médios de ângulo de contato (°) dos adesivos RFF (resorcinol-fenol-formaldeído) e MUF (melamina-ureia-formaldeído) e da água em função dos tratamentos.

Verifica-se que o tratamento térmico reduziu a molhabilidade da madeira em água, uma vez que, o ângulo de contato da água com a superfície da madeira *in natura* foi de 9,4° e com a madeira termorretificada foi igual a 52,4°, ou seja, houve um aumento de quase 6 vezes neste valor (Figura 21). Isso indica que houve melhor espalhamento e fluidez da gota sobre a superfície não tratada termicamente, evidenciando que a termorretificação tornou a superfície da madeira mais hidrofóbica.

Essa tendência também foi observada por vários pesquisadores (Santos, 2015; Sernek et al., 2004; Follrich et al., 2006; Kariz e Sernek, 2010) ao analisarem o ângulo de contato da água em superfícies de madeiras tratadas termicamente. Os autores verificaram que as superfícies das madeiras se tornam mais hidrofóbicas, menos polares e significativamente repelente à água, o que já era esperado, já que um dos objetivos do tratamento é a redução da higroscopicidade da madeira. Vale ressaltar, que essa alteração na absorção de água pode impedir um adequado espalhamento de adesivos aquosos na superfície da madeira, afetando a qualidade da adesão.

A redução na molhabilidade da superfície da madeira termorretificada ocorre devido a um conjunto de fatores, dentre os quais se destacam a redução do número de hidroxilas, ou seja, redução no número de sítios de sorção primária (grupos OH) dentro da parede celular da madeira, principalmente devido a remoção e degradação das hemiceluloses; aumento da cristalinidade da celulose (Pétrissans et al., 2003);

plastificação da lignina, que pode causar uma reorganização no arranjo dos polímeros lignocelulósicos da madeira (Hakkou et al., 2005) ou ainda à migração de extrativos para a superfície da madeira, formando a chamada superfície inativa ou contaminada, que bloqueiam os sítios de reação (Podgorski et al., 2000).

Ao avaliar o efeito do tratamento térmico na molhabilidade dos adesivos, pode se observar que, houve redução de 32% no ângulo de contato do adesivo RFF na madeira termorretificada de freixo. Para o adesivo MUF, nota-se que houve ligeiro aumento, de 2%, entre o valor do ângulo de contato do adesivo com a superfície da madeira *in natura* e termorretificada. Isso se deve, provavelmente ao fato do adesivo RFF ter menor caráter polar, ou ainda, maior tensão superficial e peso molecular, quando comparado a água e ao adesivo MUF.

Do ponto de vista prático, a maior molhabilidade do adesivo de RFF na madeira termorretificada é interessante, pois indica que haverá melhor espalhamento deste adesivo sob a superfície da madeira após o tratamento térmico. Tendência similar foi encontrado por Kariz e Sernek (2010) para o adesivo fenol-formaldeído, ao avaliarem o efeito do tratamento térmico na colagem da madeira de Abeto (*Picea abies*), nas temperaturas de 180 e 220 ° C. Os autores observaram que o ângulo de contato do adesivo de fenol-formaldeído reduziu a medida que a temperatura de tratamento aumentou, e verificaram também, que houve ligeiro aumento na penetração deste adesivo nas madeiras tratadas termicamente.

Gérardin et al., 2007, ao estudarem a energia livre na superfície da madeira de *Fagus sylvatica* e *Pinus sylvestris* após o tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio, à 240°C, por 8h, verificaram que a molhabilidade da madeira termorretificada por solventes polares foi menor, enquanto a molhabilidade por solvente apolar aumentou após o tratamento. Os autores encontraram aumento de 14,9 e 25,9° nos ângulos de contato da água (solvente polar) e aumento de 4,1 e 13,1° nos ângulos de contato de formamida (solvente polar) com o tratamento térmico para as madeiras de fagus e pinus, respectivamente. Já com o solvente apolar (iodeto de metileno), o ângulo de contato diminuiu com o tratamento térmico, tendo valores de 5,4 e 13,4° para as madeiras de fagus e pinus, respectivamente.

4.2.5 Interface madeira-adesivo

Observou-se redução de 56% na espessura da linha de cola para madeira termorretificada e colada com o adesivo RFF, com formação de linha de cola muito delgada (Figuras 22 e 23). Ou seja, houve aumento da penetração deste adesivo após o tratamento térmico, que se deve ao aumento significativo do diâmetro dos vasos, que geralmente está associado ao aumento da permeabilidade da madeira, melhorando a penetração deste adesivo e formando linha de cola mais delgada. Outro fator que pode ter contribuído para este comportamento foi o aumento da molhabilidade do adesivo de RFF na madeira termorretificada.

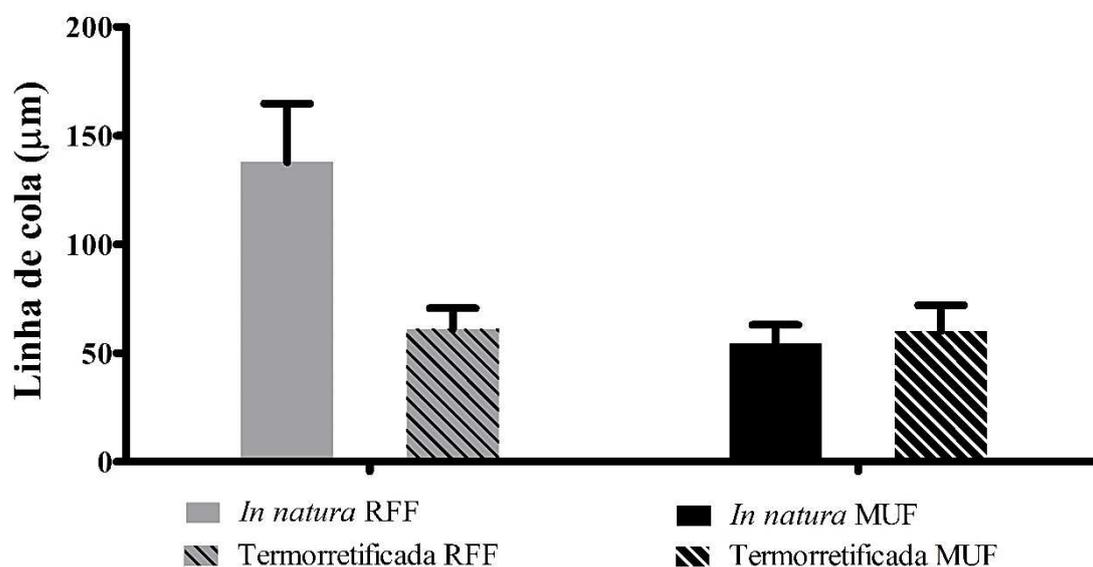


Figura 22. Espessura da linha de cola (μm) das juntas coladas de madeira em função dos tratamentos.

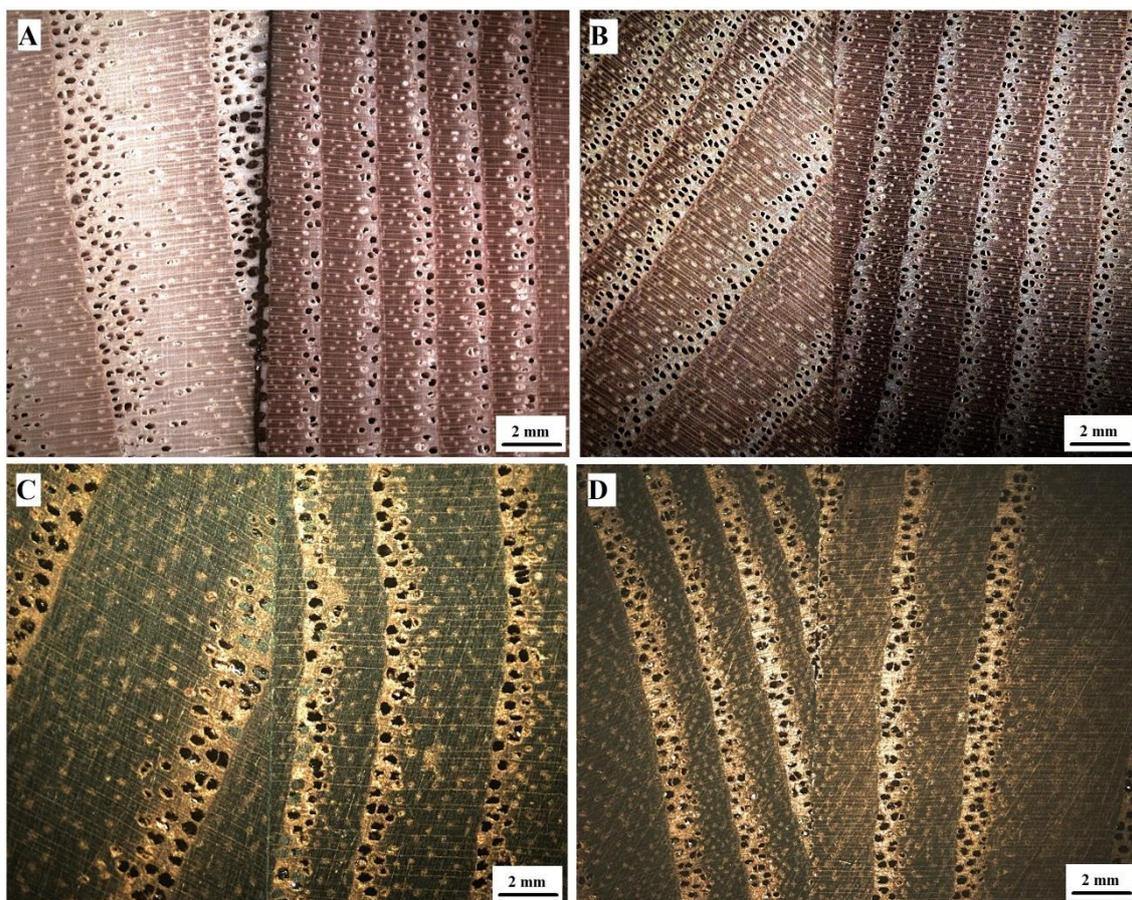


Figura 23. Espessuras da linha de cola dos adesivos obtidas por fotomicrografias. A: *in natura* – RFF (resorcinol-fenol-formaldeído); B: *in natura* – MUF (melamina-ureia-formaldeído), C: termorretificada – RFF; D: termorretificada – MUF.

