UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

RAQUEL SCHMITT CAVALHEIRO

**Aplicação de diferentes técnicas de microscopia para análises da região adesiva em
madeira lamelada colada (MLC)**

São Carlos

2018

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

RAQUEL SCHMITT CAVALHEIRO

**Aplicação de diferentes técnicas de microscopia para análises da região adesiva em
madeira lamelada colada (MLC)**

Versão Corrigida

Original na Unidade

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlito Calil Júnior

São Carlos

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

S376a Schmitt Cavalheiro, Raquel
Análise da região adesiva em madeira lamelada
colada (MLC) por diferentes técnicas de microscopia /
Raquel Schmitt Cavalheiro; orientador Carlito Calil
Junior. São Carlos, 2018.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

1. Madeira. 2. Adesivo. 3. Microscopia. 4. MLC. I.
Titulo.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: **RAQUEL SCHMITT CAVALHEIRO.**

Título da tese: "Aplicação de diferentes técnicas de microscopia para análises da região adesiva em madeira lamelada colada (MLC)."

Data da defesa: 03/08/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **CARLITO CALIL JUNIOR (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Profª. Drª. **MARILIA DA SILVA BERTOLINI**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP - Itapeva)

Aprovada

Prof. Assoc. **JOSÉ RICARDO TARPANI**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Prof. Dr. **JULIO CESAR MOLINA**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP - Itapeva)

Aprovada

Prof. Dr. **ADRIANO WAGNER BALLARIN**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP - Botucatu)

Aprovada

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Aos meus pais, Carla e Éder e à minha irmã Cristina.

Agradecimentos

- Agradeço aos meus pais, Carla e Éder, e a minha irmã Cristina, pelo amor incondicional, amizade e apoio de sempre. É muita sorte a minha caminhar nesta jornada da vida ao lado de vocês. Agradeço também ao Bento, por fazer parte de nossas vidas e alegrar tanto nossos dias com sua companhia.
- Agradeço à Maria Rosária da Conceição e seu irmão por tantos ensinamentos, pela paciência e dedicação ao longo de tantos anos e à sua pequena sobrinha por sua alegria sempre contagiante.
- Agradeço ao Prof. Dr. Carlito Calil Junior, meu orientador, pela confiança depositada em mim e em nosso trabalho, pela oportunidade de aprendizado concedida e pela dedicação em me orientar nesta jornada.
- Ao Prof. Dr. Francisco Antônio Rocco Lahr pelo companheirismo e amizade, sempre com palavras doces de incentivo na caminhada acadêmica.
- A toda equipe do LaMEM: Prof. Dr. Antônio A. Dias, Tânia, Bragatto, Sílvio, Aparecido, Roberto e em especial ao Jaime, Samuel e ao Arnaldo quem por vários dias se dedicaram em especial ao desenvolvimento deste trabalho.
- A todos os amigos do Laboratório de Madeiras e de Estruturas de Madeiras.
- Agradeço ao Ms. Wagner Correr, técnico pelo Instituto de Física na USP de São Carlos, que colaborou operando o micrótomo, o MEV e o microscópio de fluorescência, sempre muito prestativo e paciente.
- Agradeço ao Prof. Dr. Tito José Bonagamba pela colaboração e por permitir trabalhar em seu laboratório, e ao seu aluno de doutorando Ms. Everton Lucas de Oliveira que operou o micro CT sempre com muito empenho, dedicação e disposição para ajudar. Instituto de Física na USP São Carlos.
- Ao Prof. Dr. Sebastião Pratavieira, que auxiliou com as medidas do microscópio confocal. Instituto de Física na USP São Carlos.
- A Universidade de São Paulo, pelo apoio institucional e por oferecer a infra-estrutura necessária para a realização deste trabalho.
- Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da EESC/USP.
- A CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

CAVALHEIRO, Raquel Schmitt. **Análise da região adesiva em madeira lamelada colada (MLC) por diferentes técnicas de microscopia**. 185 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018

Para caracterizar a linha adesiva e a penetração do adesivo em vigas de madeira lamelada colada (MLC), quatro espécies de madeira de reflorestamento *Pinus sp*, *Schizolobium amazonicum* (Paricá), *Lyptus*[®] e *Tectona grandis* (Teca) e quatro adesivos diferentes: (i) Purbond HB S390: adesivo à base de poliuretano; (ii) Jowapur 686.60: adesivo à base de poliuretano; (iii) Cascophen: adesivo à base de resina fenol-resorcinol e (iv) Melamina (MUF): adesivo à base de formaldeído, foram utilizados na preparação de peças de madeira lamelada colada (MLC), seguindo instruções dos fabricantes dos adesivos. De cada viga, foram cortadas duas lâminas para analisar as características da adesão por meio de técnicas de microscopia, usando-se corpos de prova com dimensões adequadas a cada técnica utilizada. As linhas adesivas e as regiões de interfase foram submetidas à observação por microscopia óptica com luz polarizada, microscopia de fluorescência, microscopia eletrônica de varredura, microscopia confocal e microtomografia de raios X. Os adesivos Purbond HB S390 e Jowapur 686.60, apresentaram bolhas de ar na linha de cola após a cura, que podem ser relacionadas com comportamentos observados no cisalhamento das amostras, e o segundo ainda apresentou cristais e evidências de tensão residual. Os adesivos MUF e Cascophen não apresentaram evidências da presença de nenhum desses elementos. Os resultados das técnicas de microscopia mostraram que a penetração do adesivo resultante em cada caso, ocorreu nos vasos, no lúmen dos traqueídes e ao longo dos raios e está ligada à densidade das madeiras. As técnicas microscópicas mostraram-se complementares com informações características de cada uma delas. O tingimento das amostras facilitou a visualização das imagens na microscopia ótica, sendo útil na análise de tensão residual, formação de cristais e bolhas no adesivo, porém a técnica não permitiu a determinação de penetração de adesivo na interfase. A microscopia de fluorescência permitiu a visualização de todas as fases da linha adesiva, a profundidade da penetração grosseira e a identificação de bolhas. Porém os resultados têm pouco foco, baixa resolução e necessitam do uso de sonda fluorescente. A fluorescência confocal também permitiu identificação de todas as fases da região adesiva, profundidade de penetração grosseira e celular, com alta resolução e contraste de cores, porém gerou sombras nas regiões de irregularidade da superfície da amostra. A microscopia eletrônica de varredura permitiu a determinação precisa da espessura da linha adesiva na fase pura, a visualização do preenchimento de alguns lúmens, mas a escala de tons de cinza pode gerar dúvidas na diferenciação do adesivo e madeira. A micro CT permitiu determinar a penetração em três dimensões, com alta resolução, porém necessita de contraste adicionado ao adesivo para ensaio em madeiras de alta densidade. A partir desse estudo identificou-se a necessidade do uso das técnicas microscópicas como complemento nos estudos de ligações adesivas em MLC. Os resultados do presente trabalho indicaram que as técnicas microscópicas devem passar a fazer parte das normas para testes de qualidade de MLC.

Palavras chave: Madeira, Adesivo, Microscopia, MLC

ABSTRACT

CAVALHEIRO, Raquel Schmitt. **Different microscopy techniques for glulam adhesion analysis.** 185 p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Four species of reforestation species *Pinus sp*, *Schizolobium amazonicum* (Paricá), *Lyptus*[®] e *Tectona grandis* (Teca) and four different adhesives (i) Purbond HB S390: poliurethane based adhesive; (ii) Jowapur 686.60: poliurethane based adhesive; (iii) Cascophen: phenol-resorcinol resin based adhesive and (iv) Melamine (MUF): formaldehyde based adhesive were used in the assembling of glulam beams, according to the adhesive manufacturer's instructions. In order to characterize the glue line and the penetration of the adhesive in the preparation of the beams. Two slices were cut from each beam to evaluate the adhesion characteristics by microscopy techniques, using specimens appropriate for each technique. Thus, the glue lines and interphase regions were submitted to polarized light optical microscopy, fluorescence microscopy, scanning electron microscopy, confocal microscopy and X-ray microtomography. Purbond HB S390 and Jowapur 686.60 adhesives presented air bubbles in the glue line after cure, that can be related with shear tests, while the second also presented crystals and evidences of residual tension. MUF and Cascophen do not presented evidences of the presence of any of these elements. The results from the microscopic techniques revealed details of the penetration of the adhesives in each case and occurred in the vessels, lumen of the tracheid and along of the radius and is deeply related to the density of each wood. Microscopic techniques reveled to be complimentary with characteristic information from each one of them. Dyeing of the samples make easier the observation of optical microscopy images being useful in the analysis of residual tension, presence of bubbles and crystals in the adhesive. However, this technique did not allowed the determination of the characteristics of penetration in the samples. Fluorescence microscopy allowed observing of all phases of the glue line, coarse penetration deepness and identification of bubbles, but the results has poor focus and low resolution and requires fluorescent probe. Confocal fluorescence microscopy also allowed the identification of all phases in the glue line, coarse and cell penetration deepness observation, with high resolution and color contrast, however it generated shade in the irregular regions of the sample surface. Scanning electron microscopy permitted the precise determination of the glue line thickness in the pure phase, visualization of the fulfilling of some lumens, but the grey scale can generate doubts concerning the differentiation of the adhesive and wood in the images. X-ray microtomography allowed determining the 3D penetration profile, with high resolution, however it needed that contrast in introduced in the adhesive when testing high density woods. Thus, from this work it was verified the need of using microscopic techniques as complementary tool in studding adhesion in glulam beams. The results of this work point that the microscopic techniques should be part of the standards for gluelam quality testing.

Keywords: Timber, Adhesive, Microscopy, Glulam

Lista de Figuras

Figura 1.	Ilustração de tábuas unidas por adesivo para preparação de uma peça de MLC.	28
Figura 2.	Fórmula estrutural da unidade básica da celulose.	30
Figura 3.	Fórmula estrutural molecular comum de hemicelulose.	31
Figura 4.	(A) Exemplo de uma possível fórmula estrutura da lignina. (B) Parte do polímero de lignina.	32
Figura 5.	Esquema microscópico de madeira Conífera.	33
Figura 6.	Esquema microscópico de madeira Folhosa.	34
Figura 7.	Modelo de uma parede celular representando a lamela média, parede primária, S1 = camada 1 da parede secundária, S2 = camada 2 da parede secundária, S3 = camada 3 da parede secundária e lúmen.	35
Figura 8.	Principais direções de cortes no tronco de uma árvore.	35
Figura 9.	Esquema representativo do tronco de uma árvore e seus planos de cortes, relacionados com a microscopia.	36
Figura 10.	Fórmula estrutural do adesivo misto MUF resultante da reação de condensação de duas aminas e o formaldeído.	40
Figura 11.	Esquema reacional da síntese do adesivo resorsinol-formaldeído.	41
Figura 12.	Esquema de cura do adesivo poliuretano.	43
Figura 13.	Elo da cadeia para adesão e coesão.	47
Figura 14.	Modelos de falhas na linha adesiva.	48
Figura 15.	Etapas de movimentos do adesivo na formação da linha adesiva.	56
Figura 16.	Representação esquemática da linha adesiva entre duas lamelas de madeira.	57
Figura 17.	Ligações adesivas na região da linha adesiva com a madeira.	58
Figura 18.	Representação gráfica referente aos parâmetros de penetração efetiva e penetração máxima na direção radial.	64
Figura 19.	Início do processo de produção das Vigas de MLC. (A) Análise e classificação visual: exemplo rachadura de topo. (B) As lamelas são medidas e pesadas. (C) Pórtico de reação montado com a lamela sob ensaio de flexão estática (MOE).	75
Figura 20.	Representação do processo de preparo das vigas de MLC - (A) Aplainamento (B) Aplicação do adesivo, neste caso Cascophen (C) Prensagem.	76

Figura 21.	Exemplo das vigas prontas coladas. Vigas da madeira de Paricá.	78
Figura 22.	Ensaio para obtenção de (A) Módulo de Elasticidade (MOE) e (B) Ruptura (MOR) das vigas.	78
Figura 23.	Amostras cortadas das vigas. (A) <i>Pinus sp</i> , colado com Jowapur, sem tratamento. (B) Lyptus®, colado com Jowapur, sem tratamento. (C) Paricá, colados com Melamina, Cascophen e Purbond respectivamente, todos tratados com CCA (D) Teca, colada com Purbond e tratada com CCA.	80
Figura 24.	Amostras cortadas com dimensões adequadas para serem cortadas no micrótomo.	80
Figura 25.	Equipamento micrótomo Laica, do Instituto de Física de São Carlos USP (A) Equipamento (B) Detalhe do equipamento cortando a amostra.	81
Figura 26.	Amostras com cortes finais realizados pelo micrótomo. (A) Amostras cortadas pelo micrótomo. (B) Detalhe da amostra 1.	81
Figura 27.	Montagem das lâminas para análise em microscópio óptico. (A) Detalha da lâmina 1 referente à amostra 1. (B) Lâminas prontas.	82
Figura 28.	Tingimento das amostras com safranina para nova análise comparativa nos microscópios ótico de luz polarizada, fluorescência e confocal.	82
Figura 29.	Amostras coladas na fita condutora em um <i>stub</i> , prontas para recobrimento e na sequencia análise em microscópio eletrônico de varredura.	83
Figura 30.	Processo de recobrimento das amostras (Sputtering), modelo do equipamento: Quorum modelo Q150 R ES. Equipamento do Departamento de Engenharia de Materiais EESC USP São Carlos.	83
Figura 31.	Contraste ácido fosfotúngstico adicionado ao adesivo Jowat para testes no micro tomógrafo. Testes de diferentes concentrações do contraste no mesmo adesivo Jowat.	84
Figura 32.	(A) Representação esquemática do microscópio ótico de luz polarizada (B) Microscópio ótico com lente polarizada. Laica DM 2700 M.	85
Figura 33.	(A) Representação esquemática do microscópio de fluorescência (B) Microscópio ótico de fluorescência. Labomed Lx 400 com câmera iVu 5000.	86
Figura 34.	(A) Representação esquemática do microscópio confocal (B) Microscópio Confocal. Zeiss LSM 780.	88
Figura 35.	(A) Esquema dos principais componentes do microscópio eletrônico de varredura. (B) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Modelo Inspect F50. Equipamento do Departamento de Engenharia de Materiais EESC/USP São Carlos.	89
Figura 36.	Esquema de um processo de geração de imagem em um tomógrafo convencional	93

Figura 37.	Micro Tomógrafo de Raios X (micro CT). Equipamento Bruker, modelo SKYSCAN 1272 do Instituto de Física IFSC/USP de São Carlos, laboratório de Ressonância Magnética, Espectroscopia e Magnetismo.	96
Figura 38.	Amostra 1. Madeira de <i>Pinus sp</i> , adesivo Jowapur® 686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio óptico com luz polarizada. (A) Sem corante, região 1 (B) Sem corante, região 2 (C) Tingido com Safranina, ajuste 1 (D) Tingido com Safranina, ajuste 2.	99
Figura 39.	Amostra 1. Madeira de <i>Pinus sp</i> , adesivo Jowapur® 686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio de fluorescência. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 (B) ampliação da região 1.	100
Figura 40.	Amostra 1. Região 1. Madeira de <i>Pinus sp</i> , adesivo Jowapur® 686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1, madeira e adesivo (B) região 1, adesivo (C) região 1, madeira.	101
Figura 41.	Amostra 1. Região 2. Madeira de <i>Pinus sp</i> , adesivo Jowapur® 686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1, madeira e adesivo (B) região 1, adesivo (C) região 1, madeira.	102
Figura 42.	Amostra 1. Madeira de <i>Pinus sp</i> , adesivo Jowapur® 686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio eletrônico de varredura. (A) área ampla da imagem (B) maior aproximação.	103
Figura 43.	Amostra 1. Madeira de <i>Pinus sp</i> , adesivo Jowapur® 686.60, sem tratamento químico. Análise em micro tomógrafo de raio X. Amostra sem contraste. (A) reprodução em 3D do corpo de prova, madeira e adesivo (B) adesivo (C) corte (D) gráfico.	104
Figura 44.	Amostra 2. Madeira de <i>Pinus sp</i> , adesivo Jowapur® 686.60, tratamento químico CCA. Análise em microscópio óptico com luz polarizada. (A) Sem corante, região 1 (B) Sem corante, região 2 (C) Tingido com Safranina, ajuste 1 (D) Tingido com Safranina, ajuste 2.	106
Figura 45.	Amostra 2. Madeira de <i>Pinus sp</i> , adesivo Jowapur® 686.60, tratamento químico CCA. Análise em microscópio de fluorescência. Amostra tingida com safranina. (A) região 1 (B) região 2, ampliação.	107
Figura 46.	Amostra 2. Região 1. Madeira de <i>Pinus sp</i> , adesivo Jowapur® 686.60, tratamento químico CCA. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1, madeira e adesivo (B) região 1, adesivo (C) região 1, madeira.	108
Figura 47.	Amostra 2. Região 2. Madeira de <i>Pinus sp</i> , adesivo Jowapur® 686.60, tratamento químico CCA. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 2, detalhe madeira e adesivo (B) região 2, detalhe madeira e adesivo.	109

Figura 48.	Amostra 2. Madeira de Pinus sp, adesivo Jowapur® 686.60, tratamento químico CCA.	110
	Análise em microscópio eletrônico de varredura. (A) área 1 (B) área 2.	
Figura 49.	Amostra 2. Madeira de Pinus sp, adesivo Jowapur® 686.60, tratamento químico CCA. Análise em micro tomógrafo de raios X. Amostra sem contraste. (A) reprodução em 3D do corpo de prova, madeira e adesivo (B) adesivo (C) corte (D) gráfico.	111
Figura 50.	Amostra 3. Madeira de Lyptus®, colada com adesivo Jowapur®686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio óptico com luz polarizada. (A) Sem corante, região 1 (B) Sem corante, região 2 (C) Tingido com Safranina, ajuste 1 (D) Tingido com Safranina, ajuste 2.	113
Figura 51.	Amostra 3. Madeira de Lyptus®, colada com adesivo Jowapur®686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio de fluorescência. Amostra tingida com safranina (A) região 1 (B) ampliação da região 1.	114
Figura 52.	Amostra 3. Região 1. Madeira de Lyptus®, colada com adesivo Jowapur®686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio confocal. Amostra tingida com safranina (A) região 1 madeira e adesivo (B) região 1 adesivo (C) região 1 madeira.	115
Figura 53.	Amostra 3. Região 2. Madeira de Lyptus®, colada com adesivo Jowapur®686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio confocal. Amostra tingida com safranina (A) região 2 madeira e adesivo (B) região 2 madeira e adesivo.	116
Figura 54.	Amostra 3. Madeira de Lyptus®, colada com adesivo Jowapur®686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio eletrônico de varredura. (A) área ampla da imagem (B) maior aproximação.	117
Figura 55.	Amostra 3. Madeira de Lyptus®, colada com adesivo Jowapur®686.60, sem tratamento químico. Análise em micro tomógrafo de raios X. (A) região 1, madeira e adesivo. (B) região 2, madeira e adesivo. (C) região 3, madeira e adesivo.	118
Figura 56.	Amostra 4. Madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA. Análise em microscópio ótico com luz polarizada. (A) região 1, em corante (B) ampliação da região 1, sem corante (C) região 2 tingida com safranina. (D) ampliação da região 2, tingida com safranina.	119
Figura 57.	Amostra 4. Madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA. Análise em microscópio de fluorescência. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 (B) ampliação da região 1.	120
Figura 58.	Amostra 4. Região 1. Madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 madeira e adesivo (B) região 1 adesivo. (C) região 1 madeira.	121

Figura 59.	Amostra 4. Regiões 2 e 3. Madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 2 madeira e adesivo (B) região 3 madeira e adesivo.	122
Figura 60.	Amostra 4. Madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA. Análise em microscópio eletrônico de varredura. (A) região 1 (B) região 2. (C) região 3 (D) região 4.	123
Figura 61.	Amostra 4. Madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA. Análise em micro tomógrafo de raios X. Amostra sem contraste. (A) reprodução em 3D do corpo de prova, madeira e adesivo (B) adesivo. (C) corte (D) gráfico.	124
Figura 62.	Amostra 5. Madeira de Paricá, adesivo Cascophen, tratamento químico CCA. Análise em microscópio ótico com luz polarizada. (A) Sem corante, região 1 (B) Sem corante, região 2 (C) Tingido com Safranina, ajuste 1 (D) Tingido com Safranina, ajuste 2.	125
Figura 63.	Amostra 5. Madeira de Paricá, adesivo Cascophen, tratamento químico CCA. Análise de microscopia de fluorescência. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 (B) ampliação da região 1.	126
Figura 64.	Amostra 5. Região 1. Madeira de Paricá, adesivo Cascophen, tratamento químico CCA. Análise de microscopia confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 madeira e adesivo (B) região 1, adesivo (C) região 1, madeira.	127
Figura 65.	Amostra 5. Regiões 2 e 3. Madeira de Paricá, adesivo Cascophen, tratamento químico CCA. Análise de microscopia confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 2 madeira e adesivo (B) região 3 madeira e adesivo.	128
Figura 66.	Amostra 5. Madeira de Paricá, adesivo Cascophen, tratamento químico CCA. Análise em microscópio eletrônico de varredura. (A) região 1 (B) região 2.	129
Figura 67.	Amostra 5. Madeira de Paricá, adesivo Cascophen, tratamento químico CCA. Análise de micro tomografia de raios X. Amostra sem contraste. (A) reprodução 3D do corpo de prova, madeira e adesivo (B) adesivo (C) corte (D) gráfico.	130
Figura 68.	Amostra 6. Madeira de Paricá, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio ótico com luz polarizada. (A) Sem corante 200µm (B) Sem corante 500 µm (C) Tingido com Safranina, ajuste 1 (D) Tingido com Safranina, ajuste 2.	131
Figura 69.	Amostra 6. Madeira de Paricá, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio de fluorescência. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 (B) ampliação da região 1.	132

Figura 70.	Amostra 6. Madeira de Paricá, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio de confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 madeira e adesivo. (B) região 1 adesivo (C) região 1 madeira.	133
Figura 71.	Amostra 6. Madeira de Paricá, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio de confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 2 madeira e adesivo. (B) região 3 madeira e adesivo.	134
Figura 72.	Amostra 6. Madeira de Paricá, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio eletrônico de varredura. (A) área ampla da imagem (B) e (C) maior aproximação.	135
Figura 73.	Amostra 6. Madeira de Paricá, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em micro tomógrafo de raio X. (A) reprodução 3D do corpo de prova, madeira e adesivo (B) adesivo (C) corte (D) gráfico.	136
Figura 74.	Amostra 7. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio ótico com luz polarizada. (A) região 1 sem tingimento (B) ampliação da região 1 sem tingimento (C) região 2 tingido com safranina (D) região 3 tingido com safranina.	137
Figura 75.	Amostra 7. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio de fluorescência. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 (B) ampliação da região	138
Figura 76.	Amostra 7. Região 1. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina (A) região 1 madeira e adesivo (B) região 1 adesivo (C) região 1 madeira.	139
Figura 77.	Amostra 7. Regiões 2 e 3. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina (A) região 2 madeira e adesivo (B) região 3 madeira e adesivo.	140
Figura 78.	Amostra 7. Análise em microscópio eletrônico de varredura. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento químico CCA (A) região 1 (B) ampliação da região 1.	141
Figura 79.	Amostra 7. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em micro tomografia de raios X. Amostras sem contraste, (A) região 1 madeira e adesivo (B) região 2 madeira e adesivo (C) região 3 madeira e adesivo.	142
Figura 80.	Amostra 8. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento CCA. Análise em microscópio ótico com luz polarizada. (A) Sem corante, região 1 (B) Sem corante, região 2 (C) Tingido com Safranina, ajuste 1 (D) Tingido com Safranina, ajuste 2.	143
Figura 81.	Amostra 8. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento CCA. Análise em microscópio de fluorescência. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 (B) ampliação da região 1.	144

Figura 82.	Amostra 8. Região 1. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento CCA. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina (A) região 1, madeira e adesivo (B) região 1, adesivo (C) região 1, madeira.	145
Figura 83.	Amostra 8. Regiões 2 e 3. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento CCA. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina (A) região 2, madeira e adesivo (B) região 3 madeira e adesivo.	146
Figura 84.	Amostra 8. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento CCA. Análise em microscópio eletrônico de varredura. (A) área ampla da imagem (B) maior aproximação.	147
Figura 85.	Amostra 8. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento CCA. Análise em micro tomógrafo de raios X. Amostra sem contraste. (A) região 1, madeira e adesivo (B) região 2, madeira e adesivo (C) região 3, madeira e adesivo.	147
Figura 86.	Imagem obtida por Microscopia Óptica da amostra 1 (<i>Pinus sp</i> , conífera) tingida com safranina, ilustrando os principais elementos da madeira.	149
Figura 87.	Imagem obtida por microscopia ótica da amostra 6 (Paricá, folhosa) sem tingimento, ilustrando os principais elementos da madeira.	150
Figura 88.	Imagem obtida por Microscopia Ótica da amostra 2 ilustrando a formação de bolhas e cristais na linha de cola sem tingimento.	150
Figura 89.	Imagem obtida por Microscopia Ótica da amostra 2 ilustrando regiões de tensão residual na fase adesiva pura.	151
Figura 90.	Imagem obtida por Microscopia de Fluorescência das amostras 2 e 6 ilustrando os elementos que podem ser identificados pela técnica.	152
Figura 91.	Imagem obtida por Microscopia de Fluorescência da amostra 5 destacando a região onde o CCA pode ser visualizado pela técnica.	152
Figura 92.	Imagem obtida por microscopia de fluorescência confocal das amostras 1 e 2. (A) amostra 1, detalhe das paredes de traqueídes e raios fraturados, (B) amostra 2, detalhe do preenchimento incompleto dos lúmens	154
Figura 93.	Imagem obtida por microscopia de fluorescência confocal da amostra 1 ilustrando fase 20 pura do adesivo, interface e interfase.	155
Figura 94.	Imagem obtida por microscopia de fluorescência confocal da amostra 2 ilustrando os elementos encontrados na fase adesiva pura.	156
Figura 95.	Imagens obtidas por microscopia de fluorescência confocal da amostra 5. (A) regiões contendo CCA, (B) ampliação com detalhe do CCA na região de interfase.	157
Figura 96.	Análise em microscópio eletrônico de varredura da amostra 3.	158
Figura 97.	Imagens referentes ao resultado de micro CT, mostrado adeisvo em sua fase pura e espalhamento na interfase. (A) Amostra 4. (B) Amostra 6.	159

Figura 98.	Imagem de um corte virtual 3D da amostra 6 realizada pelo micro CT, detalhe de preenchimento.	160
Figura 99.	Análise em Micro CT. Madeira de <i>Pinus sp</i> (amostra 1) colada com adesivo Jowapur 686.60, mergulhada em contraste de ácido fosfotúngstico e agitado por 48 horas.	161
Figura 100	Amostra de Lyptus® com contraste. Madeira de Lyptus® colada com adesivo Jowapur 686.60 misturado com contraste ácido fosfotúngstico. (A) Representação gráfica em 3D do corpo de prova. (B) Gráfico.	162
Figura 101.	Amostra de Lyptus® com contraste. Madeira de Lyptus® colada com adesivo Jowapur 686.60 misturado com contraste ácido fosfotúngstico. (A) perspectiva 3D virtual da fase pura adesiva e seu espalhamento na madeira, (B) vista de topo da fase pura adesiva e seu espalhamento na madeira.	163
Figura 102.	Reação da equação geral entre o isocianato e água.	164
Figura 103.	Etapas da reação entre o isocianato e a água, originado uréia e gás carbônico.	164
Figura 104.	Gráfico estatístico mostrando a distribuição da linha adesiva (n = 7 posições nas micrografias), nas diferentes amostras de madeira, com e sem tratamento químico e coladas com diferentes adesivos. Madeiras: <i>Pa</i> = paricá, <i>Pi</i> = pinus, <i>Ly</i> = lyptus®; Adesivos: <i>muf</i> = melamina-ureia-formaldeído, <i>pur</i> = purbond, <i>jow</i> = jowapur 686.60; Tratamento: <i>t</i> = tratado por CCA; <i>nt</i> = não tratado.	166
Figura 105.	Espessura de linha adesiva na fase pura e dimensão dos lúmens e traqueídes. Ambas amostras de Pinus coladas com Jowatpur 686.60, microscopia ótica escala 200 µm. (A) Amostra 1 (B) Amostra 2.	167
Figura 106.	Imagens resultantes da microscopia ótica utilizadas para análise comparativa. (A) amostra 4 Paricá colado com MUF. (B) Paricá colado com Purbond.	168
Figura 107.	Análise na variação de espessuras na linha adesiva, utilizando MEV. (A) Amostra 6, madeira de Paricá colado com Purbond. (B) Amostra 7, madeira Teca colada com Purbond.	169
Figura 108.	Imagens resultantes de microscopia confocal da amostra 1. Madeira de <i>Pinus sp</i> colada com Jowat 686.60. (A) Exemplo cálculo de área da penetração efetiva (EP). (B) Exemplo de cálculo da profundidade média de penetração (AP)	170
Figura 109.	Esquema ilustrativo de cortes para serem utilizados de forma normativa em análises microscópicas em regiões adesivas de vigas de MLC.	174

Lista de Tabelas

1.	Relação das amostras numeradas.	79
2.	Resultados de MOE, MOR, Cisalhamento e Delaminação das vigas de MLC.	97
3.	Esquema de apresentação dos resultados obtidos, na ordem em que se apresentam neste trabalho.	98
4	Quadro geral comparativo das técnicas microscópicas utilizadas para caracterizar região adesiva em MLC	173

Sumário

1. Introdução	23
2. Revisão Bibliográfica	27
2.1. Produtos engenheirados à base de madeira	27
2.2. Madeira lamelada colada (MLC)	27
2.3. Madeira	29
2.3.1. Celulose	30
2.3.2. Hemicelulose	31
2.3.3. Lignina	31
2.4. Estrutura microscópica da madeira	32
2.5. Estrutura macroscópica da madeira	35
2.6. Adesivos para MLC	37
2.6.1. Melamina-uréia-folmaldeído (MUF)	39
2.6.2. Resorcinol-formaldeído (RF)	40
2.6.3. Isocianatos	41
2.6.3.1. Química de isocianatos	41
2.7. Preservantes para MLC	44
2.8. <i>Primer</i> para MLC	45
2.9. Teoria e mecanismo de adesão	47
2.10. Fatores inerentes à adesão da madeira	51
2.10.1. Massa específica	51
2.10.2. Porosidade e permeabilidade	52
2.10.3. Teor de umidade	52
2.10.4. Extrativos da madeira	53
2.10.5. Rugosidade da superfície	53
2.10.6. Temperatura da colagem	54
2.10.7. Pressão na adesão da madeira	54
2.11. Penetração do adesivo na madeira	54
2.12. Microscopia	59
2.13. Medição da penetração do adesivo	64
3. Objetivos	69
3.1. Objetivo geral	69
3.2. Objetivos específicos	69

4. Materiais e métodos	71
4.1. Materiais	71
4.1.1. Madeiras utilizadas	71
4.1.2. Adesivos utilizados	72
4.1.3. Preservante e tratamento utilizado na MLC	74
4.1.4. Corante utilizado para colação das amostras	74
4.1.5. Contraste utilizado para os experimentos de micro tomografia computadorizada	74
4.2. Métodos	75
4.2.1. Preparação de vigas de MLC	75
4.2.2. Determinação dos módulos de elasticidade (MOE), módulos de ruptura (MOR), cisalhamento e delaminação das vigas de MLC	76
4.2.3. Preparação dos corpos de prova para estudos de microscopia	79
4.3. Técnicas microscópicas empregadas	84
4.3.1. Microcópico ótico de luz polarizada	84
4.3.2. Microscópico ótico de fluorescência	85
4.3.3. Microscópico confocal de fluorescência	87
4.3.4. Microscópico eletrônico de varredura - MEV	88
4.3.5. Tomografia computadorizada por raios X	89
4.3.5.1. Interações de raios X com a matéria	90
4.3.5.2. Coleta de dados de micro CT	92
4.3.5.3. Resolução	93
4.3.5.4. Reconstrução	94
4.3.5.5. Artefatos e fases de contraste	95
5. Resultados e discussão	97
5.1. Resultados de MOE, MOR, cisalhamento e delaminação	97
5.2. Resultados das imagens	98
5.3. Discussão dos resultados das imagens	148
5.3.1. Região da linha adesiva – microscopia ótica com luz polarizada	148
5.3.2. Região da linha adesiva – microscopia ótica de fluorescência	151
5.3.3. Região da linha adesiva – microscopia de fluorescência confocal	153
5.3.4. Região da linha adesiva – microscopia eletrônica de varredura (MEV)	157
5.3.5. Região da linha adesiva – micro tomografia de raios X (micro CT)	158

5.4.	Elementos encontrados na linha adesiva na fase pura: bolhas, tensões residuais e cristais	163
5.5.	Avaliação das espessuras nas linhas adesivas na fase pura adesiva e cálculo de EP e AP	165
5.5.1	Espessuras nas linhas adesivas	165
5.5.2.	Determinação de EP e AP	169
6.	Considerações finais e proposta de norma	171
7.	Conclusões	175
8.	Referências bibliográficas	177

1. Introdução

A procura por materiais alternativos, obtidos da natureza, tem crescido muito e se torna cada vez mais necessário devido à escassez e consequentemente a elevação de custos dos materiais tradicionais. Como consequência existe a preocupação crescente com a preservação do meio ambiente e dos recursos de origem natural.

A construção civil também procura alternativas de materiais pois, além do consumo de recursos naturais, outros problemas são os resíduos e poluentes que a construção civil gera para o meio ambiente.

Neste contexto mundial a madeira se apresenta como um material extremamente importante, além de ser uma matéria-prima sustentável, tem sua fonte de produção renovável e possibilita abundância produtiva, com as áreas destinadas ao reflorestamento, possui um baixo consumo energético para sua produção e apresenta uma alta capacidade estrutural. Quanto maior a demanda de consumo e a produção de madeira, é possível obter custos menores e maior velocidade na produção para seu uso na construção civil, comparando com os materiais atualmente utilizados no Brasil, como o aço e o concreto.

Há milhares de anos a madeira é utilizada como material da construção civil, porém os esforços para o desenvolvimento tecnológico visando o aproveitamento da madeira cresce constantemente.

Os compósitos à base de madeira representam uma classe ampla de materiais que apresentam grande importância, tanto para a construção civil, como para a fabricação de móveis. A madeira lamelada colada (MLC) é um compósito à base de madeira e adesivo ou um produto engenheirado à base de madeira utilizado em nível estrutural na construção civil. Seu desenvolvimento depende, além do estudo da madeira que é utilizada, de avanços tecnológicos e desenvolvimentos dos adesivos aplicados no seu preparo e de eventuais tratamentos preservativos.

A MLC se constitui de peças de madeira obtidas a partir de tábuas, lamelas de seção transversal, coladas entre si e possibilita a composição de elementos estruturais para grandes vãos e de diversas dimensões, deslumbrando um leque de opções nas formas arquitetônicas, como variações de curvas ou retas.

O desempenho de materiais ligados por adesivos, incluindo produtos de madeira, depende da capacidade do adesivo em transferir tensões mecânicas através da interface comum. Como a madeira é um material natural, poroso, a natureza da interface é altamente variável e adesivos líquidos podem fluir e penetrar no substrato celular durante a ligação.

Embora o termo "*interface*" seja designado a uma superfície bidimensional virtual entre o adesivo e o aderente a "*interfase*" é referida ao volume adjacente à interface, que inclui a região de penetração do adesivo entre a região de transição do material puro e os materiais misturados (KAMKE et al, 2007). Sendo que neste caso a penetração do adesivo ocorre em múltiplas escalas na região da interfase. A penetração do adesivo na madeira envolve a capacidade do adesivo em entrar pelos vazios da superfície, *p. ex.* os lumens, ou de penetrar na própria parede celular. (PARIS et al., 2015).

Além da penetração deve-se considerar a habilidade que uma gota do adesivo tem de formar um baixo ângulo de contato com a superfície (umectação) e a fluidez que envolve o escoamento do adesivo sobre a superfície em um tempo razoável, esta é uma característica importante, pois quanto maior a fluidez mais a superfície é coberta pelo adesivo resultando em uma colagem mais eficiente (FRIHART, 2005).

Desse modo a compreensão das formas de interação entre o adesivo e a madeira, como, por exemplo, usando os ensaios mecânicos em função da influência da resistência mecânica causada pelo adesivo na madeira, colabora intensamente para interpretação de resultados na escala macroscópica, uma vez que, a profundidade da penetração do adesivo vai determinar o tamanho da região de interfase.

Além disso, outro fator importante a ser considerado é a preparação e processamento da superfície da madeira que irá receber a aplicação do adesivo, que pode ser aplainada em diferentes cortes da plaina ou mesmo ser trata com um *primer*. (AHMAD et al., 2010).

A caracterização do comportamento de interação do adesivo com a madeira é altamente desejável a fim de qualificar o processo de fabricação, análises, procedimentos de classificação para permitir a especificação das propriedades do produto.

Atualmente se avalia o desempenho e *performance* da linha adesiva somente por meio de ensaios mecânicos macroscópicos (p. ex., cisalhamento na linha de cola, delaminação, compressão, tração entre outros) conforme solicitados pelas normas de fabricação de madeira lamelada colada. Entretanto, é de fundamental importância se conhecer as propriedades microscópicas, pois somente os ensaios mecânicos não fornecem os dados referentes a profundidade de penetração (áreas de interfase e interface), qualidade da cura no adesivo, resultados e consequências dos processos de adesão química e mecânica que refletem e complementam os estudos de adesão.

Neste contexto o uso de técnicas microscópicas vem contribuir para o entendimento desses processos que ocorrem na microescala e refletem seus resultados nos

ensaios de macro escala, nos processos de adesão, sendo essas análises parâmetros para o controle de qualidade na adesão das vigas de madeira lamelada colada.

Dessa maneira, o presente trabalho estudou o emprego de diferentes técnicas de microscopia em linhas de cola de MLC a fim de determinar quais técnicas microscópicas ou quais combinações de técnicas são fundamentais para se determinar parâmetros microscópicos referentes ao processo de adesão e que podem contribuir e se correlacionarem com os ensaios mecânicos macroscópicos.

No presente estudo, investigou-se a adesão em linhas adesivas de madeira lamelada colada por meio de cinco técnicas de microscopia: ótica com lente polarizada, fluorescência, fluorescência confocal, microscopia eletrônica de varredura e microtomografia de raios X.

Por meio destas microscopias avaliou-se diferentes corpos de provas provenientes das vigas de MLC, resultantes das combinações de quatro diferentes espécies de madeira de reflorestamento: *Pinus sp*, *Schizolobium amazonicum* (Paricá), *Lyptus*[®] e *Tectona grandis* (Teca), com quatro adesivos diferentes: Purbond HB S390: e Jowapur 686.60 adesivos à base de poliuretano; Cascophen adesivo à base de resina fenol-resorcinol e Melamina (MUF) adesivo à base de folmaldeído.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Produtos engenheirados a base de madeira

Produtos engenheirados estruturais a base de madeira são aqueles materiais projetados com propriedades de engenharia específicas com o principal propósito de usar o produto como um elemento de suporte de carga em uma estrutura. Estes produtos são frequentemente sujeitos à qualificação do processo de fabricação, inspeção, procedimentos de classificação e outros requisitos para permitir a especificação das propriedades do produto produzido. Dessa maneira, produtos engenheirados a base de madeira é uma denominação geral para produtos construídos e colados, consistindo inteiramente de madeira natural ou de madeira em combinação com metais, plásticos, adesivos entre outros.

Neste contexto, a madeira lamelada colada (MLC), *I-joints* ou vigas I, *cross laminated timber* (CLT) são exemplos de produtos engenheirados estruturais a base de madeira largamente utilizados.

2.2. Madeira lamelada colada (MLC)

O produto engenheirado nomeado como “Madeira Lamelada Colada - MLC” é produzido utilizando lamelas de madeira e adesivo. Estas lamelas possuem dimensões relativamente reduzidas quando comparadas às dimensões da peça final constituída pelo conjunto madeira-adesivo. Essas lamelas, que são unidas por colagem, ficam dispostas de tal maneira que as suas fibras fiquem paralelas entre si (SZÜCS, 1992) com o intuito de reagirem aos esforços como se fosse uma única peça maciça (CHAHUD et al., 2009).

A aplicação da madeira segundo o processo do laminado colado reúne duas técnicas bastante antigas: a técnica da colagem (cujos representantes mais antigos foram encontrados em baús egípcios que usavam colas orgânicas) e a técnica da laminação, que é a reconstituição da madeira a partir de lamelas que remonta ao final do século XIX (SZÜCS, 1992; GRAEFF, 1995).

A redução da disponibilidade de espécies de madeiras nativas impulsionou o desenvolvimento de técnicas novas, para a utilização da madeira proveniente de florestas de reflorestamento. Por esta razão a MLC é um produto de engenharia utilizado largamente na Europa, nos Estados Unidos e no Canadá, podendo ser confeccionado a partir de praticamente todas as espécies de madeira e mesmo daquelas obtidas de árvores jovens e

de pequeno diâmetro (SEGUNDINHO et al., 2013). Também deve-se considerar um fator importante a utilização qualitativa de peças de madeira de primeira categoria, conforme especificado pela norma brasileira NBR 7190 (ABNT, 1997), usando as de maior classe de resistência nas regiões mais solicitadas. Pode-se também variar a espécie de madeira na estrutura, de acordo com a solicitação de resistência das laminações em cada região da viga (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 1999).

Os produtos estruturais derivados de madeira, como a MLC, propiciam novos campos de aplicação para a madeira cumprindo os requisitos das construções atuais. Os estudos voltados para MLC são relevantes para a área inserida refletindo o estado da arte e a tecnologia atual.

A Figura 1 ilustra o arranjo de uma MLC a partir de lamelas (tábuas) unidas entre si por camadas de adesivo.

Figura 1. Ilustração de tábuas unidas por adesivo para preparação de uma peça de MLC.

Fonte: Imagem do autor.

A grande maioria dos trabalhos de elementos estruturais em MLC é direcionada com a madeira de espécies que não pertencem à flora nativa brasileira (TEREZO et al., 2010). Dessa maneira, é importante investigar madeiras nativas principalmente aquelas provenientes de florestas plantadas, que venham a se adaptar à técnica de produção e desenvolvimento da MLC.

Historicamente a utilização da MLC data do século XIX, destacando-se o uso em arcos compostos por lamelas encurvadas e sobrepostas, mantidas unidas por ligações mecânicas. A utilização do MLC, na construção civil como elemento estrutural, só pode ser alcançada com o surgimento de adesivos de alta resistência que permitiram a combinação das técnicas de colagem e laminação. Sua utilização foi definitivamente

incorporada ao rol das tecnologias usadas na construção civil já na primeira década do século XX, quando Karl Friedrich Otto Hetzer utilizou a cola de caseína como adesivo, executando a primeira estrutura de MLC (CHAHUD, 2009).