Na Figura 24 são apresentadas as microfotografias da linha de cola do adesivo RFF com a madeira *in natura* de freixo, as quais foram mais espessas, e destacaram-se por não apresentarem penetração excessiva de adesivo na madeira. Observa-se a penetração do adesivo (cor vermelha) na estrutura anatômica, principalmente nos vasos e raios. Não foi possível obter fotos microscópicas para os demais tratamentos uma vez que, quando as amostras foram submetidas à fervura para seu amolecimento e retirada dos cortes histológicos em micrótomo, a linha de cola delaminava.

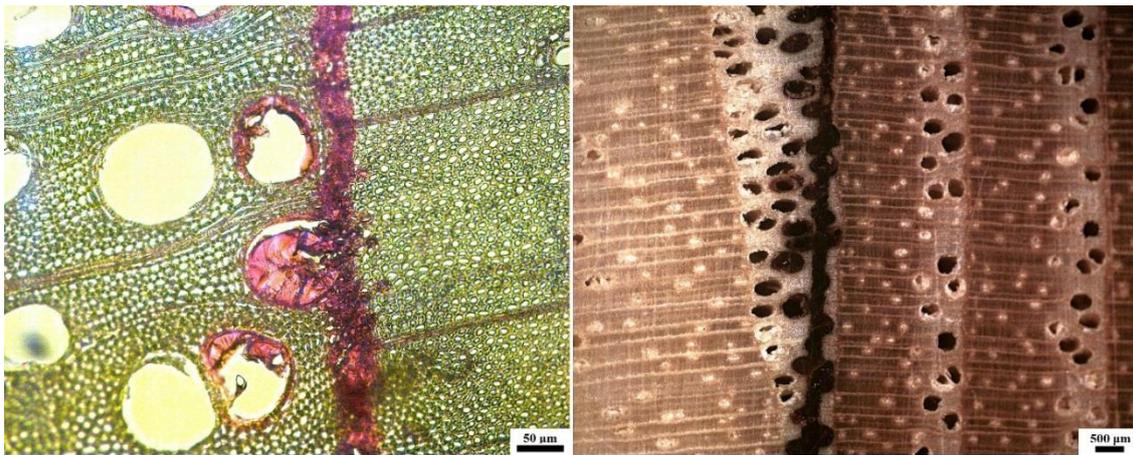


Figura 24. Fotomicrografia da linha de cola da madeira de freixo *in natura*, com adesivo resorcinol fenol formaldeído.

Albino et al. (2010) estudaram a interface madeira-adesivo de juntas colada de *Eucalyptus grandis* com resorcinol-formaldeído utilizando gramatura de 250 g/m² em face dupla, e encontraram para o plano longitudinal espessura média da linha de cola principal igual a 141 µm. Este valor está próximo ao obtido neste estudo para a linha de cola do adesivo resorcinol-fenol-formaldeído para a madeira *in natura* de freixo, que foi igual a 137,9 µm.

Para o adesivo de MUF houve pequena diferença entre a espessura da linha de cola da madeira *in natura* e termorretificada, que foram iguais a 54,3 e 60,2 µm, respectivamente (Figura 22). A espessura da linha de cola seguiu a mesma tendência do ângulo de contato, que também não foi alterado com o tratamento térmico, e isso pode estar relacionado à baixa tensão superficial deste adesivo.

Quanto maior o ângulo de contato do adesivo com a superfície, menor sua molhabilidade, ou seja, maior dificuldade para espalhamento, penetração e umedecimento do adesivo na estrutura da madeira, que portanto, pode estar associado a formação de linhas de cola mais espessas.

A formação de linha de cola mais delgada para o adesivo de MUF também pode estar relacionado à sua baixa viscosidade, uma vez que, adesivos menos viscosos possuem maior facilidade de espalhamento devido à maior fluidez, conseqüentemente há melhor penetração na estrutura capilar da madeira, e neste caso, o aumento do diâmetro dos vasos não teria influenciado.

4.3 Propriedades das juntas de lâminas coladas

Na Figura 25 estão apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento para a madeira de freixo (*in natura* e termorretificada), nas condições seca e úmida (24 h de imersão em água fria).

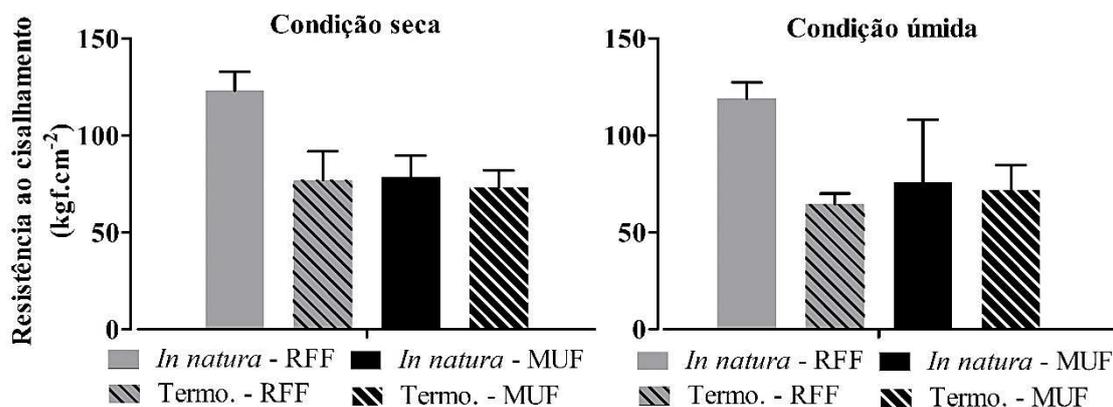


Figura 25. Valores médios de resistência ao cisalhamento (kgf/cm²) para a madeira de freixo (testemunha e termorretificada), nas condições seca e úmida.

Quanto ao efeito do tratamento térmico na resistência ao cisalhamento na linha de cola, observa-se que houve redução nos valores médios da madeira termorretificada, de 37,5 e 45,6% para as juntas coladas com RFF, em condição seca e úmida, respectivamente, e de 6,9 e 5,3%, para as juntas coladas com MUF em condição seca e úmida, respectivamente (Figura 25).

A redução da resistência ao cisalhamento da madeira, após a termorretificação, pode afetar a ligação adesiva, pois há redução da adesão entre as fibras da estrutura da madeira, devido a degradação dos constituintes químicos, que pode levar à falha prematura da madeira colada, mesmo que a linha adesiva permaneça intacta, e portanto, as vezes, é difícil determinar se a força adesiva diminuiu devido à má adesão ou devido à redução da resistência da própria madeira após o tratamento térmico (KARIZ e SERNEK, 2010).

Segundo Esteves e Pereira (2009) os sítios higroscópicos da madeira que adsorvem umidade do ambiente e aumentam sua umidade de equilíbrio são também os responsáveis pela ligação química com o adesivo, e portanto, a redução destes sítios após a termorretificação dificulta o ancoramento do adesivo com a madeira, que

consequentemente, também contribui para redução da resistência ao cisalhamento na linha de cola.

Ao comparar o desempenho de colagem dos adesivos, observou-se que a resistência ao cisalhamento das juntas coladas com RFF foi mais influenciada pelo tratamento térmico que com adesivo MUF, e resultou em maiores perdas de resistência ao cisalhamento, em ambas condições (seca e úmida).

A redução da resistência ao cisalhamento das juntas coladas com adesivo RFF após o tratamento térmico, deve-se a redução da adesão química do resorcinol com a madeira. O resorcinol é mais reativo quando comparado com adesivos fenólicos, por apresentarem dois grupos hidroxilas em seu anel benzênico, e estas hidroxilas, juntamente com os grupos metilol do adesivo, são polares e possuem forte atração molecular pelos grupos hidroxila polares da celulose e lignina na madeira (PIZZI, 2003). Neste contexto, a redução do número de hidroxilas na madeira termorretificada diminui a frequência de ligações de hidrogênio dos grupos hidroxilas da madeira com as hidroxilas do adesivo, prejudicando a adesão química e a interação da interface madeira-adesivo, o que contribuiu para redução da resistência ao cisalhamento na linha de cola.

Além disso, o menor ângulo de contato da madeira termorretificada com o adesivo RFF associado ao aumento do diâmetro dos vasos, pode ter resultado na penetração excessiva do adesivo RFF, formando linha de cola delgada, com menor resistência ao cisalhamento.

A reação de cura dos adesivos RFF, geralmente, ocorre em meio alcalino, portanto, são susceptíveis ao pH da madeira (PIZZI, 1983), assim como os adesivos fenol-formaldeído (SERNEK et al., 2004). O pH da madeira de freixo foi igual a 6,3 e 5,5, para madeira *in natura* e termorretificada, respectivamente, e portanto, outro fator que pode ter contribuído para a menor resistência ao cisalhamento das juntas coladas de freixo termorretificada com adesivo RFF seria um retardo da reação de cura ocasionado pela redução do pH desta espécie com o tratamento térmico.

A madeira *in natura*, colada com adesivo RFF obteve a maior resistência ao cisalhamento, em ambas condições, (seca e úmida), com valores médios iguais a 123,2 e 119,0 kgf/cm², sendo até 50% mais resistente que os demais tratamentos.

A elevada resistência obtida para esse tratamento se deve a um conjunto de fatores inerentes a madeira e ao adesivo, que proporcionaram boas condições de molhabilidade e resultaram no adequado espalhamento, fluidez e penetração do adesivo na madeira, que ultrapassou a interface madeira-adesivo, preenchendo as cavidades celulares adjacentes a

linha de cola principal, melhorando a adesão entre a madeira e o adesivo, e consequentemente, resultando na maior resistência da linha de cola (ALBINO et al., 2010).