Dessa forma, com o desenvolvimento de novos adesivos houve também um desenvolvimento paralelo do MLC. Entretanto, o segundo salto de desenvolvimento do MLC surgiria por volta de 1940 com a utilização de adesivos sintéticos que serão discutidos mais adiante.

2.3. Madeira

O conjunto de tecidos que formam a massa do tronco de uma árvore livre da casca define-se como *madeira*. Trata-se de um material que apresenta características de relativa leveza, resistência e facilidade de manuseio, razão pela qual tem sido utilizada pelo homem desde os primórdios da civilização (MARTINS e ARAÚJO, 2005).

A madeira é constituída de um material heterogêneo que apresenta uma grande versatilidade estrutural e química. Esta versatilidade é refletida nas diversas propriedades físicas, como por exemplo: densidade, permeabilidade; comportamento quanto à capilaridade; condutividade térmica. Sua estrutura lenhosa contendo uma organização arquitetônica complexa é definida pelo arranjo de seus componentes físicos (macroscópicos e microscópicos) e químicos.

A madeira se forma pelas reações da fotossíntese na qual a água e os sais minerais que estão no solo ascendem pelo tronco no xilema ativo chegando nas folhas, onde ocorre o processo fotossintético produzindo o oxigênio e glicose. Esta última é a unidade básica que dá origem aos polímeros que formam a madeira. As reações de polimerização subsequentes formam as substâncias orgânicas que são constituintes da estrutura anatômica dos vegetais, das quais destacam-se a celulose, a hemicelulose e a lignina, entre outros (OLIVEIRA, 1997; HELLMEISTER, 1973).

É importante elencar os principais elementos visíveis a olho nu que compõem a madeira como material, realizando um corte transversal pelo tronco de uma árvore, é possível destacar alguns destes principais componentes, presentes em estrutura macroscópica (MAKEPEACE, 1993):

- *Casca*, parte externa e morta e tem função de proteção da árvore. A parte interna é viva e tem função de condução de nutrientes;

- *Cambio*, situado entre a casca e o lenho, constituído de tecido vivo sua função é a reprodução dos tecidos;
- *Alburno*, camada mais externa e mais clara sua função é a condução dos nutrientes;
- *Cerne*, parte mais resistente responsável pela sustentação mecânica;
- *Medula*, miolo central do tronco, parte fraca e defeituosa é o primeiro tecido da árvore;
- *Anéis de crescimento*, indicam a idade da árvore, por meio da contagem dos lenhos tardio e inicial;
- *Lenho inicial* ou *primaveril*, o crescimento do anel inicia-se na primavera e termina no outono – é caracterizado por células de dimensões maiores, com mais vazios e por isso menos densa;
- *Lenho tardio* ou *outonal*: fim do período – é caracterizado por células mais robustas, portanto a madeira é mais densa e geralmente mais resistente;
- *Lenho de reação*, sua função é corrigir a curvatura, manter o tronco na vertical, também ocorre em galhos, mantendo os seus ângulos e resulta em características físicas, químicas e anatômicas diferentes entre coníferas e dicotiledôneas.

2.3.1. Celulose

A celulose é um polissacarídeo constituído por uma cadeia linear de massa molar elevada, insolúvel em água e biodegradável, sendo o componente fundamental da estrutura celular da madeira. As cadeias são longas e sem ramificações, apresentando regiões cristalinas e amorfas (CALIL et al, 2003). A Figura 2 apresenta a unidade estrutural básica da celulose.

Figura 2. Fórmula estrutural da unidade básica da celulose.

Fonte: Imagem do autor.

Os diversos grupos hidroxilas presentes na glicose proporcionam a formação de ligações de hidrogênio entre as cadeias da celulose. Devido à formação destas ligações as

cadeias ficam unidas lado a lado formando microfibrilas que proporcionam alta resistência à tração, nas paredes celulares (CALIL et al, 2003).

2.3.2. Hemicelulose

A hemicelulose é um polissacarídeo relacionado à celulose, que compreende cerca de 20% da massa da maior parte das plantas (Figura 3). Em contraste com a celulose, a hemicelulose é derivada de cinco açúcares neutros, as hexoses:glucoses, manose e galactose; e as pentoses: xilose e arabinose. A hemicelulose é constituída por cadeias mais curtas entre 500 e 3000 unidades de açúcar quando comparada à celulose. As hemiceluloses são polímeros amorfos, constituídos de uma cadeia central à qual se somam cadeias laterais. Além de atuarem como uma “matriz”, na qual estão imersas as cadeias de celulose, nas paredes celulares dos elementos anatômicos que constituem a madeira, as hemiceluloses são os componentes mais higroscópicos das paredes celulares. Podem estar associadas a um grupo de cadeias de celulose formando microfibrilas. (CALIL et al, 2003).

Figura 3. Fórmula estrutural comum de hemicelulose.

Fonte: Imagem do autor.

2.3.3. Lignina

A lignina é uma macromolécula de elevada massa molar constituída por um sistema aromático composto de unidades fenil-propano interligadas por diferentes tipos de ligação, como também pelas modificações estruturais que sofrem durante o processo de separação da parede celular. A sua estrutura é amorfa e por estar incrustada em torno das microfibrilas, confere rigidez às paredes celulares dos elementos anatômicos, tornando-as resistentes às solicitações mecânicas (Figura 4). Desse modo, a lignina é particularmente importante para a formação de paredes celulares, especialmente em madeira e casca (CHRISTOPHER et al., 2014).

Figura 4. (A) Exemplo de uma possível fórmula estrutural da lignina. (B) Parte do polímero de lignina.

Fonte: Imagem adaptada pelo autor. (A) CHRISTOPHER, YAO, 2014; (B) MOULIJN, MAKKEE, DIEPEN, 2013.

2.4 Estrutura microscópica da madeira

Para compreender o comportamento físico-mecânico da madeira é interessante se conhecer a sua estrutura anatômica. Estas estruturas podem variar de espécie para espécie, são considerados dois grandes grupos de arranjos anatômicos nas madeiras: o das coníferas pertencentes ao grupo das gimnospermas (p. Ex., Pinus, Araucária) e folhosas que são pertencentes ao grupo das angiospermas dicotiledônias (p. Ex., Imbuia, Ipê, Eucalyptus) A (FOELKE, 1975).

As coníferas apresentam uma estrutura simples, constituídas em cerca de 90 a 95% por células compridas e delgadas com extremidades fechadas mais ou menos afiladas que dependem da espécie. Estas células são denominadas traqueídes axiais, com 2 a 5 mm de largura e 10 a 50 µm de diâmetro (PEREIRA, 2015), conforme representação esquemática na Figura 5. Os traqueoides têm a função de suporte mecânico e condução de seiva. O armazenamento e a condução de produtos ou de substâncias alimentares e metabólicas são realizados pelas células denominadas de parênquima, sendo que nas Coníferas estas se dispõem principalmente na direção radial.(PEREIRA, 2015).

Figura 5. Esquema microscópico de madeira Conífera.

Fonte: Imagem adaptada pelo autor. PEREIRA, 2015.

As folhosas têm um arranjo anatômico um pouco mais complexo do que o das coníferas sendo formado por três elementos: vasos (poros) de condução, parênquima lenhoso e as fibras. As fibras e os traqueóides formam o tecido básico da madeira das folhosas, existindo canais dispostos de forma concentrada em forma de anéis, semi difusa e difusa; denominados por vasos (PEREIRA, 2015), conforme ilustrado na Figura 6.

As fibras das folhosas têm paredes de maior espessura e menor diâmetro interior dos que os traqueídes das coníferas. A sua principal função é de suporte mecânico, formando um conjunto denso de fibras dispostas longitudinalmente, sendo muito delgadas.

As células do parênquima lenhoso são muito mais numerosas e apresentam raios lenhosos mais desenvolvidos do que os das coníferas, de igual função e dispostos na direção radial. Os vasos têm a função de transporte de seiva e apresentam dimensões bastante maiores e paredes mais delgadas que as restantes células, visível em corte transversal.

Figura 6. Esquema microscópico de madeira Folhosa.

Fonte: Imagem adaptada pelo autor. PEREIRA P.I.G, 2015.

A estrutura anatômica da madeira pode ser compreendida não apenas em termos do arranjo de suas células, como também com base na organização e peculiaridades das substâncias químicas componentes das paredes celulares (MOREY, 1980). As fibras e os traqueídes são caracterizadas por paredes celulares heterogêneas, em estrutura e em composição química.

O modelo de construção da parede celular da madeira (Figura 7) foi criado a partir de observações realizadas utilizando-se microscopia eletrônica. A parede celular da madeira é composta pela parede primária localizada mais exterior e composta por fibrilas de celulose dispostas aleatoriamente. A parede secundária, dividida em três camadas (externa (S1), média (S2) e interna (S3)), e a parede intercelular, uma lâmina que confina e une as células, sendo composta por uma matriz de alto conteúdo em lignina e hemicelulose, garantindo à madeira as características de resistência à tração, compressão, elasticidade e durabilidade (MERINO, 1998; BOTELHO, 2006; KLOCK U, 2005).

Tanto os traqueídes de coníferas como as fibras libríformes de folhosas mais primitivas apresentam geralmente uma camada ou zona verrugosa (warts), que é uma membrana delgada e amorfa, localizada na superfície interna da camada S3.

Figura 7. Modelo de uma parede celular representando a lamela média, parede primária, S1 = camada 1 da parede secundária, S2 = camada 2 da parede secundária, S3 = camada 3 da parede secundária e lúmen.

Fonte: Imagem adaptada pelo autor. TAIZ; ZEIGER, 2002

2.5 Estrutura macroscópica da madeira

No estudo da estrutura macroscópica da madeira, é importante definir os tipos de direções de cortes para o entendimento da natureza anisotrópica do material, ou seja, o comportamento diferente que o mesmo apresenta segundo a direção considerada.

As três direções principais são perpendiculares entre si e coincidem com o comprimento da árvore (axial), em direção ao centro da árvore (radial) e tangente aos seus anéis de crescimento (tangencial) (BOTELHO, 2006) como apresentado na Figura 8.

Figura 8. Principais direções de cortes no tronco de uma árvore.

Fonte: Imagem do autor.

Sendo a madeira um organismo heterogêneo, constituído por células dispostas e organizadas em diferentes orientações, o aspecto da madeira varia de acordo com a face de corte ou de observação (Burger e Richter, 1991).

Considerando que, neste trabalho, o interesse era visualizar o espalhamento do adesivo, sua penetração e comportamento da linha adesiva após a cura, será visto mais a frente, nos resultados das microscopias que os cortes foram realizados sempre na secção transversal. A figura 9 ilustra a relação entre os elementos de micro e macro escala em função de cada sentido de corte realizado no material, por isso, compreender como se organizam esses diferentes elementos celulares (tecidos), separadamente, em cada um desses planos de observação foi importante para o desenvolvimento do presente trabalho.

A figura 9 apresenta um esquema representativo do tronco de uma árvore e seus planos de cortes, apresentando os aspectos microscópicos da madeira de tarumã (*Citharexylum myrianthum* Cham., Verbenaceae) nos três planos de observação. A- Seção transversal mostra um anel de crescimento e a separação entre os lenhos inicial e tardio; B- Seção longitudinal tangencial apresenta os elementos vasculares curtos (vaso), largura e altura dos raios e parênquima axial; C- Na seção longitudinal radial é possível visualizar a composição dos raios e o parênquima axial.

Figura 9. Esquema representativo do tronco de uma árvore e seus planos de cortes, relacionados com a microscopia.

Fonte: BOTOSSO, 2009.

Também devido a anisotropia existente na madeira, a mesma possui resistência mecânica diferenciada, conforme sejam aplicados os esforços nas direções principais da madeira, apresentando maior resistência na direção axial (PASHIN, 1980).

As características macroscópicas da madeira podem ser organizadas em dois grupos: as organolépticas e as anatômicas. Por um lado, as principais características organolépticas ou sensoriais abrangem: cor, brilho, odor, gosto, grã, textura, densidade, dureza e desenhos da madeira. Por outro lado, as características anatômicas, contém aspectos relacionados aos anéis de crescimento, bem como a forma, tamanho ou distribuição de elementos celulares, como: vasos (ou poros), parênquima axial e raios parenquimáticos. Considera-se para análises como estrutura anatômica macroscópica da madeira aquela que é visível a olho nu ou com o auxílio de uma lente com no máximo até 10 vezes de aumento (BOTOSSO, 2009)

2.6. Adesivos para MLC

Os adesivos empregados para madeira têm a função de unir dois ou mais componentes de madeira, ou aderentes, por forças químicas e/ou físicas, por meio de um processo de adesão (PARIS, 2014).

Estes adesivos para madeira têm sido utilizados e aperfeiçoados durante muitas décadas, devido a sua enorme importância industrial uma vez que, atualmente no mundo, mais de dois terços dos produtos de madeira são total ou parcialmente unidas utilizando-se um tipo de adesivo. A razão é que a ligação adesiva oferece muitas vantagens frente a outros métodos de junção para componentes de madeira (PIZZI et al., 2011). Dentre as diversas vantagens em relação aos produtos de madeira sólida, os adesivos apresentam maior resistência, rigidez ou tenacidade, maior estabilidade dimensional e propriedades de materiais mais uniformes.

Além disso, compósitos de madeira podem utilizar maiores quantidades de fibra de madeira de uma árvore, e podem ser fabricados em uma variedade de formas e tamanhos não disponíveis para produtos de madeira maciça.

O primeiro adesivo estrutural de grande importância foi a caseína que deu origem à técnica do laminado colado substituindo as braçadeiras metálicas utilizadas no século XIX na Europa. A madeira lamelada colada chegou ao Brasil na década de 1930. Com o surgimento das colas sintéticas, houve um grande sucesso no desenvolvimento dos MLC. O fenol-formaldeído foi primeiro adesivo sintético desenvolvido (1929), seguido pela uréia-formaldeído (1931), no final da década de 1930 surgiu a melamina-formaldeído e, então a resorcina-formaldeído (1943). Na sequência surgiram os adesivos termoplásticos (TSOUMIS, 1991).

Em relação à madeira lamelada colada (MLC) uma importante característica do adesivo é manter a durabilidade e integridade ao longo da vida da estrutura da peça. Dessa maneira, os adesivos para fins estruturais devem produzir ligações de resistência e durabilidade da madeira, de tal maneira que a integridade da ligação colada seja mantida por toda a vida esperada da estrutura nas condições climáticas de uso.

O uso de adesivos para colar a madeira apesar de ser uma prática muito antiga, não é tão simples, considerando que existem diversas variáveis envolvidas. Tais variáveis vão desde a própria característica do adesivo, ao processamento da madeira, até a influência do ambiente na estrutura colada (SZÜCS et al., 2004). Portanto, manter duas superfícies aderidas exige a escolha adequada do tipo de adesivo em função das propriedades da madeira a ser colada. Além do tipo da madeira, deve-se também considerar o efeito da temperatura ambiente e da umidade relativa do ar que afetam o teor de umidade da madeira. Flutuações de carga e alterações na estrutura também podem influenciar em longo prazo o desempenho (RAKNES, 1997).

Os adesivos são selecionados pela sua classe de uso (condições climáticas de uso), espécie de madeira, o tipo de preservativo além dos métodos de fabricação de modo a obter juntas duráveis e resistentes. (CAVALHEIRO, 2014)

Analisar quanto o adesivo aderiu na superfície da madeira e o modo como a penetração se comporta com relação a prensagem em MLC, colabora intensamente para interpretação de resultados na escala macroscópica, como os ensaios mecânicos em função da influência da resistência mecânica causada pelo adesivo na madeira. Uma vez que, a profundidade da penetração do adesivo vai determinar o tamanho da região de interfase. Além disso, outro fator importante a ser considerado é a preparação e processamento da superfície da madeira a receber a aplicação do adesivo, que pode ser aplainada. (AHMAD et al., 2010).

Diversos tipos de adesivos são usados para fabricação de MLC sendo estes divididos em adesivos à base de formaldeído, que até hoje constituem a maioria dos adesivos de fibra de madeira e madeira, e outros produtos que foram sendo adotados neste campo, a saber, isocianatos.

As resinas termoendurecedoras à base de formaldeído constituem mais de 50% em volume de todos os adesivos utilizados atualmente, em todos os campos incluídos (não apenas em madeira). A razão para um uso tão amplo se deve à sua relativa facilidade de fabricação e o baixo custo de investimento para produzir tais resinas. Embora a química e

tecnologia básicas sejam bem compreendidas, o desenvolvimento de formulações aplicáveis aceitáveis para os mercados sofisticados não é uma tarefa fácil.

Estas resinas adesivas são encontradas principalmente na forma líquida e são constituídas principalmente de moléculas oligoméricas e poliméricas, lineares ou ramificadas, numa solução ou dispersão aquosa. Durante o endurecimento e a gelificação, convertem-se irreversivelmente em redes reticuladas tridimensionais insolúveis. As condições de endurecimento utilizadas podem ser ácidas (para resinas aminoplásticas como as baseadas em uréia e melamina), ou altamente alcalinas (resinas fenólicas).

Dentre os adesivos a base de formaldeído encontram-se: uréia formaldeído (UF), melamina formaldeído (MF) e melamina-uréia-formaldeído (MUF), resinas fenólicas ou fenol formaldeído (PF), resorcinol-formaldeído entre outras menores. A seguir são discutidos os adesivos utilizados no desenvolvimento de trabalho.

2.6.1. Melamina-uréia-formaldeído (MUF)

As resinas UF são usadas principalmente para produtos de interiores quando se deseja uma resina de maior resistência à hidrólise adiciona-se a melamina com o formaldeído para obtenção de uma resina MF. Entretanto, devido ao alto custo atual da melamina, as resinas MF não são mais usadas como adesivos. Os estudos e avanços tecnológicos para desenvolvimento de resinas alcançaram os mesmos resultados utilizando adesivos de melamina-uréia-formaldeído (MUF), com relações de proporções M:U variando de 30:70 até 50:50, e mesmo tão baixas quanto 20:80 em algumas aplicações menos exigentes.

No que diz respeito à melamina-uréia-formaldeído, estas podem ser preparadas a partir de copolímeros que são geralmente utilizados para reduzir o custo das resinas MF, mas que também resultam em algumas deficiências nas suas propriedades. A copolimerização foi confirmada por meio de compostos modelo e policondensados. As resinas MUF obtidas por copolimerização durante a preparação do adesivo são superiores em desempenho com relação ao adesivo MUF preparados pela mistura de resinas pré-formadas de UF e MF, isto porque o processamento dessas misturas é bastante difícil. As proporções relativas de massa de melamina para uréia usadas nestes adesivos de MUF estão geralmente na faixa de 50:50 a 30:70.

O teor de melamina requerido no adesivo depende de diversos parâmetros tais como, pressão e a percentagem de carga da resina na madeira podendo esta variar entre

algumas unidades de porcentagens até mais de 30%, com base no adesivo líquido. Devido ao alto custo, o teor de melamina deve ser sempre tão alto quanto absolutamente necessário, mas sempre o mais baixo possível. Outros parâmetros importantes são os procedimentos de preparação dos adesivos, que influenciam marcadamente a espessura do inchamento das bordas, ainda que haja conteúdos iguais de adesivo e melamina nas bordas.

A figura 10 representa a estrutura química do adesivo misto de melamina-uréia-formaldeído (MUF) resultante das reações de condensação das duas aminas e o formaldeído (PIZZI, 2015)

Figura 10. Fórmula estrutural do adesivo misto MUF resultante da reação de condensação de duas aminas e o formaldeído.

Fonte: Imagem do autor.

2.6.2. Resorcinol-formaldeído (RF)

Várias formulações adesivas podem ser usadas para a fabricação de vigas de madeira laminada e *finger joints* para fins estruturais. Todas estas formulações baseiam-se total, ou parcialmente, no resorcinol e o processo é realizado a temperaturas ambientes até 50°C.

O adesivo resorcinol-formaldeído (RF) tem excelente resistência à água, intemperes e produtos químicos. Além disso, podem curar a temperatura ambiente sob condições neutras devido à sua alta reatividade. Produtos de madeira feitos com RF podem ser usados ao ar livre para fins estruturais e podem ser aplicados em regiões úmidas. O RF é um adesivo muito utilizado na fabricação de madeiras lameladas; no entanto, seu custo é relativamente elevado, e sob temperatura ambiente, geralmente são necessárias várias horas para que a linha de cola atinja a cura. De modo a reduzir o custo dos adesivos de RF, o fenol, que possui custo menor que o resorcinol, muitas vezes é usado para substituir parte do resorcinol, essas são as resinas de copolímero resorcinol-fenol-formaldeído (RPF). No entanto, aumentar a quantidade de fenol prolonga o tempo de cura do RPF necessário e até

perde a capacidade de curar a frio (LIU et al., 2017). A Figura 11 representa um esquema da reação química envolvida na preparação do RF (PIZZI, 1983).

Figura 11. Esquema reacional da síntese do adesivo resorsinol-formaldeído.

Fonte: Imagem do autor.

2.6.3 Isocianatos

Os isocianatos têm sido usados desde 1975 como adesivos na indústria de painéis de madeira, sendo a primeira introdução comercial para esta aplicação foi realizada na Alemanha. Durante vários anos, tentou-se encontrar um lugar no mercado para esses materiais, apesar de serem excelentes adesivos. A falta de aceitação foi, principalmente, a resistência da indústria da madeira à introdução de sistemas de colagem diferentes das resinas baseadas em formaldeído que já estavam bem estabelecidas e aceitas a longo prazo.