Para o adesivo MUF, além da resistência ao cisalhamento das juntas coladas, o ângulo de contato e espessura da linha de cola também foram pouco afetadas pelo tratamento térmico. A baixa resistência mecânica observada nas juntas colada com MUF, que foram iguais a 78,7 e 73,3 kgf/cm² para a madeira *in natura* e termorretificada, respectivamente, em condição seca, e iguais 75,8 e 71,8 kgf/cm² para a madeira *in natura* e termorretificada, respectivamente, em condição úmida, pode ser devida a penetração excessiva deste adesivo na madeira, que possui baixa viscosidade, rápido escoamento e penetração, formando linhas de cola delgadas e com baixa resistência.

Ao comparar a resistência ao cisalhamento de juntas coladas, em condição seca e úmida, não verificou-se perdas significativas de resistência, indicando que as juntas coladas apresentaram resistência a umidade. As perdas na resistência ao cisalhamento foram de 3,4 e 16,0 para a madeira *in natura*, colada com RFF e MUF, respectivamente, e de 3,7 e 2,0% para a madeira termorretificada colada com RFF e MUF, respectivamente.

Sernek et al. (2008) estudaram o desempenho da colagem em madeiras tratadas termicamente de *Picea abies* pelo método Plato® Wood, com temperatura máxima de 180 °C, utilizando adesivo RFF. Eles observaram que a resistência ao cisalhamento das juntas coladas, em condição seca e úmida (imersão em água fervente por 6 h, e resfriamento em água por 2h), iguais a 58,94 e 34,57 kgf/cm², respectivamente, para a madeira *in natura*, e iguais a 22,23 e 7,04 kgf/cm², respectivamente, para a madeira termorretificada. Já para a resistência ao cisalhamento das juntas coladas com MUF, em condição seca e úmida, obtiveram valores médios de 64,04 e 31,82 kgf/cm², respectivamente, para a madeira *in natura*, e iguais a 49,55 e 13,46 kgf/cm², respectivamente, para a madeira termorretificada.

Na Figura 26 estão apresentados os valores médios de falha na madeira para a madeira de freixo, *in natura* e termorretificada, nas condições seca e úmida (24 h de imersão em água fria).

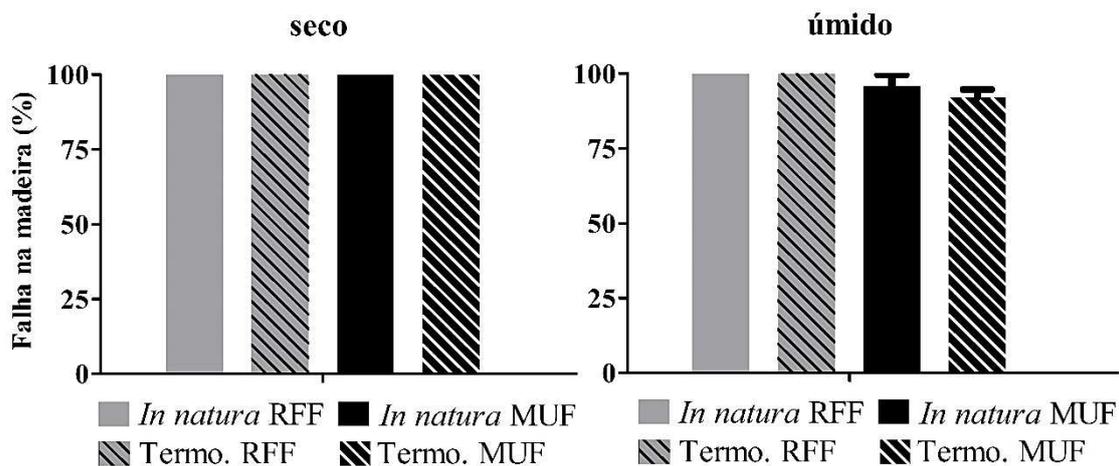


Figura 26. Valores médios de falha na madeira (%) para a madeira de freixo (*in natura* e termorretificada), nas condições seca e úmida.

Observa-se que a porcentagem de falha na madeira, na condição seca, foi igual a 100% para todos os tratamentos, indicando que houve um bom desempenho na ligação madeira-adesivo e que a coesão do adesivo e a resistência da interface adesivo-madeira foram mais altas que a resistência da própria madeira. Conforme consta nas normas ASTM D2559 e D5771, o percentual de falha na madeira deve ser no mínimo de 75% nas amostras para uso estrutural e de 60% em amostras para uso não-estrutural, em condições seca (ASTM, 2000). Portanto, a porcentagem de falha na madeira foi superior ao exigido para uso estrutural e não estrutural para todas as condições experimentais.

Para a condição úmida, a madeira *in natura* manteve o percentual de falha na madeira igual a 100% para ambos adesivos. Na madeira termorretificada os percentuais de falha foram iguais a 95,8 e 92,0% para os adesivos de RFF e MUF, respectivamente.

Os altos percentuais de falha na madeira confirmam a elevada qualidade de adesão destes adesivos, que deve-se provavelmente a sua elevada reatividade em função das suas estruturas químicas. No caso do RFF, a presença de hidroxilas no anel aromático contribuiu para maior ligação com as hidroxilas presentes na madeira, aumentando a adesão química. Na adesão química, as forças básicas envolvidas são as de ligações químicas primárias (ligações iônicas e covalentes), entre o adesivo e o aderente, responsável pela resistência e durabilidade da ligação adesiva (PIZZI, 2003).

Sernek et al. (2008) encontraram falha na madeira para juntas coladas com madeira *in natura* de *Picea abies* e adesivo RFF iguais a 100 e 92%, e com adesivo MUF iguais a 100 e 99%, para as condições seca e úmida (imersão em água fervente por 6h, e

resfriamento em água por 2 h), respectivamente. Para as juntas coladas com madeira termorretificada a 180 °C, os percentuais de falha para as condições seca e úmida foram iguais a 33 e 16% (RFF), respectivamente, e iguais 100 e 94% (MUF).

4.4 Soldagem da madeira por fricção linear

Na Tabela 11 são apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento das juntas soldadas de madeira de freixo, *in natura* e termorretificada, utilizando diferentes parâmetros de soldagem, que consistem em diferentes combinações de tempo e pressão, de soldagem e de resfriamento, e que tiveram influência na qualidade da soldagem das amostras.

A resistência ao cisalhamento na linha de solda dos tratamentos 1, 4, 5, 8, 9 e 11, referentes as juntas soldadas com madeira *in natura*, em condição seca, foram superiores a 10 MPa (± 102 kgf/cm²), atendendo o limite mínimo especificado pela Norma EN 204 (2001), para adesivos não estruturais. Salienta-se que essa norma foi utilizada, uma vez que não há uma normativa específica para madeira soldada.

A melhor combinação de parâmetros para a soldagem da madeira *in natura* foi o tratamento 8, que corresponde ao tempo de soldagem de 1+3s, pressão de soldagem de 5+8 MPa e pressão de resfriamento de 10 MPa, obtendo juntas soldadas com resistência ao cisalhamento média igual a 121,55 kgf/cm².

Observa-se que para as madeiras termorretificada, nenhum dos parâmetros testados proporcionaram juntas de madeira soldadas que pudessem atingir o limite mínimo especificado pela Norma EN 204 (2001). Os melhores resultados foram obtidos para os tratamentos 1, 4 e 9, com valores médios de resistência ao cisalhamento iguais a 95,36; 98,69 e 93,41 kgf.cm⁻², respectivamente.

Estes tratamentos foram os que utilizavam as menores pressões de soldagem, de 5+8 e 6+8 MPa, indicando que, as maiores pressões, de 7+8 e 8+8 MPa, foram muito drásticas e provocaram início da degradação da linha de solda, devido as elevadas temperaturas que são geradas na interface pela fricção mecânica, e que conseqüentemente, resultaram na redução de sua resistência ao cisalhamento.

Tabela 11. Valores médios de resistência ao cisalhamento na linha de solda para a madeira de freixo, *in natura* e termorretificada, utilizando diferentes ciclos de soldagem

	Tratamento	Tempo soldagem (s)	Tempo resfriamento (s)	Pressão soldagem (MPa)	Pressão resfriamento (MPa)	Resistência ao cisalhamento (kgf.cm⁻²)	Coefficiente variação (%)
<i>In natura</i>	1			6+8		112,35	0,04
	2	3 (1+2)	10	7+8	8	62,12	0,21
	3			8+8		70,73	0,12
	4			5+8		108,07	0,15
	5	4 (1+3)	10	6+8	8	104,03	0,06
	6			7+8		101,28	0,10
	7			8+8		87,88	0,22
	8			5+8		121,55	0,06
	9	4 (1+3)	10	6+8	10	106,07	0,21
	10			7+8		95,22	0,20
	11			8+8		102,32	0,20
Termorretificada	1			6+8		95,36	0,08
	2	3 (1+2)	10	7+8	8	68,18	0,19
	3			8+8		62,57	0,16
	4			5+8		98,69	0,07
	5	4 (1+3)	10	6+8	8	80,56	0,07
	6			7+8		70,63	0,18
	7			8+8		60,35	0,09
	8			5+8		74,40	0,13
	9	4 (1+3)	10	6+8	10	93,41	0,07
	10			7+8		76,19	0,06
	11			8+8		79,95	0,13

Ao comparar os resultados obtidos, observou-se redução da resistência ao cisalhamento na linha de solda após o tratamento térmico. A redução da resistência ao cisalhamento para as juntas soldadas de madeira termorretificada já era esperada, uma

vez que, há degradação parcial dos constituintes químicos da parede celular, promovida pelo tratamento térmico, que foi realizado à temperatura de 215°C.

Nesta temperatura há degradação parcial das hemiceluloses, e pode resultar em perda de resistência mecânica da madeira termorretificada, e também aumento de sua rigidez, impedindo que as células se desconectem do material de interligação (lamela média) e se emaranhem durante a soldagem. Essa tendência, também, foi observada por Gfeller et al. (2003) e Boonstra et al. (2006).

Estes resultados também podem ser devido a alterações na capacidade de escoamento da lignina/hemiceluloses da madeira tratada termicamente durante a formação da junta soldada. O processo de soldagem pode ser dificultado ou limitado, porque durante o tratamento térmico ocorrem ligações cruzadas de alguns constituintes da madeira, que fluem com mais dificuldade, devido ao aumento da temperatura de transição vítrea (Tg) do sistema (BOONSTRA et al., 2006).