Os isocianatos para colagem de madeira são excelentes adesivos. Para explicar seu comportamento diferente das resinas tradicionais baseadas em formaldeído, foi proposto que a ligação forte que elas proporcionavam só podia ser obtida pela formação de uma alta proporção de ligações covalentes entre a resina e o substrato de madeira que possui muitos grupos hidroxila que é um dos grupos que reagem com os isocianatos.

2.6.3.1. Química de isocianatos

A química dos isocianatos poliméricos para adesivos de madeira está intrinsecamente ligada à química para a preparação de poliuretanos. Um certo número de características de reações de um grupo isocianato são relevantes para a aplicação de poliisocianatos como adesivos de madeira. A primeira delas, conforme descrito pela equação 1, é a reação entre o isocianato e o grupo hidroxila para formar uma ponte de uretano (PIZZI, 2015).

Essa mesma reação ocorre com a água que reage com o isocianato. A primeira etapa dessa reação é a formação de ácido carbâmico instável que se decompõe em um grupo final de amina e dióxido de carbono, conforme equação 2. (PIZZI,2015).

Inicialmente, a água reage lentamente com o isocianato, permitindo no caso de adesivos de madeira um certo tempo de manipulação antes que a cura ocorra rapidamente a temperaturas mais altas. Por outro lado, a reação entre a água e o isocianato pode ser uma fonte de problemas, o isocianato precisa estar armazenado em frasco bem fechado para evitar o endurecimento do material devido ao teor de umidade do ar (PIZZI,2015).

Aminas primárias e secundárias também reagem facilmente com grupos isocianato. A amina gerada pela reação do isocianato com água na reação anterior reage imediatamente com outro grupo isocianato para formar uma uréia substituída, conforme descrito pela equação 3. (PIZZI,2015).

A formação da uréia substituída em poliisocianatos que são usados como adesivos de madeira, são o ponto de partida de reações que levam a moléculas formando redes tridimensionais, conforme representado nas equações 4 e 5, denominadas de alofanato e biureto, que são os responsáveis pelo endurecimento de adesivos de poliisocianato em produtos de madeira (PIZZI,2015).

Essas duas reações são responsáveis, em parte, pela formação de redes tridimensionais ligadas covalentemente. A química de cura pode ser resumida pelo esquema da figura 12 de reações (PIZZI,2015).

Figura 12. Esquema de cura do adesivo poliuretano.

Fonte: Imagem do autor.

Assim, uma molécula de água, ou um grupo hidroxila disponível na madeira, é suficiente para iniciar a uma reação em cadeia levando ao endurecimento do material. As ligações de poliuréias e de biureto/poliureto, passam a ser as principais ligações químicas na linha de ligação madeira/isocianato.

2.7. Preservantes para MLC

A madeira, por ser um material de origem vegetal, depende das condições ambientais na qual está submetida, pode ser deteriorada por agentes biológicos, tais como bactérias, fungos, insetos, brocas marinhas. Quando a aplicação do uso envolve a possibilidade de haver degradação biológica, é necessário o uso de espécies de durabilidade natural alta ou de baixa durabilidade submetidas a tratamento preservante. Espécies de alta durabilidade possuem sua origem nas florestas tropicais. Uma alternativa é utilizar espécies provenientes de florestas plantadas e submete-las aos tratamentos químicos preservantes, aumentando sua durabilidade (REVISTA DA MADEIRA, 2002).

A preservação química está entre as diferentes alternativas de preservação da madeira e tem por base impregnação da madeira com produtos químicos que a torne tóxica aos organismos que a utilizam como fonte de alimento. Apesar da toxicidade e riscos de manuseio, esse método é a forma mais utilizada na prevenção do ataque biológico.

Os tratamentos que submetem a madeira a pressões acima da pressão ambiente são considerados os mais eficientes, em razão da melhor distribuição e penetração do preservante na peça tratada. Esses processos são classificados em processos de célula cheia e de célula vazia, em função da distribuição do preservante nas fibras da madeira.

Os preservantes podem ser classificados de acordo com a sua solubilização em óleo ou em água, assim, podem ser oleossolúveis ou hidrossolúveis.

Dentre os preservantes oleossolúveis pode-se citar creosoto e o pentaclorofenol. O primeiro, é um derivado da destilação da hulha e alcatrão sendo um óleo de cor escura e com odor característico. É recomendado para o uso de madeiras que são expostas a ataques de organismos xilófagos. O segundo, é um organoclorado essencialmente insolúvel em água não é volátil e é útil também contra o ataque de xilófagos. O solvente utilizado como veículo do pentaclorofenol depende do uso final da madeira tratada podendo ser óleos leves, querosene, álcool dentre outros (MENDES, 1988).

Os preservantes hidrossolúveis apresentam um ou mais compostos tóxicos. Em muitos casos o uso de dois ou mais desses compostos em um único produto leva a precipitação de um terceiro. Como exemplo dessas formulações citam-se o preservante CCA, arseniato de cobre cromato, que contém como ingredientes ativos o CrO_3 , CuO e o As_2O_5 e o CCB (borato de cobre cromato), que contém como ingredientes ativos o CrO_3 , CuO e B (boro). Essas formulações são apresentadas nas mais variadas composições.

A penetração do preservativo CCA na madeira, que foi utilizado neste trabalho, ocorre em dois estágios, no primeiro ocorre a penetração na direção longitudinal por meio dos vasos e o segundo estágio está relacionado à migração do líquido dos vasos para os tecidos circundantes. Após a penetração, ocorrem as reações de fixação do CCA, que pode variar de horas até dias, isso depende da situação climática do local.

Para ocorrer a fixação não basta simplesmente levar os componentes pelas vias de condução da madeira e deposita-los no lume das células. O mecanismo de fixação mais aceito prevê a fixação do cobre por troca iônica, numa segunda etapa posterior ocorre a fixação do cromo, formando complexos de lignina ácido crômico e lignina cromato de cobre. A reação principal é a redução do reativo móvel cromo hexavalente (+6) para cromo trivalente (+3), que é insolúvel em água. Nesta forma, o cromo reage como o arsênio e forma o CrAsO_4 . Finalmente, ocorrem reações de precipitação e de formação de complexos inorgânicos na parede celular da madeira, isto acaba tornando o preservativo insolúvel no meio (MENDES, 1988).

Após o tratamento, a madeira adquire coloração esverdeada, mas não exala odores ou vapores tóxicos. O tratamento com CCA é adequado para ambientes internos e externos e madeiras com ou sem contato com o solo. Estudos de campo indicaram que o produto perde eficiência nas regiões com incidência térmica (EATON et al., 1993). Após o tratamento com CCA a madeira tratada tende a perder resistência, principalmente tenacidade. Atribui-se essa perda às alterações no valor pH que ocorrem após o primeiro estágio da insolubilização do CCA. (EVANS et. al, 2000).

2.8. *Primer* para MLC

Um *primer* adesivo é um produto concebido para melhorar a eficácia de um adesivo, sendo usado basicamente no pré-tratamento das substâncias que estão prestes a serem ligadas em conjunto. É frequentemente utilizado em superfícies porosas que poderiam absorver o adesivo e também é usado com frequência em situações de temperatura muito baixa. Assim, uma das estratégias bem-sucedidas para melhorar a durabilidade das ligações entre a madeira e adesivos é o uso de um *primer* (LÓPEZ-SUEVOS et al., 2009).

O *primer* representa um importante componente na união adesiva e o seu uso conduz a uma melhora significativa da capacidade de ligação de uma superfície. Sendo geralmente utilizado quando outros pré-tratamentos não conseguem atingir os resultados

desejados, não permanecendo eficaz durante um período prolongado de tempo, ou não pode ser integrado num processo de colagem industrial. O *primer* melhora principalmente a adesão entre a superfície de material e o adesivo. Muitas vezes também serve para retardar processos de envelhecimento e, em consequência, melhoram claramente a durabilidade de uma ligação, por exemplo, migração de água em que o adesivo pode ser dificultado, ou mesmo evitada completamente. Selecionar o *primer* adequado requer um vasto conhecimento técnico sobre os adesivos, no caso específico. Além de extensa informação relativa à grande variedade de materiais processados a tecnologia de aplicação para seu uso é também um fator importante para a eficiência do *primer* (CHANDLER, FRIHARD, 2005).

Em um processo de acabamento, o iniciador é muitas vezes um agente auxiliar quase invisível, mas ainda inevitável. Ele permite que o processamento de substratos difíceis e uma grande variedade de materiais na mesma máquina, mas não exige uma alteração do adesivo específico para o material. Para resumir as vantagens: a aplicação do *primer* faz com que os processos de fabricação se tornem mais estáveis e eficientes. (JOWAT ADHESIVES, 2016)

Existem espécies de madeira que são utilizadas em vigas de MLC preparadas com adesivos disponíveis comercialmente. Porém, apresentam baixa resistência à delaminação e, conseqüentemente, não cumprem os requisitos solicitados pelas Normas Internacionais. Um dos *primers* utilizados que apresentam sucesso para melhorar a durabilidade das ligações entre a madeira e adesivos é o resorcinol hidroximetilado (HMR). O *primer* HMR consiste de uma mistura de 5% de sólidos de monômeros, dímeros e oligômeros de resorcinol metilado em uma solução aquosa alcalina diluída.

O uso do resorcinol hidroximetilado (HMR) como *primer* é uma das estratégias mais bem-sucedidas para melhorar a durabilidade das ligações entre a madeira e adesivos. O mecanismo que torna o *primer* HMR tão eficaz para aumentar a durabilidade no vínculo de madeira ainda é incerto, mas importantes contribuições têm sido realizadas nos últimos anos.

Son et al. (2004) sugeriram que a penetração do *primer* HMR na parede celular primária é essencial para o mecanismo de *priming*. Medidas de tensão interfacial, por meio do método da placa de Wilhelmy, demonstraram que o *primer* HMR estabiliza o inchamento da madeira com água reduzindo a possibilidade de falha interfacial (SON et al., 2004). Outro estudo utilizando o *primer* HMR sugeriu que, uma vez dentro da parede

celular estabiliza a madeira por reticulação dos seus polímeros amorfos, sugerindo que um aspecto do mecanismo de iniciação pode HMR envolve a reticulação e estabilização de regiões amorfas contra inchaço e outras tensões mecânicas (SUN et al., 2005).

Outro exemplo de *primer* é a *N,N*-dimetilformamida (DMF) um solvente polar, higroscópico e tóxico, que é utilizado na síntese de poliuretano para solubilizar os reagentes, tais como, diisocianato e catalisadores. Quando usado como um *primer*, o DMF é capaz de melhorar a porcentagem de falha e resistência ao cisalhamento, tanto no modo seco, como saturado aumentando a molhabilidade da madeira aderente e melhorando o desempenho da linha de cola (KLÄUSLER et al., 2014).

O adesivo melamina-uréia-formaldeído (MUF) foi utilizado por Chandler et al. (2005) como *primer*. Esta resina é conhecida por apresentar boa estabilidade contra a hidrólise, e colabora na resistência à água. Isto ocorre devido à estabilização da ligação C-N do anel de sua estrutura química. A resistência a água diminui a quantidade de inchamento e aumenta a resistência ao processo de delaminação das linhas (CHANDLER, et. Al., 2005).

2.9. Teoria e mecanismo de adesão

A adesão é a tendência de partículas ou superfícies diferentes se ligarem umas às outras. As forças internas entre as moléculas responsáveis pela adesão são as ligação químicas (covalentes, iônicas e eletrostáticas). A força coesiva é a tendência de moléculas semelhantes permanecerem juntas, pois se atraem mutuamente. As definições adesiva e coesiva referem-se às forças que unem o adesivo com o substrato (adesão) e o adesivo a si próprio (coesão) conforme apresentado na figura 13. Essas forças correspondem a ligação química e forças intermoleculares.

Figura 13. Elo da cadeia para adesão e coesão.

Fonte : Imagem adaptada pelo autor. (Rudawska, A.2016)

Se ocorrer uma falha nas ligações entre a camada adesiva e um dos aderentes, denomina-se de falha adesiva [figura 14(a)]. Se por outro lado, surgir uma falha na qual a separação ocorre de uma maneira que ambas as superfícies aderentes permanecem cobertas com o adesivo tem-se a falha coesiva na camada adesiva [figura 14(b) e (c)]. Às vezes a ligação adesiva é tão forte que a falha ocorre em um dos aderentes longe da ligação. Isso é chamado de falha coesiva no aderente. As falhas de ligação geralmente envolvem mais de um modo de falha e são atribuídas como porcentagem à falha coesiva ou adesiva. Essa porcentagem é calculada com base na fração da área da superfície de contato que falhou coesiva ou adesivamente. Estas também são as três possibilidades de falhas que são encontradas como resultados no ensaio de macro escala, o cisalhamento na linha adesiva. (EBNESAJJAD, 2006)

Figura 14. Modelos de falhas na linha adesiva.

Fonte: Imagem adaptada pelo autor. (EBNESAJJAD, 2006).

Estudar a natureza da adesão em compósitos à base de madeira e madeira é de grande importância, devido ao fato de que a madeira é colada em mais de 80% de suas aplicações (PIZZI, 2010). Há uma infinidade de produtos compostos à base de madeira que dependem de adesivos em seus processos de fabricação. Compreender as teorias ou mecanismos responsáveis pela ligação adesiva da madeira é uma questão importante da ciência da madeira e da pesquisa tecnológica no último século. Prevê-se que melhorias na compreensão dos mecanismos de adesão de madeira tenham o potencial de resultar em melhores sistemas adesivos e métodos de processamento mais eficientes e eficazes para a ampla gama de materiais compósitos à base de madeira e madeira.

O estudo dos mecanismos de adesão requer uma compreensão das características da madeira, da ciência da superfície, das características do adesivo e das interações entre o adesivo e superfícies da madeira. Estão descritas na literatura algumas teorias de adesão que possibilitam a relação entre adesão efetiva e as interações intermoleculares e interatômicas, que ocorrem entre o adesivo e o material aderido, seja ela na interface ou na interfase. Desse modo, os mecanismos adesão podem ser interpretados por meio de diferentes teorias: do intertravamento mecânico, eletrostática, adsorção (termodinâmica) ou de molhabilidade, da difusão, de ligação química (covalente), ácido-base e de camada limite fraca e interfases (GARDNER et al, 2014).

Deve-se notar que essas teorias ou mecanismos não são excludentes e vários podem estar ocorrendo ao mesmo tempo em uma determinada ligação adesiva, dependendo da circunstância particular.

Devido às características microcelulares da madeira como material, a teoria do intertravamento mecânico tem sido usada há muito tempo para descrever a ligação da madeira com o adesivo (GARDNER et al, 2005). No intertravamento mecânico, o adesivo na forma líquida tem a capacidade de penetrar nos substratos porosos devido a sua fluidez. Na etapa seguinte ocorre a solidificação do material, com a formação de “ganchos” intensamente fixos entre os substratos (DIAS, 2005; IWAKIRI, 1998). Na maioria dos casos, o aumento da adesão pela ligação mecânica pode ser atribuído simplesmente ao aumento da área interfacial devido a rugosidade da superfície e quanto as características do substrato permitem a penetração do adesivo nos poros e cavidades (SCHULTZ et al., 1994).

A teoria eletrostática propõe que a adesão ocorre devido a efeitos eletrostáticos entre o adesivo e o aderente (lamela). Sendo assim, ocorre uma interação entre as cargas do adesivo e as cargas do aderente formadas na interface adesiva aderente. As forças eletrostáticas agem como uma força resistente à separação. Essa teoria tem sido aplicada em práticas de processamento da madeira para acabamentos e revestimentos, embora este mecanismo de adesão não tenha recebido muita atenção na literatura científica.

A teoria da adsorção ou molhamento foi exaustivamente estudada nos últimos 50 anos (SHI e GARDNER, 2001). A molhabilidade refere-se às interações atômicas e moleculares entre os adesivos e os aderentes. A tensão superficial ou a energia superficial representam essas forças e são consideradas propriedades fundamentais do material para entender a adesão, pois estão associadas à formação de ligações adesivas. A formação de ligações decorre das forças de interação intermolecular altamente localizadas entre os materiais. Portanto, uma boa molhabilidade é benéfica para uma forte ligação adesiva. As

forças atômicas e moleculares envolvidas na molhabilidade incluem: (a) interações ácido-base, (b) ligação de hidrogênio, ou (c) forças de van der Waals (dipolo-dipolo) (GARDNER et al., 2014).

A teoria da difusão baseia-se no conceito de que dois materiais são solúveis um no outro, isto é, compatíveis, e se forem colocados em contato íntimo, eles se dissolvem um no outro e formam uma interfase que é uma solução de ambos os materiais um no outro e, portanto, não forma uma descontinuidade das propriedades físicas entre os dois materiais. No caso do adesivo de madeira, esta teoria é mais aplicável a um adesivo que penetra na parede celular da madeira. A penetração é a capacidade de um adesivo se mover para os vazios na superfície de um substrato ou no próprio substrato. A natureza celular da madeira pode causar penetração significativa de um adesivo no substrato. Penetração adesiva segue o caminho de menor resistência para a estrutura porosa, seja por penetração grosseira ou por penetração da parede celular. De acordo com Frihart (2006), existem diferentes modos de penetração: ocupação de volume livre, intertravamento mecânico, redes de polímeros interpenetrantes, que formam ligações cruzadas entre as moléculas adesivas dentro do volume livre da parede celular, e ligações cruzadas químicas com polímeros da parede celular (FRIHART, 2006). A teoria da difusão também recebeu atenção na área de matrizes termoplásticas utilizadas em compósitos madeira-polímero (GARDNER et al, 2005). Além disso, o conceito de interpenetração molecular via difusão de monômero e posterior polimerização é um conceito importante que fala de monômeros que penetram a nível molecular para adesivos termoendurecíveis (MARCINKO et al., 2001; NIE e FRAZIER, 1998). Na teoria de difusão de polímeros, a adesão ocorre por meio da difusão de fragmentos de cadeias poliméricas, a nível molecular, através da interface, que possibilita a absorção gradual do adesivo. Esse mecanismo supõe que as cadeias poliméricas são suficientemente móveis e solúveis entre si. Para muitos problemas da adesão, tal como nos processos de penetração e solidificação este fato é de grande importância. Desse modo, se o fenômeno da interdifusão está envolvido, a resistência da junta irá depender de diferentes fatores, como tempo de contato, temperatura, natureza e peso molecular dos polímeros (SCHULTZ et al., 1994).

A teoria de ligação covalente tem sido alvo de estudo para tentar entender a ligação da madeira com adesivos termoendurecíveis. Por outro lado, na teoria de ligação química o fenômeno de adesão ocorre por meio de ligações químicas iônicas ou covalentes e/ou forças intermoleculares secundárias. A resistência relativa ou energia de colagem de cada tipo de interação depende da força de ligação. Por exemplo, as ligações covalentes em geral

apresentam energias na ordem de 60 a 1000 kJ/mol e as interações de van der Waals e ligações de hidrogênio não passam de 5 kJ/mol. O tipo de ligação química depende da reatividade entre o adesivo e o substrato (SCHULTZ et al., 1994).

A teoria de camada limite fraca e interfaces para a madeira também tem sido extensivamente estudada principalmente devido ao impacto de danos mecânicos na preparação de superfícies de madeira para colagem e ao impacto do envelhecimento da superfície em superfícies de madeira inativa (GARDNER et al, 2005). A mecânica dos fluídos considera a camada limite o fluido nas imediações de uma superfície delimitadora e faz sentir os efeitos difusivos e dissipação da energia mecânica.

2.10. Fatores inerentes à adesão da madeira

Há diversos fatores que são responsáveis pela qualidade de uma ligação adesiva, alguns ligados à aderente (madeira) e podem ser anatômicos, físicos ou químicos. Por outro lado, existem os fatores relacionados ao ambiente como a umidade e variação da temperatura.

2.10.1. Massa específica

O balanço entre os espaços vazios das células e a fração de parede celular é definido como a massa específica, uma propriedade física de grande importância na determinação da qualidade da madeira e um dos fatores que afetam a adesão. Dessa maneira, quanto mais denso é o material menor é o volume de vazios existentes e maior é a quantidade do material no caso da madeira a parede celular. Portanto, madeiras mais porosas possuem uma massa específica mais baixa que madeira menos porosas (BASSET, 1960).

Até uma faixa de massa específica de 0,7 e 0,8 g/cm³ a resistência da linha adesiva tende a aumentar. A partir deste ponto há uma tendência de diminuir a resistência à ligação colada. A porcentagem de falhas que ocorrem em ensaios de cisalhamento é inversamente proporcional à massa específica da madeira. Quando a madeira apresenta massa específica elevada, o grau de dificuldade de adesão aumenta. Neste caso, a madeira apresenta menos espaços vazios (poros), dificultando a penetração do adesivo no interior da madeira e diminuindo o ancoramento feito pelo adesivo. Em adição, as peças de madeira de massa específica elevada não aceitam, por completo, a conformação dada pelo sistema de

prensagem. Então, o contato íntimo entre as peças a serem coladas é fraco (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010).

2.10.2. Porosidade e permeabilidade

O inverso da massa específica é o que se denomina de porosidade, madeiras mais densas apresentam menos poros ou poros de menor tamanho. A permeabilidade é o termo usado definir a taxa de fluxo de gases e fluidos na madeira. A permeabilidade esta relacionada com o tamanho das passagens disponíveis para fluir um líquido ou gás. A permeabilidade lateral (plano radial e tangencial), é muito menor que na direção longitudinal devido ao grande número de cavidades expostas (PANSIN, 1980).

Tanto a porosidade como permeabilidade afetam a adesão. A adesão mecânica depende fundamentalmente da disposição de espaços vazios para que ocorra a penetração do adesivo na madeira e que os espaços vazios não estejam bloqueados. Assim, com a cura do adesivo corre a fixação deste por ancoramento. Se ocorrer penetração excessiva em profundidades maiores uma ligação fraca pode gerada. Isto explicaria em parte os valores baixos encontrados da resistência de emenda de topo, onde existe um número grande de vazios com penetração excessiva do adesivo, gerando ligações fracas (LATORRACA et al., 2005).

2.10.3 Teor de umidade

O conteúdo de umidade da madeira é um fator muito importante na união das peças com adesivos (MOTTA et al., 2012).

As faixas de umidade de melhor adesão para a madeira estão entre 6-14% valores abaixo do valor inferior requerem uma formulação específica do adesivo. Tanto a madeira muito úmida, quanto a madeira muito seca são problemáticas para colagem. A colagem de madeira com teores de umidade maiores que as condições ambientes resultarão em defeitos e problemas como: rachaduras, empenamentos, juntas abertas nas pontas e até descolamento. Além disto, a umidade das peças de madeira deverá estar uniforme para assegurar uma adesão ótima. PROPERZI et al., 2003; afirmam que adesivos mais tradicionais devem estar em condições de umidade relativa entre 12 e 14%, caso contrário eles necessitam ficar muito tempo na prensagem (de 4 a 7 dias) até que a umidade da madeira fique em equilíbrio com o ar (PROPERZI et al., 2003).

A madeira normalmente é seca até resultar em uma umidade compatível com a sua condição de uso para evitar possíveis tensões. Assim, os adesivos rígidos, devido à pequena deformação sofrida, normalmente desenvolvem tensões mais elevadas na linha de cola e adjacência. Os adesivos mais dúcteis, devido à sua maior capacidade de deformação, trabalham melhor em linhas adesivas tencionadas resultando numa linha de cola com menos tensão (CHANS et al., 2010; FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010; CUSTÓDIO et al., 2009).

2.10.4. Extrativos da madeira

A composição química da madeira (principalmente o teor de extrativos) e suas interrelações com a adsorção/dessorção de umidade e com a retração volumétrica têm sido objeto de diversos estudos (JANKOWSKY, 1979). Durante o processo da cura ou secagem que utiliza temperaturas elevadas, os extrativos tendem a migrar para a superfície onde eles se concentram e fisicamente bloqueiam o contato do adesivo com a madeira. Isto impede o ancoramento do adesivo após a cura, gerando uma ligação mecânica fraca. Além disso, gomas polissacarídicas, resinas insolúveis em água e óleos voláteis são hidrofóbicos, ou seja, repelem a água. Grande número de adesivos utilizados em madeira utilizam a água como carreador. Isto gera problema de umedecimento, fluxo e penetração da superfície coberta pelo extrativo (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010; SKEIST 1990).

Outra influência do extrativo se dá com a variação da acidez da superfície da madeira. Desse modo, extrativos depositados na superfície que possuem caráter ácido podem interferir na cura de um adesivo alcalino acelerando o processo de cura, reduzindo o umedecimento, fluxo e penetração do adesivo. O mesmo acontece se o adesivo possuir caráter ácido, retardando a cura do adesivo (BLOMQUIST, 1981).

2.10.5. Rugosidade da superfície

A textura da superfície da madeira tende a variar de espécie para espécie. Portanto, a condição da superfície é fundamental para uma boa ligação do adesivo. As irregularidades de superfície da madeira são depressões e ondulações resultantes da perda de células e também pela danificação parcial ou total dos elementos anatômicos. Estas irregularidades de superfície são chamadas de rugosidade. Superfícies paralelas e planas permitem que o

adesivo flua livremente e forme uma camada uniformemente fina que é essencial ao melhor desempenho dos adesivos (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010).

2.10.6. Temperatura da colagem

Outro fator importante para a qualidade da colagem é a temperatura. Esta controla o tempo de cura e a viscosidade que afetam diretamente a capacidade do adesivo de se espalhar e ser absorvido. A temperatura ambiente recomendada para colagem é em torno de 20°C. Os adesivos podem ser utilizados abaixo desta temperatura, mas nunca abaixo de sua temperatura mínima de uso, pois resultaria em uma junção fraca, em virtude da calcinação do adesivo. (MELOTTO, 2007).

2.10.7. Pressão na adesão da madeira

A pressão também afeta a adesão da madeira, pois influência na penetração do adesivo na madeira. Sob pressões muito altas gera-se movimentação excessiva do adesivo fazendo com que ele transborde para fora da junção colada, enquanto pressões muito baixas podem diminuir a penetração do adesivo na madeira. A pressão na adesão também pode variar em função da massa específica da madeira. (MANTILLA CARRASCO, 1989; JESUS et al. ;2000; NASCIMENTO et al., 2002; ZANGIÁCOMO et al., 2002).

2.11. Penetração do adesivo na madeira

Como a madeira é um material poroso, a penetração do adesivo desempenha um papel importante no processo de adesão da madeira. Para facilitar o intertravamento mecânico adequado, os adesivos devem penetrar na madeira antes de serem curados (WANG, YAN, 2005). O grau de penetração irá depender das características da madeira, por exemplo, espécie, direção de corte (tangencial, radial e longitudinal), lenho inicial e lenho tardio, cerne e alburno; energia de superfície, tipo de resina e formulação, tais como: distribuição do peso molecular, teor de sólidos, adição de cargas e outros aditivos, tensão superficial da fase líquida do adesivo; parâmetros de processamento, como por exemplo, , tempo de prensagem e temperatura (GAVRILOVIĆ-GRMUŠA et al, 2008).

Pizzi, em 1983, afirmou que, para dois materiais sólidos estarem colados com uma aderência máxima, o adesivo deve fluir para molhar os aderentes antes de atingir um estado

rígido e produzir um contato íntimo entre eles. As moléculas do adesivo devem difundir na superfície dos sólidos, tal como na madeira, para um maior contato com a estrutura molecular da madeira, de modo que as forças intermoleculares do adesivo e da madeira possam se tornar eficazes (PIZZI, 1983).

Sernek, em 1999, reportou que a penetração adesiva se define a partir da distância espacial entre a interface do substrato com penetração pela madeira. (SERNEK et al., 1999). Conforme definido por Brady e Kamke, em 1988, o volume que contém as células da madeira com adesivo é a região de interface da ligação adesiva. (BRADY et al., 1988).

A natureza da penetração do adesivo na madeira pode ser de dois modos: penetração grosseira (nível de penetração μm) e penetração da parede celular (nível de penetração nm). O primeiro resulta do fluxo de resina líquida para a estrutura porosa da madeira, preenchendo em especial os lúmens celulares e outro no qual a resina se difunde na parede celular ou flui em microfissuras (KAMKE, 2007).

A penetração grosseira é definida como um movimento do adesivo da superfície externa para estrutura capilar da madeira e encapsulando fraturas e detritos da superfície causado pelo processamento (MARRA, 1992). A penetração grosseira deve-se principalmente ao fluxo hidrodinâmico e ação capilar. O fluxo hidrodinâmico é iniciado por uma força de compressão externa, geralmente como resultado de uma braçadeira ou uma prensa empregada para unir as superfícies da madeira. O fluxo então segue para a rede interconectada de lúmens e vazios movendo-se no caminho de menor resistência principalmente.

Na madeira, a menor resistência ao fluxo hidrodinâmico é na direção longitudinal, seguindo os lumens nos traqueoides longos e finos de madeiras macias, ou através dos vasos de madeiras duras. Uma vez que os vasos são conectados de ponta a ponta com placas de perfuração e sem membrana com pontoações (*pits*), esse tipo de célula domina a penetração de adesivos em madeiras duras (KAMKE, 2007)

O processo de formação da ligação do adesivo em um substrato de madeira foi descrito por Marra (1992) ocorrer em cinco etapas: fluidez, transferência, penetração, umedecimento e solidificação. A *fluidez* envolve o escoamento adesivo ao longo da superfície externa. A montagem dos elementos de madeira leva à *transferência* do adesivo líquido para a superfície da madeira adjacente. A *penetração* ocorre então como resultado de forças capilares dentro dos lúmens celulares e o fluxo bruto devido à pressão aplicada. *Umedecimento* não se aplica apenas no exterior da superfície de madeira, que Marra em 1992, chamou de fluidez, mas também ajuda no movimento do adesivo líquido ao longo

das paredes dos lúmens das células. Finalmente, ocorre *solidificação*, no caso de adesivos termofixos, significa polimerização do adesivo em um polímero rígido (SERNEK et al, 1999). A figura 15 apresenta uma imagem esquemática das etapas de movimentos do adesivo na formação da linha adesiva, conforme ilustrado pelos números: 1. Fluidez – escoamento adesivo sobre a superfície, 2. Transferência – movimento adesivo para a outra face, 3. Penetração – movimento de penetração para os poros da madeira e Umedecimento – recobrimento da estrutura submicroscópica da madeira, 4. Solidificação – mudança estado físico de líquido para sólido.

Figura 15. Etapas de movimentos do adesivo na formação da linha adesiva.

Fonte: Imagem adaptada pelo autor. (IWAKIRI, 2018)

Ferdosian et al, em 2017 apresenta uma revisão de diversos estudos que discutem os fatores que controlam a penetração do adesivo e como estes interferem na linha de junta do adesivo (FERDOSIAN et al, 2017). Também há alguns métodos primários de detecção e quantificação de penetração, bem como correlações entre a penetração e a qualidade da ligação. Porém, para se estimar quantitativamente ou qualitativamente a penetração é preciso definir a linha de adesão madeira-adesivo (*wood-adhesive bondline*). Devido à penetração, na junção dos compósitos de madeira, muitas vezes as linhas adesivas se apresentam em três fases diferentes conforme apresentado na figura 16 (GARDENER et al., 2014).

Figura 16. Representação esquemática da linha adesiva entre duas lamelas de madeira.

Fonte: Imagem adaptada pelo autor (PARIS, 2014).

A parte do desenho representado pela cor cinza escuro é a fase da madeira pura a parte cinza clara, interfase adesivo-madeira e a branca fase do adesivo puro. Os anéis representam a propriedade gradiente de penetração da resina na madeira.

O termo *linha adesiva* se refere ao conjunto todo da junta madeira adesivo, é um termo comum devido ao uso de técnicas de microscopia convencional 2D usualmente utilizada para observação desta área. Na realidade, a linha adesiva é uma área e por isso deve ser considerada em forma 3D. No presente trabalho, o termo linha de adesiva é usado como referência comum por razão de convenção.

A camada adesiva pura refere-se apenas a resina solidificada ou entrecruzada. Este adesivo puro pode não estar presente em todas as juntas adesivas da madeira, ele encontra-se entre as duas superfícies aderentes sem penetrar.

A interface, por definição, refere-se ao limite da superfície entre dois materiais diferentes e, portanto, é mostrado como o delineamento entre os aderentes sólidos e a camada adesiva. Porém, muitas vezes as células da madeira na interface são danificadas durante o processamento por ferramentas de corte e desbaste, portanto, não refletem as propriedades mecânicas mais destacadas do corpo do adesivo.

Além disso, tanto a penetração grosseira como a da parede celular aumentam as propriedades aderentes na região de interfase. A região das fases adesivo e madeira exibe propriedades híbridas e, em alguns casos, um gradiente de propriedades entre as fases puras.

Marra, em 1992, sugeriu um modelo de união da ligação adesiva da madeira pode ser dividida em 9 ligações (FRIHART, 2006). Conforme ilustrado pela imagem apresentada na figura 17, a fase pura do adesivo (1) se une as camadas limites da fase adesiva (2) e (3) que não são mais homogêneas devida a influência do substrato enquanto ocorre o processo de cura, os mecanismos de adesão que podem ser intertravamentos mecânicos ou ligações químicas são vistos nas regiões (4) e (5), os demais (6), (7), (8) e (9) representam as regiões onde estão localizadas as células da madeira (KAMKE e LEE 2007).

Figura 17. Ligações adesivas na região da linha adesiva com a madeira.

Fonte: Imagem adaptada pelo autor (MARRA, 1992).

Desse modo, este modelo pretende-se explicar como a morfologia, o comportamento de cura e as propriedades mecânicas do polímero podem ser influenciados de diferentes maneiras em suas fases (KAMKE e LEE 2007; GARDNER, 2014). Dessa maneira, quando se discute a penetração do adesivo e o desempenho da junta, é melhor referir-se à região combinada da linha adesiva e da interfase adesiva, em vez da interface adesiva.

A penetração grosseira ocorre na escala de micrometros ou até milímetros, portanto microscópios ópticos são utilizados para esta verificação. Infiltração na parede celular é limitada a escala nanométrica, e assim a penetração molecular requer magnificações mais elevadas. O contraste visual é importante para verificação da penetração. (PARIS, 2014; KAMKE e LEE 2007)

2.12. Microscopia

Os microscópios são frequentemente a ferramenta preferida para gerar resolução e campo de visão adequados para se avaliar a penetração do adesivo na madeira (KAMKE e LEE, 2007).

Portanto, as técnicas de microscopia tem sido empregadas com sucesso nestes estudos. Dentre as que pode-se destacar estão a microscopia de luz transmitida e refletida, microscopia de fluorescência, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As técnicas de microscopia óptica oferecem vantagens de contraste de cor, cor filtração e opções de preparação de amostras para melhorar o contraste. A cor, que esta relacionada ao comprimento de onda e intensidade, adiciona outra medida quantitativa para a penetração do adesivo.

A microscopia de luz transmitida requer que a amostra seja fina (na ordem de 10 a 40 microns), considera-se sua preparação crítica para uma ligação adesiva cuja preparação pode ser problemática para essa ligação adesiva (KAMKE e LEE 2007). A amostra de madeira deve ser embebida com água para amolecer antes de se fazer os cortes, ou então a mostra deve ser embebida em um polímero rígido para fornecer suporte mecânico durante o corte, evitando danos na seção de corte. A imersão em água pode modificar algumas das características da amostra de madeira e também pode deteriorar o adesivo e delaminar a amostra.

Uma maneira de simplificar a preparação da amostra é utilizando-se a microscopia de luz refletida, que requer somente uma superfície limpa. Pode ser necessário o uso de um corante solúvel em água que melhora o contraste tornando possível discernir entre o adesivo e os lúmens das células.

A microscopia de fluorescência, com excitação de luz incidente, pode oferecer um bom contraste para a observação de linhas de aderência em superfícies. As manchas são frequentemente usadas para aumentar o contraste entre o adesivo e a madeira ao usar técnicas de fluorescência. A microscopia óptica pode detectar a penetração de certos adesivos na parede celular (NEARN, 1974), porém não é possível se obter a penetração quantitativamente.

Em relação as amostras a serem analisadas pelas técnicas microscópicas deve-se observar que sendo a madeira ortotrópica, o padrão de penetração é diferente dependendo de qual plano se esta examinado. Padrões de penetração e profundidade são mais comumente observados no plano transversal de uma articulação, perpendicular à linha de

aderência (BRADY E KAMKE, 1988; SERNEK et al., 1999; KAMKE E LEE, 2007). Desse modo é mais prático medir a espessura da camada adesiva ao longo da borda longitudinal da linha de aderência (PARIS, 2010).

A penetração tem sido sistematicamente estudada por meio das técnicas de microscopia ótica e eletrônica analisando-se a superfície em duas dimensões (2D). Recentemente, algumas técnicas 3D foram empregadas para análises de penetração de adesivo de madeira.

Kamke e Lee, em 2007, em seu artigo de revisão compilaram um grande número de estudos em relação à observação e medida da penetração do adesivo em madeira utilizando a microscopia ótica (KAMKE e LEE, 2007). Os primeiros estudos sobre o exame de linhas adesivas ficaram limitada a análises qualitativas. Somente na década de 90 que foi possível realizar a avaliação rápida e quantitativa da penetração do adesivo com o advindo do processamento e a análise digital de imagens (JOHNSON e KAMKE, 1992; KAMKE, 2007).

A iluminação de campo claro, que produz objetos escuros em um fundo brilhante, é a técnica mais simples dentre as de microscopia óptica. Na iluminação de campo claro, a fonte de luz é posicionada abaixo da amostra. A luz então se propaga através da amostra e é observada pela lente objetiva e pelo sensor, que estão posicionados acima da amostra. Quanto mais escura a amostra, mais densa a amostra. Essa técnica microscópica permite o exame da espessura da interface da linha de adesão, a localização do adesivo nos lúmens e a avaliação da integridade da estrutura da madeira celular (HARE e KUTSCHA, 1974). Utilizando-se essa microscopia foi possível a avaliação do desempenho das ligações adesivas com resorcinol-formaldeído em emendas dentadas de madeira (KUTSCHA e CASTER, 1987).

A microscopia de fluorescência (MF) obteve desempenho superior, quando comparada a outras técnicas óticas para aplicações em que o contraste é baixo na região de interfase madeira e adesivo (KAMKE, 2007). Fluorescência é a emissão fótons proveniente da desativação de uma molécula no estado excitado. Os microscópios fluorescentes usam uma fonte de luz policromática de alta potência e um filtro de excitação para iluminar uma superfície de amostra com um determinado comprimento de onda de luz, se o material é fluorescente ele irá emitir fluorescência. Portanto, distintos materiais irão fluorescer em diferentes graus e com diferentes comprimentos de onda. Os filtros de emissão colocados logo antes das objetivas do microscópio permitem que apenas certos comprimentos de onda

passem para detecção, gerando assim um alto contraste de materiais (KAMKE e LEE, 2007; PARIS, 2014). Geralmente se utilizam diferentes combinações de filtros para separar as diferentes emissões dos adesivos e da madeira.

Desse modo, é importante sempre descrever quais os conjuntos de filtros e a fonte de luz utilizados na análise junto com os resultados de MF. Como as amostras são iluminadas por cima não sendo necessária a transmissão, a MF é uma técnica muito útil para se obter imagens de superfícies de amostras, e não apenas seções finas. Existem determinados adesivos de madeira, que apresentam fluorescência naturalmente em vários comprimentos de onda (CAO, 2010). Porém, muitas vezes é necessário a adição de um corante fluorescente na madeira, tal como a safranina, vermelho de acridina e sulfaflavina (CAO, 2010; MODZEL, 2011). Os resultados obtidos por meio da MF geram imagens que apresentam excelentes contrastes entre a madeira e o adesivo tornando-a uma técnica usual para analisar a penetração do adesivo na madeira. Sendo que MF apresenta como limitação a profundidade de campo, que determina até qual ponto os objetos que estão mais ou menos próximos do plano de foco apresentam nitidez (MODZEL, 2011).

Outra técnica microscópica que tem sido utilizada nos estudos de penetração de adesivo em madeira é a microscopia confocal de varredura a laser (MCVL). Esta técnica utiliza um microscópio de luz, um mecanismo, um foco motorizado e fonte de laser. O microscópio confocal de fluorescência é mais avançado que a microscopia de fluorescência convencional, apresenta diversas vantagens que podem ser destacadas, como uma profundidade de campo controlável, a eliminação do ruído fora de foco. O (MCVL) usa filtragem espacial para eliminar a falta de foco iluminando os objetos mais espessos do que o plano de foco.

Na MCLV, uma placa com um pequeno furo chamado *pinhole* é colocada na frente do dispositivo de detecção de imagem. Neste caso, a luz de ruído do plano de fundo e o plano focal acima está focalizado em um plano atrás ou na frente do orifício, que é bloqueado pelo orifício. Apenas a luz do plano focal, que é focada no orifício, pode alcançar o detector de imagens. O MCLV foi considerado eficaz e tem sido amplamente utilizado análise de distribuição adesiva (CYR et al. 2008; PAKDEL, 2008; GRIGSBY et al. 2005)

O MCLV muitas vezes é usado no lugar da microscopia de fluorescência porque produz um melhor contraste de imagem. Contraste de imagem, uma diferença entre a intensidade máxima e mínima de dois pontos na imagem, é um fator crucial na diferenciação de pontos de interesse de fundo ruído. Com um microscópio convencional, a amostra é iluminada lateralmente e verticalmente ao mesmo tempo, com luz estendida

comum como fonte de luz. A qualidade da imagem é afetada por todos os pontos iluminados de todo o campo iluminado. Isso pode criar um contraste de imagem fraco, uma vez que os pontos iluminados interferem um com o outro lateralmente e produzem luz espúria (CAO, 2010).

Cyr et al. em 2010, utilizando um microscópio confocal de varredura a laser investigaram a distribuição e penetração de resina de uréia-melamina-formaldeído numa determinada fibra. Seus resultados indicaram a presença de resina nas paredes celulares utilizando a técnica de MCLV provando a porosidade. Entretanto, sem dar muita informação sobre a concentração de resina. As reconstruções do MCLV provaram que neste processo, a resina pode penetrar quaisquer camadas das células da madeira (CYR, 2008).

Técnicas de microscopia eletrônica permitem altos níveis de ampliação e maior profundidade de campo do que a microscopia óptica. O aumento na profundidade de campo é necessário para visualizar superfícies de linhas de adesão fraturadas. No entanto, na imagem em escala de cinza produzida por SEM ou TEM, as fases de adesivo e madeira são frequentemente difíceis de diferenciar. As diferenças de textura às vezes permitem uma identificação clara na micrografia (KAMKE, 2007; FERDOSIAN, 2017).

Assim, medidas quantitativas de penetração de adesivos são muito difíceis e muitas vezes inatingíveis com essas imagens. A penetração da parede celular não é detectável por SEM ou MET. No entanto, em combinação com a análise por energia dispersiva de raios X (EDX) ou espectroscopia por perda de energia por elétrons (ELLS), a microscopia eletrônica pode revelar a concentração elementar quantitativa de elementos que contenham peso atômico maior dentro da parede celular.