Boonstra et al. (2006), ao avaliar juntas soldadas de madeiras termorretificadas de *Fagus sylvatica*, *Betula alba* e *Populus* sp. por fricção linear, verificaram que, na madeira tratada termicamente, as fibras estavam apenas parcialmente soltas, ou seja, não se desconectaram completamente da lamela média. Houve menor entrelaçamento e escassez de material amorfo (lignina e hemiceluloses) fundido envolvendo e ligando-as quando comparado com a madeira *in natura*. O menor desprendimento das fibras também está relacionado a maior dificuldade de escoamento da lignina, principal componente da região intercelular (lamela média), por apresentar uma estrutura mais condensada na madeira termorretificada. Dessa forma, há menor entrelaçamento entre as células na interface da linha de solda, menor proporção de material fundido e menor resistência da interface.

Segundo Boonstra et al. (2006) a resistência da madeira tratada termicamente soldada é cerca de 50% menor do que a resistência da madeira natural não tratada termicamente. Os autores encontraram resistência na linha de solda para a madeira de *Fagus sylvatica*, *in natura* e termorretificada, igual a 82,29 e 44,06 kgf/cm², respectivamente. Foi utilizado tempo de soldagem de 3 s e de resfriamento de 17 s, pressão de soldagem de 4 MPa, e de resfriamento de 4,5 MPa, e frequência de 100 Hz. Nesta pesquisa, a madeira termorretificada de freixo teve redução mínima de 8,68%, correspondente ao tratamento 4, e máxima de 38,79% correspondente ao tratamento 8, ou seja, houveram menores perdas de resistência ao cisalhamento com o tratamento térmico quando comparado com os resultados de Boonstra et al. (2006).

4.4.1 Efeito da pressão de soldagem, pressão de resfriamento e tempo de soldagem na resistência ao cisalhamento na linha de solda

Na Tabela 12 são apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento dentro de cada grupo, estabelecido pelo método de Tocher para os tratamentos 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11, ou seja, fixando o tempo de 4 s, para avaliar o efeito da pressão de soldagem e de resfriamento, que resultou na formação de 3 grupos para a madeira *in natura* e 3 grupos para a madeira termorretificada.

Tabela 12. Agrupamento estabelecido pelo método de Tocher para os tratamentos 4 a 11 e valores médios de resistência ao cisalhamento dentro de cada grupo

Madeira de Freixo	Grupo	Tratamento	Resistência ao cisalhamento (kgf.cm⁻²)
<i>In natura</i>	I	8	121,55
	II	4,5,6,9,10,11	102,83
	III	7	87,88
Termorretificada	I	4, 9	96,05
	II	5, 6, 8, 10, 11	76,35
	III	7	60,35

O tratamento 7, que corresponde ao tempo de soldagem de 4 (1+3) s, pressão de soldagem 8+8 MPa e pressão de resfriamento de 8 MPa, resultou nos menores valores de resistência ao cisalhamento das juntas soldadas, da madeira *in natura* e termorretificada, sendo agrupado isoladamente, ou seja, não foi similar aos demais tratamentos.

De forma geral, observou-se que as maiores resistências ao cisalhamento na linha de solda foram obtidas quando se utilizou maior pressão de resfriamento, 10 MPa, tanto na madeira *in natura* quanto termorretificada. Algumas reações químicas de interligação, como a condensação da lignina, podem ocorrer, principalmente, após a interrupção da fricção e finalização do processo de soldagem (PIZZI et al., 2003) e, portanto, as maiores pressões utilizadas durante o resfriamento garantem a ocorrência dessas reações e conseqüentemente melhoraram a resistência da junta.

Na Tabela 13 constam os valores médios de resistência ao cisalhamento dentro de cada grupo, estabelecido pelo método de Tocher para os tratamentos 1, 2, 3, 5, 6 e 7, ou seja, fixando a pressão de resfriamento de 8 Mpa, para avaliar o efeito do tempo e da pressão de soldagem, que resultou na formação de 2 grupos para a madeira *in natura* e 3 grupos para a madeira termorretificada.

Tabela 13. Agrupamento estabelecido pelo método de Tocher para os tratamentos 1, 2, 3, 5, 6 e 7 e valores médios de resistência ao cisalhamento dentro de cada grupo

Madeira de	Grupo	Tratamentos	Resistência ao cisalhamento (kgf.cm⁻²)
<i>In natura</i>	I	1, 5, 6	105,88
	II	7	87,88
	III	2, 3	66,42
Termorretificada	I	1, 5	87,96
	II	2, 3, 6, 7	65,43

Observou que, tanto na madeira *in natura* quanto na termorretificada, em ambos os tempos de soldagem (3 e 4 s) os menores valores de resistência ao cisalhamento das juntas foram obtidos na pressão máxima de soldagem (8+8 MPa), que correspondem aos tratamentos 3 e 7.

Verificou-se que a pressão de soldagem tem influência no tempo de soldagem, pois o seu aumento resultou no aumento da tensão de cisalhamento e na intensidade da fricção, e portanto, pode-se deduzir que menores tempos de soldagem podem ser utilizados à medida que a pressão de soldagem é aumentada, corroborando com Stamm et al. (2005), ou seja, acredita-se que para esta espécie, ao utilizar tempos de soldagem de 3 e 4s, as pressões de soldagem de 8+8 MPa foram muito altas, e resultaram no início da degradação da linha de solda, reduzindo sua resistência.

Essa tendência também foi observada por Gfeller et al. (2003), que ao estudarem a soldagem por fricção linear para as espécies de *Fagus sylvatica* e *Picea abies*, utilizando os parâmetros de tempos de soldagem de 2 a 5s; pressão de soldagem de 0,4 a 2,3 MPa, tempos de resfriamento de 2 a 5 s, e pressões de resfriamento de 1,3 a 2,7 MPa, verificaram que, em todos os casos, o aumento da pressão de resfriamento de 1,3 para 2

MPa resultou em maior resistência das juntas soldadas. Contudo, quando foi utilizada pressões maiores que isso, como por exemplo 2,3 MPa, a resistência diminuía devido ao início da degradação da linha de solda.

4.5 Comparação entre as técnicas de colagem e soldagem da madeira

A interação método de ligação x tratamento da madeira foi significativa para a resistência ao cisalhamento na linha de cola/solda a 95% de probabilidade (Apêndice C), indicando existência de dependência entre os fatores. Assim realizou-se o desdobramento da interação e comparação de médias (Tabela 14).

Tabela 14. Valores médios de resistência ao cisalhamento (kgf.cm^{-2}) de juntas de madeira de Freixo *in natura* e termorretificada colada com adesivo resorcinol-fenol-formaldeído (RFF) e soldadas pelo método de fricção linear

Método de ligação	<i>Madeira In natura</i>	Madeira Termorretificada
Colagem	123,17 Aa (0,08)	76,98 Bb (0,19)
Soldagem	121,55 Aa (0,06)	98,69 Ab (0,07)

Os valores entre parênteses correspondem ao coeficiente de variação.

Valores médios seguidos de mesma letra maiúscula, na coluna, e minúscula, na linha, não diferem entre si, pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

Na Tabela 14, acima, estão apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento das juntas coladas utilizando o adesivo RFF com teor de sólidos de 52,3% e gramatura na linha de cola de 300 g/m^2 , para madeira *in natura* e termorretificada; e soldadas utilizando os seguintes parâmetros: tempo de soldagem = (1+3)s; tempo de resfriamento = 10s; pressão de soldagem = (5+8) MPa e pressão de resfriamento = 10MPa para a madeira *in natura* e com tempo de soldagem = (1+3)s; tempo de resfriamento = 10s; pressão de soldagem = (5+8) MPa e pressão de resfriamento = 8MPa para termorretificada. Salienta-se que o adesivo e a combinação de parâmetros da soldagem escolhidos foram aqueles que resultaram nos maiores valores de resistência ao cisalhamento das juntas de madeira de freixo estudadas anteriormente neste trabalho.

Ao avaliar as duas técnicas utilizadas para junção de peças de madeira de freixo, *in natura*, observa-se que a soldagem demonstrou-se como uma técnica promissora, visto que a sua resistência ao cisalhamento não diferiu significativamente da resistência da

junta colada com o adesivo tradicional no mercado, o resorcinol-fenol-formaldeído. Neste contexto, a soldagem se destaca por descartar o uso de qualquer adesivo ou qualquer preparação especial da superfície, que pode reduzir significativamente os custos do produto final, bem como os impactos ambientais e de saúde gerados por todo o ciclo de vida desses adesivos.

Para a madeira termorretificada nota-se que a resistência ao cisalhamento na linha de solda foi significativamente superior em relação às coladas com o adesivo RFF, obtendo valor médio igual a 98,69 kgf.cm⁻². As maiores perdas na resistência ao cisalhamento na linha de cola após o tratamento térmico, para este adesivo, foram associados principalmente a redução na adesão química, devido a diminuição do número de hidroxilas na madeira, conforme já discutido, e para a soldagem da madeira, esta alteração química não influenciou, pois para garantir a adesão na soldagem, o principal componente químico da madeira envolvido é a lignina, que sofre menor alteração com o tratamento térmico.

A diferença na resistência ao cisalhamento na linha de cola/solda da madeira *in natura* e termorretificada, apesar de não significativa, foi igual a 37,50% e 18,80% para as juntas coladas e soldadas, respectivamente.

As modificações ocorridas na madeira, devido ao tratamento térmico, influenciaram mais no desempenho da colagem com o adesivo RFF que na soldagem da madeira. Este fator positivo da soldagem estimula novos estudos, principalmente no que se refere aos equipamentos e parâmetros operacionais, afim de aprimorar esta técnica, tornando-a mais prática e econômica. No entanto, a soldagem da madeira tem baixa resistência à água, logo, atualmente, é mais indicada para uso em interiores (VAZIRI, 2011; OMRANI et al., 2009).