Bolton et al, em 1988, utilizando a combinação das técnicas SEM e EDX validaram o uso dessas técnicas como ferramenta para detecção da penetração de adesivo em paredes celulares de madeira. Assim, as previsões teóricas baseadas em seus dados confirmaram a penetração de resinas de ureia formaldeído na parede celular da madeira na fabricação de aglomerados utilizado SEM/ EDX. Entretanto, estes estudos não foram conclusivos na época (BOLTON, 1988).

Uma revisão bibliográfica realizada por Rapp et. al., em 1999, dedicou-se a descrever os progressos nas técnicas de monitoramento da penetração de resinas sintéticas nas paredes das células de madeira. A espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS) combinada com MET foi aplicada com sucesso para o exame de uma resina de hidroximetil melamina parcialmente metilada em paredes celulares da conífera (*Picea abies*). O nitrogênio da resina foi encontrado como sinais claramente detectáveis em todas

as camadas da parede celular lignificada, permitindo a quantificação da resina que penetrou nas diferentes camadas (RAPP et al., 1999).

As primeiras aplicações relativas técnicas de SEM e MET na penetração do adesivo foram investigações qualitativas das linhas de aderência em amostras de madeiras compensadas. Kamke et al em uma revisão apresenta diversos trabalhos relativo a esse assunto (KAMKE, 2007).

Dentre as técnicas de microscopia discutidas pode-se distinguir entre elas aplicação, vantagens e desvantagens. Por exemplo, comparando-se a técnica de microscopia de fluorescência é possível se observar somente a penetração grosseira enquanto na microscopia de eletrônica de varredura é possível observa-se além da penetração grosseira a penetração nas paredes celulares. Como vantagem da primeira tem-se o alto contraste de cor, medida quantitativa e rápida. Já a segunda, apresenta como vantagem a avaliação da distribuição e penetração do adesivo e a morfologia da linha adesiva. Como desvantagens pode-se apontar na MF o uso de corantes e no MEV a geração de imagens em escala cinza, dificuldade de medidas quantitativas, volumes grandes de excitação (KAMKE, 2007). Dessa maneira, muitas vezes é necessário se utilizar mais de uma técnica para se alcançar um conjunto desejável de informações.

As técnicas discutidas até aqui tem sido utilizadas para observar e medir de forma qualitativa a penetração do adesivo. Com o uso de processamento e análise de imagens digitais é possível se obter mais resultados quantitativos. Porém, a sua abordagem tem sido aplicada a dados bidimensionais. Muitas vezes, deseja-se quantificar a penetração do adesivo para fazer correlações com testes de desempenho conjunto (Johnson e Kamke, 1992; Kamke e Lee, 2007; Paris, 2010; Sernek et al., 1999; White, 1977). A penetração molecular pode ter mais influência na durabilidade do que a força de adesão ou a tenacidade(Kamke e Lee, 2007).

A tomografia computadorizada de raios X (XCT) tem sido usada para estudar as estruturas internas de materiais biológicos; no entanto, sua aplicação pode ser estendida a madeira e compósitos de madeira. A madeira é indiscutivelmente o material mais amplamente empregado na história humana; ainda hoje, novos aplicativos e análises estão sendo desenvolvidos para utilizar e entender sua estrutura hierárquica complexa de maneira mais eficiente. A anatomia da madeira tem sido estudada durante séculos para compreender as propriedades estruturais, condução, transporte de massa, composição molecular, crescimento e desenvolvimento de árvores, e as características celulares particulares exclusivas de diferentes espécies de madeira.

Tradicionalmente a microscopia 2D serviu como a principal ferramenta analítica; no entanto, isso é destrutivo para a amostra, muitas vezes requer preparação difícil da amostra e não consegue definir totalmente o que é conhecido por ser uma rede tridimensional. Várias análises 3D têm também foram empregadas como a moldagem por fundição, seccionamento serial, escaneamento confocal microscopia, ressonância magnética nuclear, ultra-som e imagem de microondas, térmica técnicas de infravermelho e outras formas de radiação ionizante, como nêutrons ou raios gama (Brashaw et al., 2009; Bucur, 2003; Gindl, 2001; Mannes et al., 2009a; Mannes et al., 2010; Mannes et al. 2009b; Mannes et al. 2009c; Xing et al. 2005). Cada técnica é valiosa para uma aplicação particular, embora a natureza não destrutiva, campo de visão, capacidade de resolução e segmentação de material associada à XCT mostra-se como uma ferramenta poderosa para o entendimento dos diversos estudos relacionados a madeira lamelada colada.

2.13. Medição da penetração de adesivo

Existem parâmetros de quantificação para medir a penetração do adesivo na madeira e qualificar a junta de cola. Os cálculos mais comuns são a penetração máxima, distância média de penetração e a penetração efetiva (SERNEK, 1999). A figura 18 apresenta uma representação gráfica referente aos parâmetros de penetração efetiva e penetração máxima na direção radial.

Figura 18. Representação gráfica referente aos parâmetros de penetração efetiva e penetração máxima na direção radial.

Fonte: SERNEK, 1999.

Os dados de penetração adesiva grosseira são observados a partir de micrografias das secções transversais. A penetração máxima (MP) mede e compara a distância média ao centro de cinco objetos adesivos (y_i) mais afastados da linha de adesão para um ponto de referência na linha de adesão (y_0) enquanto contabiliza seus raios (r_i), pela equação 6:

$$MP = \frac{\sum_{i=1}^5 (y_i + r_i - y_0)}{5} \quad \text{Equação 6}$$

A penetração efetiva (EP) mede a soma da área de cada elemento adesivo penetrado (A_i) e divide a área total pela largura máxima do retângulo que define a área medida (x_0). EP é considerado mais prático e relativamente mais rápido e eficiente, representada na equação 7:

$$EP = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{X_0} \quad \text{Equação 7}$$

A penetração média (AP) mede a distância da borda mais distante das três penetrações mais profundas da superfície da forma adesiva curada (AHMAD, 2000), conforme equação 8:

$$AP = \sum_{i=1}^3 \frac{y_i}{3} \quad \text{Equação 8}$$

Na qual, y_i é a distância até a borda mais distante dos três objetos adesivos mais distantes da superfície. A penetração média é um acréscimo à fórmula usada por Sernek et al., 1999.

Shaler et al., em 1998 usando a microtomografia de raios X (MXT) para estudar papel, madeira maciça e uma interfase madeira-resina constataram que os materiais de madeira são estruturas tridimensionais complexas. Neste estudo preliminar que realizaram no MXT conseguiram criar imagens digitais tridimensionais de objetos contendo características de vários níveis de densidade eletrônica com uma resolução de 1,2 μm (SHALER et al., 1998).

De maneira analoga a um equipamento de raios X convencional, objetos com a densidade eletrônica relativa elevada atenuam o feixe de elétrons em maior extensão, e desse modo as interfaces entre materiais diferentes podem ser discernidas na imagem

resultante. Ao girar a amostra dentro do feixe e coletar imagens sucessivas em um ângulo de rotação conhecido, a imagem tridimensional é matematicamente reconstruída, e, posteriormente, pode ser visto em qualquer plano ou ângulo dentro do objeto (KAMKE, 2007).

A tomografia pode assim ser usada para determinar defeitos internos em toras, estrutura interna de troncos de árvore e compósitos de madeira-plástico. Os desafios apresentados por XMT incluem contraste de imagem, separação de fase, difração de feixe e grandes conjuntos de dados (MODZEL, 2011). Algumas das limitações do XT são arquivos de dados muito grandes para análise de computadores, limites de resolução espacial que devem ser balanceados em relação ao campo de visão e equipamentos caros.

A tomografia de raios X computadorizada (XCT) é uma técnica de imagem não destrutiva capaz de fornecer dados tridimensionais das estruturas internas dos materiais. A resolução de imagem XCT alcançável varia de escala milimétrica a nanométrica, dependendo do equipamento, dos parâmetros experimentais e do tamanho e volume do espécime fotografado (Chen et al., 2011; Graafsma e Martin, 2008; Ketcham e Carlson, 2001; Kinney e Nichols, 1992). Apesar de ser uma técnica bem estabelecida, a micro-XCT foi aplicada apenas recentemente para estudar a estrutura e o comportamento de compósitos à base de madeira e madeira (HASS et al, 2012; KAMKE et al., 2014; PARIS et al., 2015)

De acordo com Paris et al (PARIS, 2015; 2014), apesar do uso de tomografia computadorizada de raios X em microescala (XCT) permitir a identificação da distribuição do adesivo na linha de cola madeira-adesivo em três dimensões (3D), é necessário o uso de contraste suficiente em escala de cinza para que seja possível visualizar e segmentar os adesivos a partir das vizinhanças das estruturas celulares. Isto ocorre porque os adesivos comerciais apresentam características e densidade similares aos polímeros das paredes celulares e, portanto, não oferecem o contraste requerido para tais observações, no estado natural na maioria das vezes. No sentido de resolver esse problema, os autores marcaram três tipos de adesivos comerciais com iodo, visando suficiente atenuação do contraste de raios X.

Paris et al., em 2014, descreveram o estudo de um adesivo do tipo fenol-formaldeído utilizado para avaliar adesivos contendo marcadores, tais como: rubídio, iodeto e brometo. A eficiência da marcação utilizando-se estes marcadores foi avaliada pela melhora do contraste de absorção de raios X e uniformidade da distribuição do marcador pelo adesivo, uma vez que a densidade do adesivo curado, natureza do elemento marcador e sua concentração mostraram ser fatores que afetam resultados de contraste, em concordância

com as previsões teóricas de atenuação para cada resina (PARIS et al., 2014). Outro ponto levantado neste estudo foi a necessidade de fixar o marcador à cadeia polimérica, pois sua simples mistura ao polímero ainda na fase líquida permitiria a sua migração independentemente da penetração do adesivo durante a colagem. Isso provocaria complicações na segmentação e análise quantitativa. Assim, o fenol-formaldeído iodado permite obter um contraste consistente e uniforme na escala de cinza a partir do sinal XCT. Sua formulação ainda poderia ser ajustada para obter viscosidade e distribuição adequada da massa molar, as quais afetam seu comportamento de penetração (PARIS et al., 2014).

Há diversas vantagens em obter imagens 3D, porém outro fator que afeta resultados de penetração obtidos por XCT se refere ao método de cálculo utilizado (PARIS, 2015). Usando equação tradicional de penetração efetiva, obtiveram-se resultados de profundidade de penetração semelhantes, mesmo para dois tipos de adesivos, com distribuição claramente diferente na linha de cola curada. Isso pode ser resolvido usando cálculo de penetração ponderado, que leva em conta área e profundidade do adesivo, o que foi comprovado comparando-se imagens tomográficas e fotomicrografias. Os resultados também permitiram observar diferenças causadas pela anatomia da espécie, o que não pode ser interpretado facilmente usando-se imagens bidimensionais (2D), além de permitir a observação de vistas *in situ* das estruturas dos adesivos, assim como vazios causados pelas bolhas de CO₂ geradas durante a cura do polímero de difenilmetano diisocianato presentes nas colunas de adesivo solidificado.

Finalmente, visando evitar os problemas causados na imagem e na segmentação dos dados de XCT reconstruídos com algoritmos convencionais de contraste de absorção de retroprojeção filtrada, causados pelo contraste de fases nas bordas do material foi usado algoritmo quantitativo de recuperação de fase, capaz de isolar e remover efeitos de contraste de fase foi avaliado e descreve-se o ajuste entre atenuação dos raio-X e efeitos de contraste de fase em análises quantitativas de XCT de linhas de cola madeira-adesivo (PARIS, 2015).

Portanto nota-se que as técnicas de microscopia apresentam um papel relevante na caracterização qualitativa da região adesiva em madeira lamelada colada, na literatura atual.

Assim, este trabalho visa contribuir para a investigação do uso destas técnicas e suas potencialidades quando aplicadas ao estudo das características das regiões adesivas em madeiras de reflorestamento e os diversos adesivos usados frequentemente pela indústria na preparação deste tipo de material. Neste trabalho, microscopia óptica com luz polarizada, microscopia de fluorescência, microscopia eletrônica de varredura, microscopia

confocal e microtomografia de raios X foram utilizadas nestas caracterizações e os resultados obtidos nas imagens das linhas adesivas e regiões de interfase comparados entre si.

3. Objetivo

3.1. Objetivo geral

Propor uma metodologia para a análise da ligação madeira-adesivo de amostras retiradas de vigas estruturais de MLC, utilizando as principais técnicas de microscopia com a finalidade de micro controle de qualidade industrial de colagem.

3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos desse trabalho foram:

- Utilizar técnicas de microscopia ótica com lente polarizada (MO), microscopia ótica de fluorescência (MF), microscopia de fluorescência confocal (MCF), microscopia eletrônica de varredura (MEV) que são imagens geradas em 2D e a micro tomografia computadorizada de raios X (MCT), que apresenta resultados em 3D, para avaliar a adesão madeira/adesivo e penetração do adesivo na madeira.
- Utilizar a técnica de micro CT que é não destrutiva e apresenta alta resolução, sem alterar a composição química dos adesivos pela adição de contraste.
- Procurar correlacionar as aplicações, vantagens e desvantagens de cada técnica para caracterizar a penetração do adesivo nas lamelas de MLC.
- Montar um conjunto de ensaios para cada combinação de madeira-adesivo, em análises de linha adesiva que são fundamentais para compreender a qualidade da adesão e da penetração adesiva.

4. Materiais e métodos

4.1. Materiais

4.1.1. Madeiras utilizadas

Neste trabalho foram utilizadas quatro espécies de madeira de reflorestamento, conforme descrito a seguir:

***Pinus sp* (Conifera)**

Trata-se de uma madeira de reflorestamento que foi introduzida no Brasil sendo conhecida pelos nomes populares de pinheiro e pinus. Como algumas de suas características sensoriais tem-se o cerne e alburno indistintos pela cor (branco amarelado), densidade baixa, macia ao corte, textura fina. Em relação a sua descrição anatômica macroscópica apresenta as seguintes características: parênquima axial: invisível mesmo sob lente; raios: visíveis apenas sob lente no topo, na face tangencial é invisível mesmo sob lente; camadas de crescimento: distintas; transição brusca entre o lenho inicial e o tardio; canais de resina: visíveis sob lente; em disposição axial e radial (IPT, 2018).

Lyptus® (Folhosa)

O Lyptus® é somente um nome comercial, que é uma marca registrada. Uma madeira considerada nobre, extraída de florestas renováveis a partir de árvores plantadas. A madeira Lyptus® é desenvolvida com o cruzamento de árvores selecionadas que lhe conferem mais versatilidade e durabilidade (CALIL, 2011).

Em termos de características a madeira é relativamente dura e com alta resistência mecânica, embora, como regra geral, as placas marrom-rosadas mais pálidas tendem a ser menos densas, enquanto as placas marrom-avermelhadas mais escuras tendem a ser mais pesadas e mais duras.

***Schizolobium amazonicum* - Paricá (Folhosa)**

O Paricá, é uma espécie de crescimento rápido e vem sendo cultivada por empresas madeireiras da região norte e nordeste do Brasil. A árvore pode alcançar até 40 m de altura apresentado o troco cilíndrico e reto. A madeira é mole, leve com textura grossa, grã direita a irregular, cerne creme avermelhado, alburno creme claro. Apresenta fácil

processamento o que facilita o acabamento, porém possui baixa durabilidade natural suscetível ao ataque de fungos, cupins e insetos xilófagos (CALIL, 2011).

Vidaurre (2010) estudou as propriedades mecânicas do Paricá em função da idade e da posição no tronco (radial e longitudinal). Seus estudos revelaram que a densidade é baixa, com tendência ao aumento com a idade. A média da densidade para madeira de 5 anos foi igual a 262 kg/m^3 e de 11 anos foi 303 kg/m^3 . Como consequência da densidade baixa os estudos revelaram que os valores das propriedades mecânicas foram baixos (VIDAURRE, 2010).

***Tectona grandis* (Teca) (Folhosa)**

A Teca é nativa na Índia, Paquistão, Tailândia, Laos, Vietnã, Camboja e plantada em diversas regiões. Na América é cultivada em diversos países incluindo-se o Brasil. Dentre suas características sensoriais podem-se apontar cerne e alburno distintos pela cor, cerne castanho-amarelado passando a castanho escuro, com listras escurecidas; cheiro característico; gosto imperceptível, densidade média; textura grossa. Algumas de suas principais características anatômicas macroscópicas são: possuir o parênquima axial visível só sob lente, raios são visíveis só sob lente no topo e na face tangencial, os vasos visíveis só sob lente no topo e na face tangencial (IPT, 2018).

4.1.2. Adesivos utilizados

Em construções que utilizam produtos engenheirados de madeira, existe uma série tradicional de adesivos estruturais de madeira que vem sendo usados ao longo do tempo. Com o desenvolvimento desses adesivos sintéticos termo-endurecedores, a MLC pode ser exposta a ambientes exteriores sem preocupação de rompimento da linha de cola (DAVIS, 1997).

Entre os adesivos estruturais destacam-se adesivo poliuretano líquido, à base de Fenol-Resorcinol e à base de Folmaldeído (Melamina). Os adesivos utilizados neste trabalho foram:

Adesivo à base de Poliuretano

i) Purbond HB S390 (fabricante: Henkel)

PURBOND HB S309 é um adesivo líquido de poliuretano monocomponente classificado como Tipo 1, isto é, adesivo para uso estrutural. Para a união de peças de

madeira, o sistema adesivo requer a umidade contida na madeira. Assim, os elementos de madeira são colados em toda a superfície. Com auxílio da pressão exercida obtém-se uma colagem de alta qualidade. No processo de colagem, a água contida no substrato (umidade da madeira) reage com uma parte do isocianato liberando dióxido de carbono (CO_2) e forma uma amina. Durante a reação de cura o adesivo expande-se ligeiramente. Em seguida, a amina reage rapidamente com um outro isocianato, resultando uma estrutura reticulada como nos sistemas bicomponentes.

ii) Jowapur 686.60 (fabricante: Jowat)

Jowapur 686.60 é um adesivo poliuretano monocomponente reforçado com fibras indicado para fabricação de MLC e em emendas dentadas, comercializado com o nome Jowapur® 686.60. Dentre suas características, destaca-se o fato de ser livre de formaldeído, apresentar cor neutra e resultar em linha de cola elástica e altamente resistente a umidade e intempéries. A cura do adesivo ocorre pela reação de grupos isocianato em contato com a água presente na madeira. O tempo de prensagem para madeiras com teor de umidade entre 9% e 12% depende da temperatura no plano de cola variando entre 90 – 180 minutos (JOWAT AG, 2005).

Adesivo à base de Resorcinol-Formaldeído

iii) Cascophen RS-216-M/FM-60-M (fabricante, Momentive)

Cascophen é um adesivo é especialmente recomendado para colagens resistentes à água fria ou fervente, muitos solventes orgânicos, a fungos e mofo, ao calor seco ou úmido, etc. Dentre suas aplicações, destacam-se barcos, escadas, caixas d'água, hélices, vigas de MLC entre outros, onde a colagem ficará exposta temporária ou definitivamente à ação da intempérie. As baixas temperaturas elevam a viscosidade da cola, reduzindo sua penetração. O aquecimento posterior à aplicação na madeira não aumenta esta penetração, resultando numa colagem muito fraca ou defeituosa.

Adesivo à base de melamina-úreia-formaldeído (MUF)

iv) Melamina 1242/2542 (fabricante: AkzoNobel)

Melamina é um adesivo bi-componente, ou seja, precisa de um catalisador. São adesivos classificados como polímeros termorrígidos e produzidos por uma reação de condensação entre a melamina, a uréia e o formaldeído. O MUF pode ser formulado para

proporcionar vários graus de resistência à água e ao tempo para uso externo, interno e na presença de umidade. É utilizado em aglomerados que requerem uma resistência maior à água, MDF, portas, divisórias e painéis (AZAMBUJA, 2006).

4.1.3. Preservante e tratamento utilizado nas MLC

Como preservante utilizou-se o CCA (trióxido de cromo, óxido cúprico e pentóxido de arsênico) que é um líquido viscoso de coloração marrom e solúvel em água. Ele é reconhecido pelo IBAMA e está de acordo com as normas mundiais para produtos químicos.

O tratamento preservativo foi realizado pela empresa Usiprema Usina de Preserv. de Madeira Com. e Serv. Ltda ME– Unidade Ribeirão Bonito.

O processo utilizado foi o de célula cheia para produzir MLC imunizada em autoclave, este processo se aplica a agentes preservativos hidrossolúveis, como o CCA, e o método de impregnação se dá por vácuo-pressão.

4.1.4. Corante utilizado para coloração das amostras

Existem diversos corantes e reagentes que permitem a visualização das estruturas celulares e o seu reconhecimento, tais como: azul de toluidina, azul de astra, fucsina, safranina dentre outros. No presente trabalho utilizou-se a Safranina O um corante catiônico sendo sua procedência Aldrich com pureza de 97%.

4.1.5. Contraste utilizado para os experimentos de micro tomografia computadorizada

A obtenção de um contraste adequado das imagens é sempre um desafio. Imagens com contraste pobre resultam em imagens de estruturas que apresentam pouca diferença quanto à densidade eletrônica ou pouca diferença de contraste. Neste trabalho foi utilizado o ácido fosfotúngstico da marca Vetec grau PA.

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação de vigas de MLC

Para a preparação das vigas de MLC foram escolhidas lamelas de *Pinus sp*, *Lyptus*®, *Paricá* e *Teca* com aproximadamente 10 cm de largura, 300 cm de comprimento e com seção transversal nominal retangular de 3,0 cm de espessura. Estas lamelas foram todas classificadas visualmente de acordo com a ABNT NBR 7190:1997. Posteriormente foram submetidas à ensaio de flexão estática para obtenção dos seus respectivos valores de Módulos de Elasticidade (MOE) conforme figura 19.