5. CONCLUSÕES

- A madeira termorretificada tem menor pH, maior capacidade tampão, maior teor de lignina e extrativos e menores teores de holoceluloses.
- A umidade de equilíbrio higroscópico e a retratibilidade da madeira foram reduzidas com o tratamento térmico. A densidade básica não foi alterada.
- O tratamento térmico aumentou o diâmetro do vaso e reduziu a largura, o diâmetro do lume e a espessura da parede das fibras. O comprimento das fibras não foi alterado.
- A temperatura de máxima degradação dos constituintes químicos da madeira ocorreu em aproximadamente 350°C, tanto para a madeira *in natura* quanto termorretificada.
- O teor de sólidos, viscosidade e tempo de trabalho do adesivo resorcinol-fenol-formaldeído foram ligeiramente superiores ao adesivo melamina-uréia-formaldeído.
- A madeira tratada termicamente é mais hidrofóbica, com redução do ângulo de contato da água com a superfície, e menos resistente ao cisalhamento na linha de cola, para ambos adesivos (RFF e MUF), em ambas condições (seca e úmida).
- O tratamento térmico resultou na redução do ângulo de contato, da espessura da linha de cola e da resistência ao cisalhamento na linha de cola para as juntas coladas com adesivo RFF.
- O desempenho do adesivo MUF foi pouco influenciado pelo tratamento térmico, com pequenas diferenças entre a madeira *in natura* e termorretificada para o ângulo de contato, espessura da linha de cola, e resistência ao cisalhamento na linha de cola.
- As juntas coladas são resistentes à umidade e não houve perda significativa de resistência ao cisalhamento na linha de cola entre as condições seca e úmida
- Elevados percentuais de falha na madeira, em ambas condições (seca e úmida), confirmam a boa qualidade de adesão destes adesivos.
- A madeira tratada termicamente é menos resistente ao cisalhamento na linha de solda.

- Os parâmetros do processo de soldagem utilizados foram satisfatórios para madeira de freixo, obtendo-se elevada resistência ao cisalhamento na linha de solda.
- Para a madeira termorretificada a técnica de soldagem foi melhor que a colagem com o adesivo RFF, obtendo valores significativamente maiores de resistência ao cisalhamento na linha de solda.

6. REFERÊNCIAS

ABIMCI – Associação Brasileira da Indústria da Madeira processada mecanicamente. **Artigo técnico nº7**. Curitiba, 2003. 6p.

ALBINO, V.C.S.; MORI, F.A.; MENDES, L.M. Estudo da interface madeira-adesivo de juntas coladas com resorcinol-formaldeído e madeira de *Eucalyptus grandis* w. Hill ex Maiden. **Scientia Forestalis.**, v.38, n.87, p.509-516, 2010.

ALMEIDA V. C. **Efeito da adição de carga e extensor nas propriedades do adesivo uréia-formaldeído e dos compensados de Pinus elliottii e Schizolobium amazonicum**. 2009. 86p. Dissertação (Mestre em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **D 1490-01**: Standard test method for nonvolatile content of urea-formaldehyde resin solutions. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2013, 2 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. **E70-07**: Standard test method for ph of aqueous solutions with the glass electrode. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS- ASTM. **D 1084-97**: Standard Test Methods for Viscosity of Adhesives. 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM. **Annual book of ASTM standards**. Section 20. Volume 15.06 – Adhesives. West Coshohocken, 2000. 600 p.

AMIROU S.; PIZZI A.; LUO H. Variation of shear properties of welded Spruce at different pressures and welding times. **Biotribology**, v.5, p.61-66, 2017.

ANDERSSON, S.; SERIMAA, R.; VÄÄNÄNEN, T.; PAAKKARI, T.; JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. X-ray scattering studies of thermally modified Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). **Holzforschung**, v. 59, n. 4, p. 422-427, 2005.

ARAÚJO, S. O. **Propriedades de madeiras termorretrificadas**. 2010. 93P. Tese (Doutor em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 11941**: madeira - determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 7190**: Projeto de estruturas de madeira. Rio de Janeiro, 1997. 107 p.

AYRILMIS, N.; DUNDAR, T.; CANDAN, Z.; AKBULUT, T. Wettability of fire retardant treated laminated venner lumber (LVL) manufactured from venners dried at different temperatures. **Bioresources**, v.4, n.4, p.1536-1544, 2009.

AZEVEDO D. A. S. **Sistema para determinação da temperatura de transição vítrea de adesivos**. 2014, 102p. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2014.

BAIER, R.E.; SHAFRIN E. G.; ZISMAN W.A. Adhesion: Mechanisms that assist or impede it. **Science**, v. 162, n.3860, p. 1360-1368, 1968.

BATISTA D. C. **Modificação térmica da madeira de *Eucalyptus grandis* em escala industrial pelo processo brasileiro VAP HolzSysteme®**. 2012, 338p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

BECK, P., CAUDULLO, G., TINNER, W., DE RIGO, D. ***Fraxinus excelsior* in Europe: distribution, habitat, usage and threats**. In: San-Miguel-Ayanz, J., de Rigo, D., Caudullo, G., Houston Durrant, T., Mauri, A. (Eds.), *European Atlas of Forest Tree Species*. Publ. Off. EU, Luxembourg, 2016.

BERG, J. C. **Role of acid-base interactions in wetting and related phenomena**. In: Berg, J. C. (Org.). *Wettability*. New York: Marcel Dekker, 1993. p.75-148.

BOONSTRA M. J.; ACKER J.; KEGEL E.; STEVENS M. Optimisation of a two-stage heat treatment process: durability aspects. **Wood Sci Technol**, v.41, p.31–57, 2007.

BOONSTRA M. J.; TJEERDSMA B. F. Chemical analysis of heat treated softwoods. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v.64, p.204–211, 2006.

BOONSTRA M.; PIZZI A.; GANNE- CHEDEVILLE C.; PROPERZIM.; LEBAN J. M.; ICHELIN F. Vibration welding of heat-treated wood. **J. Adhesion Sci. Technol.**, v. 20, n. 4, p. 359–369, 2006.

BOONSTRA M.J. **A two-stage thermal modification of wood**. 2008, 297p. Ph.D. Dissertation in cosupervision - Ghent University and Université Henry Poincaré, Nancy 1, 297 p., 2008.

BOURGOIS, J.; GUYONNET, R. Characterisation and analysis of torrefied wood. **Wood Sci. Technol.**, v.22, p.143-155, 1988.

BREBU, M.; VASILE, C. Thermal degradation of lignin – a review. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 44, n.9, p. 353-363, 2010.

BRITO, J. O.; GARCIA J. N.; JÚNIOR, G. B.; PESSOA A. M. C.; SILVA, P. H. M. Densidade básica e retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis* submetida a diferentes temperaturas de termorretificação. **Revista Cerne**, v. 12, n. 2, p. 182-188, 2006.

BROSSE, N.; EL HAGE, R.; CHAOUCH, M.; PETRISSANS, M.; DUMARCAY, S.; AND GERARDIN, P. Investigation of the chemical modifications of beech wood lignin during heat treatment. **Polym. Degrad. Stab.**, v.95, p.1721–1726, 2010.

CALONEGO, F. W. **Efeito da termorretificação nas propriedades físicas, mecânicas e na resistência a fungos deterioradores da madeira de *Eucalyptus***

grandis Hill ex. Maiden. 2009. 149f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu, 2009.

CAMPOS, C. L.; LAHR, F. A. R. Estudo comparativo dos resultados de ensaio de tração perpendicular para MDF produzido em laboratório com fibras de Pinus e de Eucalipto utilizando Uréia-Formaldeído. **Revista Matéria**, v. 9, n. 1, p. 29–40, 2004.

CANDELIER, K., THEVENON, M. F., PETRISSANS, A., DUMARCAY, S., GERARDIN, P., AND PETRISSANS, M. Control of wood thermal treatment and its effects on decay resistance: A review. **Ann. For. Sci.**, v.73, n.3, p.571-583, 2016.

CHEN, Y.; CHEN, Z.; XIAO, S.; LIU, H. A novel thermal degradation mechanism of phenol–formaldehyde type resins. **Thermochim. Acta**, v.476, n.1-2, p. 39–43, 2008.

COPANT. Description del características generales, macroscopicas de las maderas angiospermas dicotiledoneas. Copant, v.30, p. 1-19, 1974.

COSTA, M. L.; REZENDE, M. C.; PARDINI, L. C. Métodos de estudo da cinética de cura de resinas epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.9, n.2, p. 37-44, 1999.

CRUZ, C. D.; CARNEIRO, P. C. S. **Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético**. 2.ed. Viçosa: UFV, 2006. 585p.

CRUZ, C. D.; FERREIRA, F. M.; PESSONI, L. A. **Biometria aplicada ao estudo da diversidade genética**. Visconde do Rio Branco: Suprema, 2011. 620p.

CRUZ, M. M. S. **Estudo da molhabilidade da madeira de pinho pela resina ureia-formaldeído**. 2006. 200f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais Lenhocelulósicos) – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2006.

DAKIN, V. I. Radiation-induced network formation in polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v.59, p.1355-1363, 1996.

DOMINGOS I.; FERREIRA J.; CRUZ-LOPES L.; ESTEVES B. Water-related properties of pinus pinaster wood treated by different methods. **Drewno**, v.61, n.202, 2018.

DUNKY, M. Adhesive in the Wood Industry. In: PIZZI. A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**, 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2003. p.887-956, cap. 47.

DURAIRAJ, R. B. **Resorcinol Chemistry, Technology and Applications**. 1 ed. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.

ESTEVES B. M.; PEREIRA H. M. Wood modification by heat treatment: a review. **BioResources**, v.4, n.1, p.370-404, 2009.

ESTEVES B.; VELEZ MARQUES A.; DOMINGOS I.; PEREIRA H. Chemical changes of heat treated pine and eucalypt Wood monitored by FTIR. **Maderas Ciencia y tecnología**. v.15, n.2, p. 245-258, 2013.

ESTEVEES, B.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. **Holzforschung**, v.62, p. 344–351, 2008.

EUROPEAN STANDARD – EN. **EN 204**: Classification of thermoplastic wood adhesives for non-structural applications. Brussels: European Committee for Standardization, 2001, 9 p.