Figura 19. Início do processo de produção das Vigas de MLC. (A) Análise e classificação visual: exemplo rachadura de topo. (B) As lamelas são medidas e pesadas. (C) Pórtico de reação montado com a lamela sob ensaio de flexão estática (MOE).

Fonte: Imagem do autor.

Em seguida foram montadas as vigas buscando balancear a composição em termos dos valores de MOE de cada componente. Desse modo, as vigas de MLC foram confeccionadas com a lamela de menor MOE no meio e as outras lamelas nas bordas formando uma viga de MLC de 3 lamelas.

Cada lamela foi inicialmente aplainada e limpa para receber o adesivo desejado, com aplicação por pincelamento. Após montagem, as mesmas foram prensadas, conforme ilustrado na figura 20. A pressão aplicada e o tempo de prensagem foram determinados para cada adesivo, conforme as instruções dos fabricantes. Depois de aplainadas as vigas sempre são coladas em um prazo máximo 24 horas.

Figura 20. Representação do processo de preparo das vigas de MLC - (A) Aplainamento (B) Aplicação do adesivo, neste caso Cascophen (C) Prensagem.

Fonte: Imagem do autor.

Segundo Paris em 2015, as lamelas de madeira individuais devem estar condicionadas a 12 % de umidade e devem ser recém-aplainadas antes de receber a aplicação do adesivo (PARIS, 2015).

4.2.2 Determinação dos módulos de elasticidade (MOE), módulos de ruptura (MOR), cisalhamento e delaminação das vigas de MLC

Após estarem prontas, conforme ilustrado nas figuras 21(A) e 21(B), as vigas de MLC foram solicitadas à flexão estática aplicando-se a carga no meio do vão da viga. Para a determinação do MOE utilizou-se um relógio comparador com precisão de 0,01 mm. As figuras 22(A) e 22(B) ilustram os ensaios realizados de MOE, MOR, respectivamente.

As dimensões da seção transversal da viga foram medidas com um paquímetro (precisão 0,01 mm) e o comprimento com um metro. A flecha máxima ($f_{máx}$) estimada com aplicação da carga, ainda no regime elástico de deformação, foi determinada pela relação $L/300$, na qual L representa o vão entre os apoios da madeira. Assim, utilizando-se um vão igual a 2,30 m determinou-se uma $f_{máx}$ de 7,6 mm. O módulo de elasticidade das vigas de MLC foi determinado através da equação 9:

$$MOE = \frac{PL^3}{48f_{máx}I}$$

Equação 9

na qual, MOE representa o módulo de elasticidade da MLC (MPa); (P) a carga aplicada no meio do vão (N); $f_{máx}$ a flecha decorrente da aplicação da carga (mm) e (I) o momento de inércia da viga (mm⁴).

O MOR das vigas foi determinado através da carga de ruptura da viga de MLC utilizando a equação 10:

$$MOR = \frac{M}{W} \quad \text{Equação 10}$$

na qual, MOR representa o módulo de resistência à flexão estática (MPa); (M) o máximo momento aplicado às vigas (N.mm) e (W) o módulo de resistência elástico (mm³).

Para os ensaios de cisalhamento, conforme a figura 22(C) os corpos de prova foram cortados de modo que a direção das fibras fique paralela à direção da carga durante o ensaio. As superfícies a receberem carga devem ser lisas e paralelas umas às outras. Na confecção do entalhe em uma das extremidades do corpo de prova, e na outra extremidade do corte da serra também deve se estender através da espessura da outra camada para a linha adesiva.

O ensaio foi realizado em uma Máquina Universal de Ensaio AMSLER, no modo de compressão e as amostras foram submetidas a pressão, conforme a norma CSA 0112.9:2004.

No ensaio de delaminação, conforme figura 22(D) os corpos de prova foram condicionados a 20 ± 2 °C e $65 \pm 5\%$ de umidade relativa por 2 dias. Após condicionamento, os corpos de prova foram cortados com largura de 7,5 cm (corte em ambos os lados) e comprimento reduzido a 7,5 cm. Os corpos de prova foram colocados em autoclave separados por espaçadores e com as superfícies de topo expostas à umidade e mantidos submersos com auxílio de pesos. As amostras foram imersas em água a 22 ± 5 °C e submetidas a pressão de 75 ± 10 kPa por 2 h. Após esse período aplicou-se pressão de 540 ± 20 kPa por mais 2 h. Em seguida as amostras foram secas a 28 ± 2 °C por 88 h, com circulação de ar, até atingirem massa de 5-6% em relação ao peso original. O ciclo de 4 dias (96 h) foi repetido duas vezes. Ao final da secagem, o comprimento total da delaminação, representado pelas linhas adesivas abertas, foi medido com precisão de 0,1 cm. Delaminações inferiores a 0,25 cm de comprimentos não foram consideradas.

Figura 21. Exemplo das vigas prontas coladas. Vigas da madeira de Paricá.

Fonte: Imagem do autor.

Figura 22. Ensaios para obtenção de (A) Módulo de Elasticidade (MOE), (B) Ruptura (MOR), (C) Cisalhamento na linha adesiva, (D) Delaminação das vigas.

A

B

C

D

Fonte: Imagem do autor.

Os corpos de prova foram numerados de acordo com a tabela 1 para identificação das amostras.

Tabela 1. Relação das amostras numeradas.

Amostra	Madeira	Adesivo	Tratamento
1	Pinus sp	Jowapur 686.60	Sem Tratamento
2	Pinus sp	Jowapur 686.60	CCA
3	Lyptus®	Jowapur 686.60	Sem Tratamento
4	Paricá	Melamina	CCA
5	Paricá	Cascophen	CCA
6	Paricá	Purbond	CCA
7	Teca	Purbond	CCA
8	Teca	Purbond	CCA

4.2.3. Preparação de corpos de prova para estudos de microscopia

As amostras analisadas por técnicas microscópicas foram preparadas a partir das vigas de MLC, configurando corpos de prova com espessuras aproximadas de 1 cm no máximo, com base e altura em função do tamanho de cada viga. A figura 23 ilustra os cortes realizados nas vigas.

Figura 23. Amostras cortadas das vigas. (A) *Pinus sp*, colado com Jowapur, sem tratamento. (B) Lyptus®, colado com Jowapur, sem tratamento. (C) Paricá, colados com Melamina, Cascophen e Purbond respectivamente, todos tratados com CCA (D) Teca, colada com Purbond e tratada com CCA.

Fonte: Imagem do autor.

A partir das lâminas finas retiradas das vigas, foram cortados corpos de prova menores, com dimensões compatíveis com o equipamento de microtomia, as dimensões finais foram de aproximadamente 1cm x 1cm x 1 cm. As amostras foram colocadas em estufa sob vácuo durante 72 h à temperatura de 40° C para secagem. A figura 24 ilustra os cortes finais das amostras a serem levadas ao micrótom.

Figura 24. Amostras cortadas com dimensões adequadas para serem cortadas no micrótom.

Fonte: Imagem do autor.

A Figura 25 apresenta o micrótomo sendo utilizado para corte e preparação das amostras.

Figura 25. Equipamento micrótomo Laica do Instituto de Física de São Carlos USP (A) Equipamento (B) Detalhe do equipamento cortando a amostra.

A

B

Fonte: Imagem do autor.

As Figuras 26, 27 e 28 apresentam os cortes finais realizados pelo micrótomo, a preparação das lâminas e o tingimento com o corante, respectivamente.

Figura 26. Amostras com cortes finais realizados pelo micrótomo. (A) Amostras cortadas pelo micrótomo. (B) Detalhe da amostra 1.

A

B

Fonte: Imagem do autor.

Para as análises no microscópio ótico de luz polarizada todas as amostras foram testadas sem corante e também tingidas com o corante Safranina O para uma comparação de qual seria a melhor forma de visualizar as informações fornecidas pelas imagens.

Figura 27. Montagem das lâminas para análise em microscópio óptico. (A) Detalha da lâmina 1 referente à amostra 1. (B) Lâminas prontas.

A

B

Fonte: Imagem do autor.

Figura 28. Tingimento das amostras com safranina para nova análise comparativa nos microscópios ótico de luz polarizada, fluorescência e confocal.

Fonte: Imagem do autor.

A figura 29, apresenta a preparação das amostras já cortadas para sendo preparadas para análise no microscópio eletrônico de varredura. As amostras são coladas na fita condutora em um suporte de amostra tipo *stub*, prontas para recobrimento. Deve-se salientar que o procedimento da colagem é crítico. As amostras são coladas a seco na fita condutora e, nesse momento, por serem extremamente frágeis podem ser facilmente danificadas.

Figura 29. Amostras coladas na fita condutora em um *stub*, prontas para recobrimento e na sequencia análise em microscópio eletrônico de varredura.

Fonte: Imagem do autor.

A figura 30, mostra o processo de recobrimento das amostras (*Sputtering*) no equipamento Quorum modelo Q150 R ES. Depois de coladas na fita condutora as amostras analisadas no MEV são recobertas por metais, neste caso foi utilizado o ouro.

Figura 30. Processo de recobrimento das amostras (*Sputtering*), modelo do equipamento: Quorum modelo Q150 R ES. Equipamento do Departamento de Engenharia de Materiais EESC USP São Carlos.

Fonte: Imagem do autor.

A figura 31 apresenta a preparação de testes de contraste em adesivo Jowat com diferentes concentrações do contraste para análises realizadas no equipamento de micro tomografia. O contraste não foi utilizado nos resultados finais, apenas em testes que estão apresentados nas discussões sobre os resultados.

Figura 31. Contraste ácido fosfotúngstico adicionado ao adesivo Jowat para testes no micro tomógrafo. Testes de diferentes concentrações do contraste no mesmo adesivo Jowat.

Fonte: Imagem do autor.

4.3. Técnicas microscópicas empregadas

A resolução, ampliação e contraste são as características principais para serem levadas em conta, quando se pretende selecionar um sistema de microscopia para observar a morfologia de um objeto.

No microscópio ótico é explorada a interação que ocorre entre a luz e os objetos. Sendo que o equipamento pode funcionar em transmissão para amostras transparentes ou em reflexão para amostras opacas. A constituição do microscópio em ambos os modos é essencialmente idêntica. Neste trabalho foram utilizados o microscópio ótico polarizado, microscópio ótico de fluorescência, microscópio confocal de fluorescência. Além dos microscópicos óticos utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura e Micro Tomógrafo de raios X.

4.3.1. Microscópio ótico de luz polarizada

Por meio do microscópio de luz polarizada é possível observar e fotografar amostras que são visíveis principalmente devido ao seu caráter oticamente anisotrópico. Dessa maneira, o microscópio deve estar equipado com um polarizador, posicionado no caminho da luz em algum lugar antes da amostra, e um analisador (segundo polarizador; veja a figura 32A), colocado no caminho ótico entre a abertura traseira objetiva e visor ocular de observação ou porta da câmera (OLDENBOURG, 1995).

O contraste da imagem surge da interação da luz polarizada no plano com uma amostra birrefringente para produzir dois componentes individuais da onda que são polarizados em planos perpendiculares entre si. As velocidades desses componentes, que são denominadas as frentes de onda ordinárias e extraordinárias, são diferentes e variam de acordo com a direção de propagação através da amostra (OLDENBOURG, 1995; CARLIN, 2005).

Depois de sair da amostra, os componentes da luz ficam fora de fase, mas são recombinados com interferência construtiva e destrutiva quando passam pelo analisador.

O microscópio ótico vertical utilizado neste trabalho, conforme figura 32, foi o Leica DM2700 M com iluminação a LED e polarização. As medidas foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais EESC/USP, São Carlos.

Figura 32. (A) Representação esquemática do microscópio ótico de luz polarizada (B) Microscópio ótico com lente polarizada. Laica DM 2700 M.

Fonte: Figura 32(A) imagem adaptada pelo autor (CARLIN, 2005). Figura 32(B) imagem do autor.

4.3.2. Microscópio ótico de fluorescência

A fluorescência é um fenômeno físico usado na microscopia, principalmente porque possui alta sensibilidade e alta especificidade. Por meio da microscopia ótica de fluorescência é possível visualizar moléculas específicas que fluorescem quando excitadas por uma determinada radiação. Muitas vezes as amostras não são auto-fluorescentes e torna-se necessário o uso de um corante (fluoróforo). Estes podem absorver fótons com

energia de determinado espectro de excitação e re-emitir fótons com uma determinada energia num determinado espectro de emissão (fluorescência).

O microscópio de fluorescência apresenta diversas modificações que são importantes na obtenção de imagens bem definidas e brilhantes. Para se obter uma imagem que apresente alto contraste, a iluminação e a objetiva estão colocadas do mesmo lado da amostra. Deste modo, as lentes objetivas trabalham como lentes condensadoras levando a luz de excitação e como coletora da luz de emissão da amostra. Os filtros servem para isolar e separar comprimentos de onda distintos. Da fonte de luz é emitida a radiação que é dirigida para a amostra e a luz de emissão emitida pela amostra forma a imagem.

Como fonte de irradiação pode-se utilizar uma lâmpada (100 W de mercúrio ou 75 W de xenônio) que emitem uma banda entre 400-700 nm. As lâmpadas de mercúrio apresentam suas bandas de emissão bem definidas (366, 405, 436, 546 e 578 nm) que são úteis para excitar fluoróforos. O conjunto de filtros é composto por: filtro de excitação, espelho dicróico e filtro de barreira para emissão. Sendo que o filtro de excitação transmite a luz de excitação para excitar o fluoróforo na amostra. O espelho dicróico transmite a luz de excitação na direção da objetiva e amostra, e transmite a fluorescência em direção ao detector. O filtro de emissão transmite a emissão mas bloqueia qualquer comprimento de excitação que sobra. A fluorescência forma dessa forma a imagem. A figura 33 apresenta a representação esquemática de um microscópio de fluorescência.

Figura 33. (A) Representação esquemática do microscópio de fluorescência (B) Microscópio ótico de fluorescência. Labomed Lx 400 com câmera iVu 5000.

Fonte: Figura 33(A) imagem adaptada pelo autor (CUDE, Acesso em maio de 2018). Figura 32(B) imagem do autor.

Neste trabalho foi utilizado o microscópio OLabomed Lx 400 com câmera iVu 5000 a luz de excitação foi selecionada na faixa do azul. As medidas foram realizadas no IFSC.

4.3.3. Microscópio confocal de fluorescência

A construção de um microscópio confocal de varredura utiliza como base os mesmos conceitos de construção dos microscópios óticos convencionais, a modificação é a aplicação dos princípios da confocalidade. Devido a isso, o método para aquisição de imagens no microscópio confocal é diferente dos microscópios convencionais. Ao invés de lâmpadas usa lasers como fonte de luz. Desse modo, a objetiva focaliza um volume limitado gerando uma iluminação pontual da ordem de 0,25 a 0,8 μm . O diâmetro do ponto focal é determinado pelo tipo de microscópio, comprimento de onda de luz incidente e características da objetiva. Essa objetiva coleta a fluorescência emitida a partir desse ponto e passa para um espelho dicróico, formando uma imagem que está em um plano confocal ao do ponto iluminado e então é projetado sobre um detector (ZEISS. Acesso em 31 maio 2018).

Para o microscópio operar como confocal, a projeção ocorre através de um pinhole (abertura confocal) colocado na frente do fotodetector (fotomultiplicadora). Esse sinal é digitalizado e armazenado para ser processado. No microscópio confocal de varredura o escaneamento ótico da imagem permite que esta mesma imagem seja capturada na forma de um sinal eletrônico para depois ser analisada por técnicas de processamento de imagem. Assim, a resolução física da imagem digitalizada é definida por cada ponto capturado que corresponde a um pixel na imagem final. Na microscopia convencional a objetiva atua somente no momento da formação da imagem, determinando a resolução do sistema. No caso da microscopia confocal a objetiva faz o papel de ambas as lentes objetiva e condensador e atua no processo de formação de imagem e de iluminação. Dessa forma, há um aumento na resolução que torna a microscopia confocal vantajosa. (WEBB, 1996; TSUTAE, 2016) A figura 34 apresenta uma imagem do equipamento utilizado neste trabalho e um esquema do equipamento.

Figura 34 (A) Representação esquemática do microscópio confocal (B) Microscópio Confocal. Zeiss LSM 780.

Fonte: Figura 34(A) imagem adaptada pelo autor (ZEISS. Acesso em 31 maio 2018), Figura 32(B) imagem do autor.

O microscópio confocal utilizado neste trabalho foi o LSM 780 da Zeiss[®] invertido, que utiliza a técnica de aquisição de imagens por varredura laser. Para aquisição dos dados, assim como para análise destes, foi utilizado o software ZEN 2.3 (blue edition) 2011 da Zeiss[®]. Como fonte de excitação por um fóton foi utilizado o laser de argônio em 458 nm e emissão em 504 nm. As medidas foram realizadas no Laboratório Multi-usuário do IFSC/USP.

4.3.4. Microscópio eletrônico de varredura - MEV

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar dos fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. A principal vantagem da microscopia eletrônica em relação a óptica é a resolução, permitindo alta ampliação de detalhes próximos sem perda de nitidez, sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nm são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1 nm (NAGATANI et al., 1987; DEDAVID et al., 2007).

O MEV apresenta em sua configuração uma coluna ótico-eletrônica, canhão de elétrons e sistema de demagnificação (redução do diâmetro do feixe eletrônico), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem. O esquema dos componentes do MEV está representado na figura 35(A) enquanto a imagem 35(B) ilustra o equipamento de MEV Modelo Inspect F50, equipamento do Departamento de Engenharia de Materiais EESC/USP, São Carlos, utilizado neste trabalho.

Figura 35. (A) Esquema dos principais componentes do microscópio eletrônico de varredura.(B) Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Modelo Inspect F50. Equipamento do Departamento de Engenharia de Materiais EESC/USP São Carlos.

A

B

Fonte: Figura 35(A) imagem adaptada pelo autor (MALISKA, A.M. Acesso em maio de 2018). Figura 32(B) imagem do autor.

O canhão de elétrons é utilizado para a produção do feixe de elétrons com quantidade de energia suficiente para ser captado pelos detectores. O feixe eletrônico sofre redução do diâmetro por várias lentes eletromagnéticas, para gerar um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra.

4.3.5. Tomografia computadorizada por raios X

A tomografia computadorizada de raios X (XCT) vem sendo utilizada como técnica para visualizar as estruturas internas de materiais opacos em 3D. Foi originalmente

desenvolvida por G. N. Hounsfield para uso em aplicações médicas 2D simples onde as radiografias não identificam completamente as estruturas sobrepostas (HOUNSFIELD, 1973).

A radiografia tradicional de raios X produz imagens de projeção através de um objeto; materiais mais densos absorvem mais raios X incidentes do que materiais menos densos, diminuindo a transmissão da radiografia. Se dois materiais diferentes estiverem no mesmo caminho de um feixe de raios X incidente, suas projeções radiográficas se sobrepõem, não fornecendo dados posicionais ao longo do caminho nos feixes. Um objeto irá sombrear ou bloquear completamente as informações referentes ao segundo.

As informações posicionais dos objetos internos dependem do ângulo de incidência dos raios X. Quanto maior o número de ângulos usados, maior será a precisão referente a posição. Com a tomografia de raios X, os objetos são visualizados em incrementos ao longo de uma rotação completa; as projeções radiográficas múltiplas são então reconstruídas através de algoritmos matemáticos para fornecer estrutura interna completa, dados posicionais 3D (BANHART, 2008a; PARIS, 2014).

Em seguida a natureza não destrutiva ou não invasiva desta técnica não só a tornou indispensável para imagens médicas, mas também em ciência de materiais, biologia, geologia, arqueologia e disciplinas de engenharia (HASS et al. 2012; KETCHAM E CARLSON 2001; MIZUNO ET AL. 2010; MODZEL ET AL. 2011; PARKINSON ET AL. 2008; WILDENSCHILD et al. 2002).

4.3.5.1. Interações de raios X com a matéria

Os raios X são radiação eletromagnética com propriedades semelhantes a ondas e partículas, que atravessam ao longo de um caminho reto em frequências entre 10^{16} a 10^{21} Hz. Os comprimentos de onda variam entre 10^{-8} a 10^{-11} cm, e as partícula de raios X, ou fótons, podem ter energias que variam entre 200 eV - 100 KeV (BANHAR, 2008b; WILDENSCHILD et al. 2002). Imagens de raios X são produzidas quando um alto fluxo de fótons, ou número de fótons por unidade de área por segundo, passam por um material. Ao longo de sua trajetória, os raios X perdem sua intensidade à medida que interagem com os átomos do material, e enquanto ocorrem colisões nucleares, as interações mais frequentes ocorrem com os elétrons (BANHART, 2008b).

Essas interações resultam em três resultados possíveis. Primeira: o fóton pode ser completamente absorvido pelo elétron, transferindo para ele toda a sua energia e ejetando-

o do átomo como um fotoelétron. Ele pode se espalhar elasticamente, retendo sua energia mas desviado de sua trajetória; isto é referido como dispersão de Rayleigh. Em outro caso, poderia se espalhar inelasticamente, transmitindo apenas uma parte de sua energia para um elétron próximo, referido como espalhamento Compton (BANHART, 2008b). A absorção fotoelétrica e o espalhamento de Compton são os dois principais contribuintes para a intensidade reduzida, ou absorção de raios X, por um material. A imagem XCT mais frequentemente explora o primeiro, uma vez que o espalhamento de Compton predomina à altas energias, > 50-100 KeV (KETCHAM E CARLSON, 2001).