FAIX O. **Fourier transform infrared spectroscopy**. In: Lin SY, Dence CW (eds) *Methods in lignin chemistry*. Springer, Berlin, p.83–109, 1992.

FANG H.; WU Q.; HU Y.; WANG Y.; YAN X. Effects of thermal treatment on durability of short bamboo-fibers and its reinforced composites. **Fibers and Polymers**, v.14, n.3, p.436–440, 2013.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Walter De Gruyter, Berlin, Germany, 1989.

FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION (FTA), **ThermoWood@Handbook**, FIN-00171, Helsinki, Finland. 90p. 2003.

FOLLRICH J.; MULLER U.; GINDL W. Effects of thermal modification on the adhesion between spruce wood (*Picea abies* Karst.) and a thermoplastic polymer. **Holz als Roh- und Werkstoff**. v.64., p.373–376, 2006.

FRIHART C. R. Introduction to Special Issue: Wood Adhesives: Past, Present, and Future. **Forest Products Journal**, v.65, p.4-8, 2015.

FRIHART, C. R.; HUNT, C. G. Adhesives with Wood Materials: Bond Formation and Performance. In: FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood Handbook**: wood as an engineering material. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, cap. 10, 2010.

GANDINI A.; BELGACEM M. N. **Polymeric Materials Encyclopedia**. J. Salamone, ed., v.11, CRC Press, Boca Raton, FL, 1996, p. 8518–8549.

GANNE-CHEDEVILLE, C. **Soudage linéaire du bois: étude et compréhension des modifications physico-chimiques et développement d'une technologie d'assemblage innovante**. Ph.D. thesis – Université Henri Poincaré, Nancy 1, Epinal, France, 237p., 2008.

GASPAR, J. M. B. **Estudo da cura e do comportamento reológico de sistemas poliméricos altamente reforçados em estereolitografia**. 2006. 150p. Dissertação (Mestre em engenharia de polímeros) – Universidade do Minho, Escola de Engenharia, 2006.

GÉRARDIN P.; PETRI M.; PETRISSANS M.; LAMBERT J.; EHRHRARDT J. J. Evolution of wood surface free energy after heat treatment. **Polymer Degradation and Stability**, v.92, p.653-657, 2007.

GERBER, C., GFELLER, B. **Joint connection with welded thermoplastic dowels and Wood Welding Technologies**. World Conference on Timber Engineering. In:

Proceedings of the World Conference on Timber Engineering, British Columbia, Canada, 2000.

GFELLER B.; PIZZI A.; ZANETTI M.; PROPERZI M.; PICHELIN F.; LEHMANN M.; DELMOTTE L. Solid wood joints by in situ welding of structural wood constituents. **Holzforschung**, v.58, p.45–52, 2004.

GFELLER B.; ZANETTI M.; PROPERZI M.; PIZZI A.; PICHELIN F.; LEHMANN M.; DELMOTTE L. Wood bonding by vibrational welding. **J. Adhesion Sci. Technol.**, v. 17, n.11, p. 1573–1589, 2003.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. H. **Lignins**. New York: Wiley Interscience, 1971, p. 241-266.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O papel**, v. 47, n.8, p.36-38, 1986.

GONZÁLEZ-PEÑA, M.M.; CURLING, S.F.; HALE, M.D.C. On the effect of heat on the chemical composition and dimensions of thermally-modified wood. **Polymer Degradation and Stability**, v.94, n.12, p.2184-2193, 2009.

GOUVEA, F.N. **Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétrica de madeiras tropicais**. 2008. 143p. Tese (Doutor em Ciências Florestais) – Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

GRZEŚKOWIAK, W. Ł.; BARTKOWIAK M. Thermogravimetric analysis of commercial thermally modified wood. **Drewno**, v. 58, n. 194, 2015.

GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZ, I. M.; DEL RÍO, J. C. Chemical characterization of lignin fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high-quality paper pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 12, p. 2138-2144, 2006.

HADAD, D. K. **Epoxy resins chemistry and technology**. New York: C.A. May, 1988. 1089-1172p.

HAKKOU, M.; Pétrissans M.; Zoulalian A.; Gérardin P. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. **Polymer Degradation Stability**, n.89, p.1–5, 2005.

HARTSHORN S. R. **Structural adhesives: Chemistry and technology**. Ed., Plenum, New York, 1986, 505 p.

HILL C. A. S. **Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes**. John Wiley & Sons, Ltd., 2006, 249p.

HOMAN, W.; TJEERDSMA, B.; BECKERS, E.; JORISSEN, A. Structural and other properties of modified wood. In: WORLD CONFERENCE ON TIMBER ENGINEERING, 5., 2000, Switzerland. **Anais eletrônicos...** Switzerland: CIB-W18 Meeting 33, 2000.

HORGAN, T.; KEANE, M.; MCCARTHY, R.; LALLY, M.; THOMPSON, D. **A Guide to Forest Tree Species Selection and Silviculture in Ireland**. Ed. O'Carroll, J. COFORD, Dublin, 2003.

HSE C.; KUO M. Influence of extractives on wood gluing and finishing – a review. **Forest Prod. J.**, v.38, n. 1, p.52-56, 1988.

IWAKIRI S., ANDRADE A. S.; CARDOSO JUNIOR A. A.; CHIPANSKI E. R.; PRATA J.G.; ADRIAZOLA M. K. O. Produção de painéis aglomerados de alta densificação com uso de resina melamina-uréia-formaldeído. **Cerne**. v.11, n.4, p.323-328, 2005.

IWAKIRI S.; MATOS J. L. M.; PRATA J. G.; TRIANOSKI R.; PARCHEN C. F.; CASTRO V. G.; IWAKIRI V. T. Características de vigas laminadas coladas confeccionadas com madeira de teca (*Tectona grandis*). **Floresta e Ambiente**, v.21, n.2, p.269-275, 2014.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: Fupef. 2005. 254p.

JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. **Heat treatment of wood – Better durability without chemicals**, In: *Proceedings of special seminar held in Antibes, France*, 2001.

JEBRANE, M.; POCKRANDT, M.; CUCCUI I.; ALLEGRETTI, O.; UETIMANE JR., E.; TERZIEV N. Comparative Study of Two Softwood Species Industrially Modified by Thermowood® and Thermo-Vacuum Process. **BioResources**, v.13, n.1, p.715-728, 2018.

JESUS, J.M.H. **Estudo do adesivo poliuretano à base de mamona em madeira laminada colada (MLC)**. 2000. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia de São Carlos – EESC - Universidade de São Paulo. São Carlos, SP, 2000.

KAČÍK, F., LUPTÁKOVÁ, J., ŠMÍRA, P., NASSWETTROVÁ, A., KAČÍKOVÁ, D., AND VACEK, V. Chemical alterations of pine wood lignin during heat sterilization. **BioResources**, v.11, n.2, p.3442-3452, 2016.

KAMDEM, D.; PIZZI, A.; JERMANNAUD, A. Durability of heat-treated wood. **Holz Roh-Werkst.** v.60, p. 1-6, 2002.

KANDELBAUER A.; DESPRES A.; PIZZI A.; TAUDES I. Testing by Fourier Transform Infrared species variation during melamine–urea–formaldehyde resin preparation. **Journal of Applied Polymer Science**, v.106, p.2192–2197, 2007.

KARIZ M.; SERNEK M. Bonding of heat-treated spruce with phenol-formaldehyde adhesive. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 24, p.1703-1716, 2010.

KELLEY, S.; RIALS, T.; GLASSER, W. Relaxation behavior of the amorphous components of wood. **Journal of Materials Science**, n.22, p.617-624, 1987.

KHELA, S. 2013. *Fraxinus excelsior*. The IUCN Red List of Threatened Species 2013: e.T203367A2764403. Disponível em: <http://www.iucnredlist.org/details/full/203367/1#end_uses>. Acesso em: 02 Agosto 2018.

KINLOCH, A. J. **Adhesion and adhesives science and technology**. Chapman & Hall, London, 1987.

KLEMENT, I., RÉH, R., DETVAJ, J. **European ash**. In: Základné Charakteristiky Lesných Drevín, Basic Characteristics of Forest Trees, Národné Lesnícke Centrum, Zvolen, Slovakia, p. 1-4, 2008.

KOLLMANN F.; FENGEL D. Änderungen der chemischen Zusammensetzung von Holz durch thermische Behandlung. Holz Roh. **Werkstoff**, v.23, p.461–468, 1965.

KOTILAINEN, R.; TOIVANNEN, T.; ALÉN, R. FTIR monitoring of chemical changes in softwood during heating. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v.20, n.3, p.307-320, 2000.

LAZAROTTO M.; CAVA S. S.; BELTRAME R.; GATTO D. A.; MISSIO A. L.; GOMES L. G.; MATTOSO T. R. Resistência biológica e colorimetria da madeira termorretrificada de duas espécies de eucalipto. **Revista Árvore**, v.40, n.1, p.135-145, 2016.

LEBAN, J.-M.; PIZZI, A.; WIELAND, S.; ZANETTI, M.; PROPERZI, M.; PICHELIN, F. X-Ray microdensitometry analysis of vibration-welded wood. **J. Adhes. Sci. Technol.** v.18, p.673–685, 2004.

LENGOWSKI, E. C. **Efeito da termorretrificação nas propriedades anatômicas, físico-mecânicas e químicas das madeiras de *Pinus taeda*, *Eucalyptus grandis* e *Tectona grandis***. 2011. 103f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) –Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

LI T.; CAO M.; LIANG J.; XIE X.; DU G. Mechanism of Base-Catalyzed Resorcinol-Formaldehyde and Phenol-Resorcinol-Formaldehyde Condensation Reactions: A Theoretical Study. **Polymers**, v.9, n.426, 2017.

LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L. Importância e versatilidade de reflorestamento para produtos florestais. **Pesquisa Florestal Brasileira**, n.76, p. 429-438, 2013.

LUO J.; ZHANG J.; LUO J.; LI J.; GAO Q. Effect of melamine allocation proportion on chemical structures and properties of melamine-ureaformaldehyde resins. **BioResources** v.10, n.2, p.3265-3276, 2015.

LUO S.; CAO J.; WANG X. Investigation of the Interfacial Compatibility of PEG and Thermally Modified Wood Flour/Polypropylene Composites Using the Stress Relaxation Approach. **BioResources**, v.8, n.2, p.2064-2073, 2013.

MANSOURI H. R.; OMRANI P.; PIZZI A. Improving the Water Resistance of Linear Vibration-Welded Wood Joints. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 23, n. 1, p.63-70, 2009.

MARRA, A. A. **Technology of wood bonding – principles in practice**. New York, VanNostrand Reinhold. 453p., 1992.

MBURU, F.; DUMARÇAY. S.; HUBER, F.; PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P. Evaluation of thermally modified *Grevillea robusta* heartwood as an alternative to shortage of wood resource in Kenya: characterization of physicochemical properties and improvement of bio-resistance. **Bioresource Technology**, Amsterdam, v. 98, n. 18, p. 3478-3486, 2007.

MEDEIROS, W. M. T. Q. **Síntese e caracterização de complexo tetranuclear de cobre com o ligante resorcinareno**. 2014. 206p. Dissertação (Mestre em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

MILITZ, R. **Heat treatment technologies in Europe: scientific background and technological state-of-art**. In: CONFERENCE ON ENHANCING THE DURABILITY OF LUMBER AND ENGINEERED WOOD PRODUCTS, 1., 2002, Orlando. **Proceedings...** Madison: Forest Products Society, 2002. p. 1-19.

MOHARRAM, M.; MAHMOUD, O. FTIR Spectroscopic Study of the Effect of Microwave Heating on the Transformation of Cellulose I into Cellulose II during Mercerization. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 107, n.1, p. 30-36, 2008.

MOLIŃSKI, W.; ROSZYK1 E.; JABŁOŃSKI1 A.; PUSZYŃSKI J.; CEGIEŁA J. Mechanical parameters of thermally modified ash wood determined by compression in radial direction. **Maderas, Cienc. tecnol.**, v.18, n.4, p.577-586, 2016.

MÜLLER M.T.; MELO R. R.; STANGERLIN D.M.; HASELEIN C. R. Soldagem da madeira. **Ciência da Madeira**, v.1, n.1, p. 1-10, 2010.

MÜLLER-HAGEDORNA M.; BOCKHORNA H.; KREBSB L.; MÜLLER U. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 68, n. 1, p. 231-249, 2003.

NETO, R. A. **Efeito da temperatura na anatomia das madeiras de *Eucalyptus urophylla* e *Corymbia citriodora* em processo de carbonização**. 2015. 72p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

NORME FRANÇAISE – AFNOR. **NF B51-032**: Laminated bonded wood: Test of compression shear, 1981.

NÚÑEZ, L.; FRAGA, F.; CASTRO, A.; NÚÑEZ, M. R.; VILLANUEVA, M. TTT cure diagram for an epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/1,2 diamine cyclohexane/calcium carbonate filler. **Polymer**, v.42, p.3581-3587, 2001.

NUOPPONEN M.; VUORINEN T.; JAˆMSAˆ S.; VIITANIEMI P. Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance raman spectroscopies. **J Wood Chem Technol.**, v.24, p.13–26, 2004.

OLIVEIRA, J. T. da S.; TOMAZELLO FILHO, M.; FIEDLER, N. C. Avaliação da retratibilidade da madeira de sete espécies de *Eucalyptus*. **Revista ˆrvore**, Viçosa-MG, v. 34, n. 5, 2010.

OMRANI P, PIZZI A, MANSOURI HR, LEBAN JM, DELMOTTE L. Physico-chemical causes of the extent of water resistance of linearly welded wood joints. **J Adhes Sci Technol.**, v. 23, p. 827–837, 2009.

OMRANI P.; MANSOURI H. R.; PIZZI A. Weather exposure durability of welded dowel joints. **Holz Roh Werkstoff.** v.66, n.2, p.161–162, 2008.

OYANGUREN, P. A.; WILLIAMS, R. J. J. Cure of Epoxy Novolacs with Aromatic Diamines. I. Vitrification, Gelation, and Reaction Kinetics. **Journal of Applied Polymer Science**, v.47, p.1361-1371, 1993.

ÖZGENÇ Ö.; DURMAZ S.; BOYACI I. H.; EKSI-KOCAK H. Determination of chemical changes in heat-treated wood using ATR-FTIR and FT Raman spectrometry. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.171, p.395-400, 1017.

PACKHAM D. E. The Mechanical Theory of Adhesion. In: PIZZI. A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology.** 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2003, p.69-94, cap. 4.

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, A. C.; FONTES, M. P. F. Influence of chemical composition of eucalyptus wood on gravimetric yield and charcoal properties. **BioResources**, v. 8, n. 3, p. 4574-4592, 2013.

PEREIRA, F. A. **Propriedades de painés OSB, fabricados com flocos de *Eucalyptus* sp. tratados termicamente.** 2013. 82p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

PETRAUSKI, S.M.F.C. **Desenvolvimento de pórticos de madeira laminada colada de eucalipto, utilizando adesivos à base de resorcinol e óleo de mamona.** 2012, 139 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

PÉTRISSANS, M., GÉRADIN, P., EL-BAKALI, I. AND SERAJ, M. Wettability of heat-treated wood. **Holzforschung**, v.57, n.3, p.301–307, 2003.

PIERRE, F.; ALMEIDA G.; BRITO J. O.; PERRÉ P. Influence of torrefaction on some chemical and energy properties of Maritime pine and Pedunculate oak. **BioResoureces**, n.6, v.2, p.1204-1218, 2011.

PIZZI A. **Wood adhesives: chemistry and technology.** M. Dekker, New York, 1983.

PIZZI A.; PROPERZIZ M.; LEBAN J.; ZANETTI M.; PICHELIN F. Mechanically-induced wood welding. **Maderas ciencia y tecnologia**, v. 5, n. 2, 2003.

PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology.** New York: Marcel Dekker, 1994.

PIZZI. A. Resorcinol Adhesives. In: PIZZI. A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology.** 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2003, p.599-614, cap. 29.

PODGORSKI L.; CHEVET B.; ONIC L.; MERLIN A. Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.20, p.103-111, 2000.

PONCSÁK, S.; KOCAEFE D.; BOUAZARA M.; PICHETTE A. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*). **Wood Sci Technol**, v. 1, n. 40, p. 647–663, 2006.

POUBEL, D.S.; GARCIA, R.A.; SANTOS, W.A.; OLIVEIRA, G.L.; ABREU, H.S. Efeito da termorretrificação nas propriedades físicas e químicas da madeira de *Pinus caribaea*. **Cerne**, v.19, n.3, p.391-398, 2013.

QUINI, J. G. **Adesivos estruturais uretânicos aplicados a combinações de compósitos, plásticos e metais**. 2011, 141 p. Tese (Doutor em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

RAAD, T. J.; PINHEIRO, P. C. C.; YOSHIDA, M.I. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do *Eucalyptus* spp. **Cerne**, v.12, n.2, p.93-106, 2006.

RAMALHO, R. S. **O uso de macerado no estudo anatômico de madeiras**. Viçosa: UFV, 1987. 4 p.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Quim. Nova**, v. 26, n. 6, 863-871, 2003.

REIS, L. R. **Obtenção e caracterização de compósitos de resina poliéster insaturada moldados pelo processo de infusão**. 2016. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2016.

REPELLIN, V.; GUYONNET, R. Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. **Holzforschung**, v.59, p. 28-34, 2005.

RHÊME M. **Strength and fracture characterization of welded wood joints - Effects of moisture and mixed mode loadings**. Thèse (Docteur ès sciences) – ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, Suisse. 138p. 2014.

ROWELL, R. M. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**, 1st ed., CRC Press: Madison, 2005.

SAHIN KOL, H.; ÖZBAY G.; ALTUN S. Shear strength of heat-treated tali (*Erythrophleum ivorense*) and iroko (*Chlorophora excelsa*) woods, bonded with various adhesives. **BioResources**. v.4, n.4, p.1545-1554, 2009.

SALCA, E. A.; HIZIROGLU, S. Evaluation of hardness and surface quality of different wood species as function of heat treatment. **Materials and Design**, v.62, p.416-423, 2014.

SANDBERG D.; KUTNAR A. Thermally modified timber: recent developments in europe and north america. **Wood and Fiber Science**, v. 48, p. 28-39, 2016.

SANTOS, R. C.; CARNEIRO A. C. O., TRUGILHO P. F.; MENDES L. M.; CARVALHO A. M. M. L. Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsidiopara a produção de carvão vegetal. **Cerne**, v.18, n.1, p.143-151, 2012.

SANTOS, S. N. C. **Análise estrutural e de superfície de madeiras submetidas a tratamento térmico e degradadas pelo fungo *Pycnoporus sanguineus***. 2015. 85p. Dissertação (Mestre em Ciências) – Universidade de São Carlos, São Carlos, 2015.

SCHNEBERGER, G. L. Chemical Aspects of Adhesive Bonding, Part II: Physical Properties. **Adhesives Age**. March 1970.

SCHULTZ J.; NARDIN M. Theories and Mechanisms of Adhesion. In: PIZZI. A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2003, p.54-68, cap. 3.

SCOPELITIS E.; PIZZL A. The chemistry and development of branched PRF wood adhesives of low resorcinol content. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 47, p.351-360, 1993.

SEGUNDINHO, P.G.A.; GONÇALVES, F.G.; GAVA, G.C.; TINTI, V.P.; ALVES, S.D.; REGAZZI, A.J. Eficiência da colagem de madeira tratada de *Eucalyptus cloeziana* F. Muell para produção de madeira laminada colada (MLC). **Revista Matéria**, v.22, n.2, 2017.

SERNEK M. **Comparative analysis of inactivated wood surface. 2002. 193f.** PhD Thesis (Doctor in wood science and forest products) – Virginia Polytechnic Institute and State University, USA, 2002.

SERNEK M.; BOONSTRA M.; PIZZI A.; DESPRES A.; GÉRADIN P. Bonding performance of heat treated wood with structural adhesives. **Holz Roh Werkst**, v.66, p.173–180, 2008.

SERNEK, M.; KAMKE, A.F.; GLASSER, W.G. Comparative analysis of inactivated wood surface. **Holzforschung**, v.58, n.1, p.22-31, 2004.

SILVA, M. R., MACHADO, G. D. O., BRITO, J. O., AND CALIL JUNIOR, C. Strength and stiffness of thermally rectified eucalyptus wood under compression. **Mat. Res.-Ibero-Am. J.**, v. 16, n.5, p.1077-1083, 2013.

SILVA, M. R. **Efeito do tratamento térmico nas propriedades químicas, físicas e mecânicas em elementos estruturais de *Eucalipto citriodora* e *Pinus taeda***. 2012. 223p. Tese (Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

SINKOVIĆ, T.; GOVORČIN, S.; SEDLAR T. **Comparison of physical properties of heat treated and untreated hornbeam wood, beech wood, ash wood and oak wood**. In: CONFERENCE ON HARDWOOD RESEARCH AND UTILISATION IN EUROPE, 5., 2012, Sopron. Anais ... Sopron: University of West Hungary Press, 2012, p. 63-70.

SIVONEN H.; MAUNU S.; SUNDHOLM F.; JÄMSÄ S.; VIITANIEMI P. Magnetic resonance studies of thermally modified wood. **Holzforschung**, v.56, p.648–654, 2002.

SOARES, V. A. **Comportamento térmico, químico e físico da madeira e do carvão de *Eucalyptus urophylla* X *Eucalyptus grandis* em diferentes idades**. 2011. 109p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

SORATTO D. N. **Efeito das variáveis do tratamento térmico nas propriedades da madeira de *Eucalyptus* sp.** 2012, 76p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

SOUZA, E. R.N.; ESCOBAR, C. G.; NUNES, L. C.; NOVAES, D. S. KREFTA, S. C.; DUARTE, P. G. S.; PEREIRA F. Influência do tratamento térmico no pH e capacidade tampão das madeiras de *Eucalyptus* spp. e *Pinus* spp. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIENCIA E TECNOLOGIA DA MADEIRA, 3., 2017, Florianópolis. **Anais eletrônicos...** Florianópolis: SBCTEM, 2017. Disponível em: <<https://proceedings.science/cbctem/papers>>. Acesso em: 26 jun. 2018.

SPIRIDON, I.; TEACĂ, C.; BODÎRLĂU, R. Structural changes evidenced by FTIR spectroscopy in cellulosic materials after pre-treatment with ionic liquid and enzymatic hydrolysis. **Bioresources**. v.6, n.1, p.400-413, 2011.

STAMM B.; WINDEISEN E.; NATTERER J.; WEGENER G. Thermal behaviour of polysaccharides in wood during friction welding. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v.63, p.388–389, 2005.

STAMM, A.; BURR, H.; KLINE, A. Stayb-wood-A heat stabilized wood. **Ind. Eng. Chem**. V.38, n.6, p.630-634, 1946.

SUN Q.; HSE C.; SHUPE T.F. Characterization and performance of melamine enhanced urea formaldehyde resin for bonding southern pine particleboard. **Journal of Applied Polymer Science**, v.119, p.3538–3543, 2011.

SUNDQVIST, B. **Colour changes and acid formation in wood during heating**. 154 f. Tese (Doutorado) – Division of Wood Material Science, Luleå University of Technology, Skellefteå, 2004.

SUTTHOFF, B., FRANZ, U., HENTSCHEL, H., SCHAAF, A. **Verfahren zum reibschweissartigen Fügen und Verbinden von Holz**. German Patent DE 19620273 C2, 1996.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **pH and electrical conductivity of hot water extracts of pulp, paper, and paperboard**: 252 om-02, Atlanta: 2002.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **Sampling and preparing wood for analysis**: T 257 om-92. Atlanta, v.1, 1992.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **Solvent extractives of wood and pulp**: 204 cm-97. Atlanta, 1997, 4-10p.

TJEERDSMA B. F.; BOONSTRA M.; PIZZI A.; TEKELY P.; MILITZ H. Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. **Holz Roh- Werkst**, v.56, p.149–153, 1998.

TJEERDSMA, B.F.; MILITZ, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. **Holzforschung**, v.63, p. 102-111, 2005.

TUMEN, I., AYDEMIR, D., GUNDUZ, G., UNER, B., AND CETIN, H. Changes in the chemical structure of thermally treated wood. **BioResources**, v.5, n.3, p.1936-1944, 2010.

UCAR G.; MEIER D.; FAIX O.; WEGENER G. Analytical pyrolysis and FTIR spectroscopy of fossil *Sequoiadendron giganteum* (Lindl.) wood and MWLs isolated hereof. **Holz Roh- Werkst**, v.63, p.57–63, 2005.

UNSAI, O.; AYRILMIS, N. Variations in compression strength and surface roughness of heat-treated Turkish river red gum (*Eucalyptus camaldulensis*) wood. **Journal of Wood Science**, v.51, n.4, p. 405-409, 2005.

VASTERN TIMBER. Brimstone Ash. Disponível em: <https://www.vastern.co.uk/decking/brimstone-ash/>, Acesso em: 16 de novembro de 2018.

VAZIRI, M. **Water Resistance of Scots Pine Joints Produced by Linear Friction Welding**. Thèse (Doctor) – UNIVERSITY HENRI POINCARÉ – Nancy 1, France. 162p. 2011.

WEILAND J.; GUYONNET R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. **Holz Roh- Werkst**, v.61, p.216–220, 2003.

WIKBERG, H., AND MAUNU, S. L. Characterization of thermally modified hard- and softwoods by C-13 CPMAS NMR. **Carbohydr. Polym.**, v.58, n.4, p.461-466, 2004.

WILLEMS W.; LYKIDIS C.; ALTGEN M.; CLAUDER L. Quality control methods for thermally modified wood. **Holzforschung**, v. 69, n. 7, p. 875–884, 2015.

WINDEISEN E.; WEGENER G. Chemical characterization and comparison of thermally treated beech and ash wood. **Materials Science Forum**, v.599, p.143-158, 2009.

WINDEISEN E.; WEGENER, G. Behaviour of lignin during thermal treatments of wood. **Ind. Crop. Prod.**, v.27, n.2, p.157-162, 2008.

WINDEISEN, E.; STROBEL, C.; WEGENER, G. Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. **Wood Science and Technology**, v.41, p.523–536, 2007.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulos, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, London, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

YILDIZ, S. **Physical, mechanical, technological and chemical properties of beech and spruce wood treated by heating**. Ph.D. Thesis; Black Sea Technical University: Trabzon, Turkey, 2002.

YIN S.; DEGLISE X.; MASSON. D. Thermomechanical analysis of wood/aminoplastic adhesives joints cross-linking - UF, MUF, PMUF. **Holzforschung**, v.49, p.575-580, 1995.

ZHANG J.; WANG X.; ZHANG S.; GAO Q.; LI J. Effects of melamine addition stage on the performance and curing behavior of melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin. **BioResources**, v.8, n.4, p.5500-5514, 2013.

ZOULALIAN A.; PIZZI, A. Wood-dowel rotation welding – a heat-transfer model. **J. Adhesion Sci. Technol.**, v.21, p.97–108, 2007.

APÊNDICES

Apêndice A. Resistência ao cisalhamento das juntas soldadas da madeira de freixo, *in natura*, obtida nos testes pré-eliminares.

Tempo de soldagem (s)	Tempo de resfriamento (s)	Pressão de soldagem (MPa)	Pressão de resfriamento (MPa)	Resistência ao cisalhamento (kgf.cm⁻²)
3,5	10	4	5	0
6	10	5	8	101,26
7	10	5	8	56,70
8	10	5	8	79,31
0,5+3	1	2,5+4	5	0
1,5+2	10	2,5+4	5	2,86
0,5+4	10	2,5+4	5	7,04
2+4	10	5+8	8	109,31
1+1	10	5+8	8	107,48
1+2	10	5+8	8	122,65
1+3	10	5+8	8	132,67
1+4	10	5+8	8	115,64
1+5	10	5+8	8	119,36
1+1	10	3+8	8	34,69
1+1	10	4+8	8	46,20
1+1	10	6+8	8	115,07
1+2	10	6+8	8	118,89
1+3	10	6+8	8	130,63
1+1	10	7+8	8	100,79
1+2	10	7+8	8	132,70
1+2	10	5+8	10	100,08
1+2	10	6+8	10	150,27
1+3	10	5+8	10	131,63

Apêndice B. Resistência ao cisalhamento, em condição úmida (após 24 horas de imersão em água à $20 \pm 3^\circ\text{C}$) das juntas soldadas da madeira de freixo, *in natura* e termorretificada.

	Tratamento	Tempo de soldagem (s)	Tempo de resfriamento (s)	Pressão de soldagem (MPa)	Pressão de resfriamento (MPa)	Resistência ao cisalhamento (kgf.cm^{-2})
<i>In natura</i>	1			6+8		0
	2	3 (1+2)	10	7+8	8	0
	3			8+8		0
	4			5+8		0
	5	4 (1+3)	10	6+8	8	68,12
	6			7+8		0
	7			8+8		0
	8			5+8		0
	9	4 (1+3)	10	6+8	10	98,50
	10			7+8		107,58
	11			8+8		0
Termorretificada	1			6+8		8,36
	2	3 (1+2)	10	7+8	8	8,31
	3			8+8		13,66
	4			5+8		16,83
	5	4 (1+3)	10	6+8	8	27,60
	6			7+8		44,26
	7			8+8		13,46
	8			5+8		38,75
	9	4 (1+3)	10	6+8	10	49,51
	10			7+8		33,85
	11			8+8		23,66

Apêndice C. Resumo da análise de variância para comparação da resistência ao cisalhamento da linha de cola e solda.

FV	GL	Quadrado médio
ML	1	620,7*
TM	1	7336,5*
ML*TM	1	837,5*
Erro	22	118,0

FV: fator de variação; GL: graus de liberdade; ML: método de ligação; TM: tratamento da madeira; ML x TM: interação método de ligação x tratamento da madeira; *: significativo ($p \leq 0,05$); ns: não significativo ($p > 0,05$) pelo Teste F.