A capacidade de um material em absorver raios X é descrita pelo seu coeficiente de atenuação linear μ , em unidades de distância recíprocas. Com raios X incidentes monoenergéticos, μ é calculado pela razão da intensidade transmitida I e a intensidade incidente I_0 , através espessura d da amostra, de acordo com a Lei de Beer-Lambert, como na equação 11 (WILDENSCHILD et al. 2002):

$$\frac{I}{I_0} = e^{(-\mu d)} \quad \text{Equação 11}$$

Quando uma amostra consiste em vários materiais diferentes, a equação 11 passa a ser a equação 12:

$$\frac{I}{I_0} = \sum_i e^{(-\mu_i d_i)} \quad \text{Equação 12}$$

Na qual, μ_i e d_i são os coeficientes de atenuação e distâncias, respectivamente, para cada material individual, i (KETCHAM E CARLSON 2001).

O coeficiente de atenuação está relacionado às seções transversais de absorção dos átomos, e descreve o caminho livre médio que um fóton pode alcançar a matéria antes que ocorra um evento de absorção ou dispersão. O coeficiente de atenuação linear (μ) depende do número atômico (Z), da massa do material (A), densidade dos elétrons (ρ_e) e da energia do fóton incidente E . (TURNER, 2004; WILDENSCHILD et al., 2002).

A capacidade de visualizar e diferenciar um material de outro em radiografias de raios X e tomografias é denominada de contraste de raios X. Este depende da sua densidade relativa e ou de suas diferentes composições. Imagens de raios X são, na verdade, são mapas de valores de intensidade em unidades Hounsfield (HU), mais comumente conhecidos como números de tomografia computadorizada (CT), após o feixe ter atravessado o objeto (KETCHAM e CARLS, 2001).

4.3.5.2. Coleta de dados do MicroCT

Todas as imagens de tomografia por de raios X envolvem as mesmas etapas básicas fundamentais de procedimentos. Os raios X, gerados por um tubo de raios X convencional ou acelerador de partículas síncrotron que ilumina e atravessa linearmente a amostra. O feixe pode ser um único ponto, em forma de leque, em forma de cone, ou altamente colimado e paralelo. Os detectores de radiação localizados no outro lado da amostra registram e transmitem a intensidade, determinando o grau em que o feixe foi atenuado pela amostra (KETCHAM e CARLSON, 2001).

Fontes de feixes paralelos e cônicos utilizam um detector de arranjo 2D, e permitem que a tomografia seja volumétrica e seus tempos de varredura reduzidos. O mais comum dos detectores de raios X consistem em materiais cintilantes que convertem os fótons de raios X em luz visível (GRAAFSMA e MARTIN, 2008). Podem ser contabilizados simultaneamente o tamanho do cintilador, espaçamento, controle de números, quantidade de dados gravados a cada varredura de raios X e número de varreduras de raios X (KETCHAM e CARLSON, 2001). Fotodetectores secundários, ou dispositivos de carga acoplada (CCDs) convertem a luz visível em dados digitais e para registrar como uma imagem. A câmera CCD consiste em uma grade de diodos definindo o espaçamento de pixels da imagem final; muitas vezes as câmeras CCD são utilizadas em conjunto com as imagens de ótica para aumentar a resolução espacial (GRAAFSMA E MARTIN 2008; KETCHAM E CARLSON 2001; WILDENSCHILD ET AL. 2002).

A figura 36 ilustra o esquema de um processo de geração de imagem em um tomógrafo convencional.

Figura 36. Esquema de um processo de geração de imagem em um tomógrafo convencional

Fonte: Imagem adaptada pelo autor (Paris 2014).

4.3.5.3. Resolução

Resolução é definida como a menor distância entre os objetos vizinhos que podem ser distintamente separadas por um sistema de imagem (BANHART, 2008a). Em imagens digitais, pode ser considerado como as dimensões originais do pixel x e y, um pixel pode exibir um valor de cor distintamente diferente de seus vizinhos. Este valor é fisicamente limitado ao espaçamento de matriz do sensor no chip da camera de CCD e na ótica de ampliação (BANHART 2008a; WILDENSCHILD et al. 2002). Por exemplo, se uma câmera CCD de 2048 x 2048 pixels com sistema de espaçamento físico de 7,4 μm / pixel foi usado em conjunto com uma lente, a resolução do pixel seria 1,48 μm / pixel. Em 2D, temos os eixos x e y em pixels que correspondem à largura e a altura da imagem, respectivamente, como é o caso das radiografias de projeção angular incremental coletadas e convertidas imagens tomográficas. No entanto, seguindo a reconstrução da imagem, x e y pixels representam a largura e profundidade da amostra, nas fatias de seção virtual. Pilhas verticais de fatias definem a direção z, correspondente à altura da amostra; a distância de deslocamento de fatia é equivalente ao espaçamento de y-pixel da radiografia original.

O elemento de volume que define o espaço x, y e z em 3D é o voxel, ou o cubo do pixel 2D análogo ao original (figura 36). Ainda assim, o voxel possui dimensões com um limite superior baseado no hardware ótico do sistema de imagem; resolução espacial em imagens tomográficas também são impactadas pelo espaçamento da grade do cintilador, fonte de divergência de colimação ideal ou forma de cone, tamanho e tipo de fonte, sinal

relação ruído/ruído e às distâncias entre a amostra e a fonte / detector (GRAAFSMA e MARTIN, 2008; WILDENSCHILD et al., 2002).

A resolução espacial pode ser melhorada com o uso de técnicas de ótica com maior ampliação, porém isso geralmente sacrifica o campo de visão da amostra. A observação de imagens por tomografias geralmente possuem resolução com escalas aceitas da seguinte forma: convencional, 100 a 10^{-3} m; alta resolução, 10^{-1} a 10^{-4} m, ultra-alta resolução 10^{-2} a 10^{-5} m, e micro tomografia 10^{-3} a 10^{-6} m (BANHART, 2008a; KETCHAM e CARLSON, 2001). Outras técnicas, como por exemplo, a ressonância magnética, também podem fornecer imagens 3D não destrutivas das estruturas internas em materiais opacos, porém seus limites de resolução espacial estão na ordem de 10^{-3} a 10^{-5} m (BANHART, 2008a).

4.3.5.4. Reconstrução

Reconstrução da imagem é o processo em que as projeções de radiografia 2D são trabalhadas e utilizadas para formar as tomografias volumétricas em objetos 3D, completos com as suas estruturas internas. Algoritmos matemáticos inversamente resolvem a equação de intensidade (2-4) Beer-Lambert em cada radiografia angular incremental ao longo do caminho do feixe (WILDENSCHILD et al., 2002). As fatias são individuais, portanto, as integrais da linha definem a seção transversal da amostra para um determinado plano de raios X através do material. O algoritmo mais comum é a técnica de retroprojeção filtrada. (KETCHAM e CARLSON, 2001; WILDENSCHILD et al., 2002). Um feixe de raios X é reduzido em intensidade a um certo grau, baseado nas estruturas através das quais ele atravessa, antes de ser detectado pelos sensores de cintilador/pixel correspondentes. Isso resulta em um valor de pixel único, em um radiograma único. À medida que a amostra gira, o caminho do feixe e os dispositivos de detecção permanecem o mesmo, mas as estruturas internas da amostra mudam de orientação e posição dentro o caminho do feixe. Isso faz com que valores diferentes para o mesmo local de pixel em cada radiografia consecutiva. Os dados de cada ponto de detecção são empilhados sequencialmente de acordo com a progressão da varredura, e armazenados como ondas sinusoidais, correspondente à rotação angular do corpo de prova (KETCHAM e CARLSON, 2001). Sinogramas de múltiplos caminhos de feixes representam múltiplas equações definição das estruturas internas da amostra encontradas ao longo da varredura (STOCK, 2009); no entanto, desde que haja mais leituras de detecção, ou ângulos, que caminhos, uma finita solução pode ser calculada

para cada elemento de voxel interno (HOUNSFIELD, 1973; KUBA e HERMAN, 2008). As seções transversais reconstruídas são mapas em escala de cinza dos coeficientes de atenuação dentro de um objeto, valores mais altos de voxels representam materiais mais atenuantes.

4.3.5.5. Artefatos e fases do contraste

Como todas as técnicas de imagens, a tomografia muitas vezes pode transmitir artefatos e ruídos em suas imagens resultantes. Esses artefatos podem variar de em níveis diferentes de intensidade em suas alterações da realidade, muitas vezes, podendo gerar interpretações errôneas dos resultados dos resultados. Alguns exemplos de artefatos comuns e fontes de erro encontrados incluem: endurecimento do feixe, efeitos de volume parcial, movimento da amostra, eixo central de desalinhamento, ruído geral de detecção e contraste de fase ou artefatos de borda.

Para análise micro-tomográfica das amostras estudadas utilizou-se o equipamento SkyScan 1272 (Bélgica/Bruker) em parceria com o Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução do Instituto de Física de São Carlos (LEAR / IFSC). O equipamento está ilustrado pela figura 37. As amostras foram cortadas em pequenos pedaços, de aproximadamente 10 x 10 x 10 mm, e o equipamento ajustado com uma tensão de 50 kV, corrente de 200 microampère e sem filtro. O detector, definido por uma câmera de CCD de 16 Mp, foi ajustado para a configuração de 2452 x 1640 pixels e resolução de 3,5 micrometro, privilegiando a melhor relação sinal/ruído das projeções com relação a configuração de 4904 x 3280 pixels e 1,75 micrometro de resolução. Para reconstrução das imagens utilizou-se o software padrão da SkyScan (NRecon integrado ao InstaRecon CBR Server).

Para processamento e segmentação das imagens em duas fases distintas (Adesivo e Madeira), utilizou-se o software PerGeos (FEI). Apesar de ser um software desenvolvido para análise de Rochas Digitais, apresenta ferramentas avançadas de filtros e remoção de ruído, além do módulo para segmentação e visualização também integrado.

Figura 37. Micro Tomógrafo de Raios X (micro CT). Equipamento Bruker, modelo SKYSCAN 1272 do Instituto de Física IFSC/USP de São Carlos, laboratório de Ressonância Magnética, Espectroscopia e Magnetismo.

Fonte: Imagem do autor.

5. Resultados e discussão

5.1. Resultados de MOE, MOR, cisalhamento e delaminação.

Os valores dos módulos de elasticidade e ruptura das vigas estruturais em MLC foram determinados após os ensaios utilizando a equação. 9 e a equação 10 e seus valores são apresentados juntamente com os resultados dos ensaios de cisalhamento e delaminação na tabela 2.

A tabela 2 apresenta os resultados de MOE e MOR obtidos para as amostras estudadas. Pode-se observar que as madeiras de *Lyptus*® e Teca são as que apresentam valores superiores de MOE e MOR em relação as demais combinações de madeira e adesivo estudadas. Este resultado pode estar relacionado as diferentes densidades das madeiras selecionadas neste estudo e dos adesivos. As madeiras de *Pinus sp* (SANTOS, 2014) e Paricá (TEREZO e SZÜCS, 2010) apresentam densidades mais baixas na ordem de $0,5 \text{ g cm}^{-3}$ enquanto, o *Lyptus*® e a Teca apresentam densidades mais elevadas de $0,79 \text{ g cm}^{-3}$ (MIOTTO, 2009) e $0,65 \text{ g cm}^{-3}$ (LOPES et al., 2014), respectivamente. Por outro lado, os valores são da mesma ordem para o *Pinus sp* e o Paricá.

A madeira de Paricá não cisalhou na região adesiva e não delaminou enquanto para as demais madeiras o *Lyptus*® foi o que mais delaminou e cisalhou 80% na linha adesiva.

Tabela 2. Resultados de MOE, MOR, Cisalhamento e Delaminação das vigas de MLC.

Amostra	Madeira	Adesivo	Tratamento	MOE (MPa)	MOR (MPa)	Cisalhamento Ruptura	Delaminação (%)
1	<i>Pinus sp</i>	Jowapur 686.60	Sem Tratamento	8134,1	24,0	60% madeira	4
2	<i>Pinus sp</i>	Jowapur 686.60	CCA	7591,3	25,9	30% madeira	20
3	<i>Lyptus</i> ®	Jowapur 686.60	Sem Tratamento	19979,7	62,4	20% madeira	90
4	Paricá	Melamina	CCA	7747,0	41,0	100% madeira	0
5	Paricá	Cascophen	CCA	8743,0	57,7	100% madeira	0
6	Paricá	Purbond	CCA	7786,0	40,9	100% madeira	0
7	Teca	Purbond	CCA	12659,3	58,6	30% madeira	32
8	Teca	Purbond	CCA	14864,8	60,4	40% madeira	38

5.2. Resultados das imagens

Os resultados obtidos a partir dos 5 equipamentos de microscopia utilizados foram divididos em grupos, e organizados para serem apresentados conforme o esquema da tabela 3. Essa tabela apresenta as 8 amostras, as cinco técnicas utilizadas em cada amostra e como estão organizadas as imagens na ordem de apresentação neste trabalho, conforme número de figura.

Tabela 3. Esquema de apresentação dos resultados obtidos, na ordem em que se apresentam neste trabalho.

Amostra	Madeira	Adesivo	Tratamento	Técnicas	Figura
1	Pinus sp	Jowapur 686.60	Sem Tratamento	Microscopia Ótica Luz Polarizada	38
				Microscopia Ótica de Fluorescência	39
				Microscopia Ótica Confocal	40-41
				Microscopia Eletrônica de Varredura	42
				Micro Tomografia de Raios X	43
2	Pinus sp	Jowapur 686.60	CCA	Microscopia Ótica Luz Polarizada	44
				Microscopia Ótica de Fluorescência	45
				Microscopia Ótica Confocal	46-47
				Microscopia Eletrônica de Varredura	48
				Micro Tomografia de Raios X	49
3	Lyptus®	Jowapur 686.60	Sem Tratamento	Microscopia Ótica Luz Polarizada	50
				Microscopia Ótica de Fluorescência	51
				Microscopia Ótica Confocal	52-53
				Microscopia Eletrônica de Varredura	54
				Micro Tomografia de Raios X	55
4	Paricá	Melamina	CCA	Microscopia Ótica Luz Polarizada	56
				Microscopia Ótica de Fluorescência	57
				Microscopia Ótica Confocal	58-59
				Microscopia Eletrônica de Varredura	60
				Micro Tomografia de Raios X	61
5	Paricá	Cascofen	CCA	Microscopia Ótica Luz Polarizada	62
				Microscopia Ótica de Fluorescência	63
				Microscopia Ótica Confocal	64-65
				Microscopia Eletrônica de Varredura	66
				Micro Tomografia de Raios X	67
6	Paricá	Purbond	CCA	Microscopia Ótica Luz Polarizada	68
				Microscopia Ótica de Fluorescência	69
				Microscopia Ótica Confocal	70-71
				Microscopia Eletrônica de Varredura	72
				Micro Tomografia de Raios X	73
7	Teca	Purbond	CCA	Microscopia Ótica Luz Polarizada	74
				Microscopia Ótica de Fluorescência	75
				Microscopia Ótica Confocal	76-77
				Microscopia Eletrônica de Varredura	78
				Micro Tomografia de Raios X	79
8	Teca	Purbond	CCA	Microscopia Ótica Luz Polarizada	80
				Microscopia Ótica de Fluorescência	81
				Microscopia Ótica Confocal	82-83
				Microscopia Eletrônica de Varredura	84
				Micro Tomografia de Raios X	85

A Figura 38 apresenta imagens obtidas pelo microscópio ótico com luz polarizada, antes e depois de ser tingida com o corante referente à amostra 1, madeira de *Pinus sp*, colada com adesivo Jowapur® 686.60 e sem tratamento químico.

Figura 38. Amostra 1. Madeira de *Pinus sp*, adesivo Jowapur® 686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio ótico com luz polarizada. (A) Sem corante, região 1 (B) Sem corante, região 2 (C) Tingido com Safranina, ajuste 1 (D) Tingido com Safranina, ajuste 2.

Fonte: Imagem do autor.

Nas figuras 38 (A) e 38 (B) podem ser observadas imagens de duas regiões diferentes da amostra e as figuras 38 (C) e 38 (D) tratam-se de imagens da amostra tingida numa mesma região, porém, com ajustes diferentes no microscópio para se obter uma melhor visualização.

Desse conjunto de imagens pode-se observar duas lamelas de madeira unidas por uma linha adesiva na fase pura localizada na região central. O tingimento da amostra possibilitou um melhor ajuste da lente polarizada possibilitando uma melhor visualização

no adesivo referente a formação de bolhas, cristais e de tensões residuais que podem ter origem nos processos químicos, mecânicos ou térmicos de cura do adesivo e prensagem das vigas. Porém, não é possível a partir desta técnica diferenciar o adesivo da madeira nas regiões de interfase claramente o que dificulta a interpretação da profundidade da penetração e do espalhamento do adesivo na madeira.

A Figura 39 apresenta imagens obtidas com o microscópio de fluorescência, amostra tingida com o corante safranina, referente à amostra 1, madeira de *Pinus sp*, colada com adesivo Jowapur® 686.60 e sem tratamento químico.

Figura 39. Amostra 1. Madeira de *Pinus sp*, adesivo Jowapur® 686.60, sem tratamento químico.

Análise em microscópio de fluorescência. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 (B) ampliação da região 1.

Fonte: Imagem do autor.

Com a técnica de microscopia de fluorescência foi possível observar a fase adesiva pura, a interface e a interfase. Em relação ao espalhamento do adesivo na madeira, a figura 39(A) evidencia que ocorreu mais penetração do adesivo em uma das faces de madeira que na outra, pode-se verificar a presença de traqueídes iniciais e tardios, onde existe a diferença dos tamanhos de lumens a serem preenchidos.

Pela observação da figura 39(B) podemos identificar o preenchimento dos raios, dos lúmens e a formação de bolhas gerada no momento de cura do adesivo. Neste caso, deve-se ressaltar que mesmo podendo-se observar os itens de interesse do estudo a imagens apresentam-se desfocadas e com baixa resolução.

A Figura 40 apresenta imagens obtidas com o microscópio confocal, amostra tingida com o corante safranina, referente à amostra 1, madeira de *Pinus sp*, colada com adesivo Jowapur® 686.60 e sem tratamento químico.

Figura 40. Amostra 1. Região 1. Madeira de *Pinus sp*, adesivo Jowapur® 686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1, madeira e adesivo (B) região 1, adesivo (C) região 1, madeira.

Fonte: Imagem do autor

A Figura 40(A) apresenta claramente a fase pura do adesivo, a interface, interfase, Devido a profundidade alcançada pela penetração adesiva, mais de 600 µm não é possível observar nesta imagem a fase pura da madeira. Nas imagens 40(B) e 40(C) as fase adesiva e madeira foram separadas facilitando a visualização do espalhamento do adesivo. Na fase adesiva pura observa-se bolhas de ar. As imagens apresentaram foco mais definido e mais nitidez aumentando a resolução da imagem. A figura 41 apresentada na sequencia apresenta outra região da mesma amostra.

Figura 41. Amostra 1. Região 2. Madeira de Pinus sp, adesivo Jowapur® 686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1, madeira e adesivo (B) região 1, adesivo (C) região 1, madeira.

Fonte: Imagem do autor.

A figura 41 apresenta uma outra região da mesma amostra para uma análise comparativa entre as diferentes regiões. Confirmando a maior penetração em uma das faces da madeira, a presença dos traqueídes iniciais e tardios e o diferente tamanho de vazios dos lúmens. As sombras escuras apresentadas na imagem 41(A) são devido aos relevos presentes na lamina que fazem o foco do confocal mudar de lugar. Nas imagens contidas nas figuras 41(B) e 41(C) a fase adesiva e a fase madeira foram separadas para facilitar a

visualização do espalhamento do adesivo. Na fase adesiva pura observam-se bolhas de ar e uma menor espessura quando comparada a região observada na figura 40.

A figura 42 apresenta as imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura, referente à amostra 1, madeira de *Pinus sp*, colada com adesivo Jowapur®, sem tratamento químico.

Figura 42. Amostra 1. Madeira de *Pinus sp*, adesivo Jowapur® 686.60, sem tratamento químico.

Análise em microscópio eletrônico de varredura. (A) área ampla da imagem (B) maior aproximação.

Fonte: Imagem do autor.

Na figura 42 (A) observa-se do lado esquerdo da linha adesiva o limite da camada de crescimento onde se dividem os traqueídes iniciais e tardios. A penetração foi mais intensa na região dos traqueídes tardios no lado esquerdo. Esse fenômeno pode ter ocorrido devido a duas possibilidades. A primeira pode ser atribuída ao fato de que no momento da prensagem a referida lamela estava na parte inferior, então a gravidade teria influenciado no escoamento do adesivo neste sentido. A segunda possibilidade, pode ocorrer devido aos traqueídes iniciais que apresentam paredes mais finas, porém lignificadas, ou seja, mais rígidas por desempenharem a função de sustentação do lenho (CUTLER et al., 2011). Portanto, a penetração nestes é dificultada ao contrário dos traqueídes tardios.

Estimou-se que profundidade da penetração na lamela do lado esquerdo da figura 42(A) foi de aproximadamente 760 μm. Utilizando-se a figura 42(B) estimou-se a

espessura do adesivo em sua fase pura foi de 40 μm . Em relação aos raios, o preenchimento foi contínuo até o limite do campo de visão da imagem e foi também possível observar a formação de bolhas como visto anteriormente no microscópio óptico (Figura 38(A) e 38(B)).

A figura 43 apresenta imagens obtidas com o micro tomógrafo de raios X, amostra 1, sem contraste, madeira de *Pinus sp*, colada com adesivo Jowapur[®] 686.60 e sem tratamento químico.

Figura 43. Amostra 1. Madeira de *Pinus sp*, adesivo Jowapur[®] 686.60, sem tratamento químico. Análise em micro tomógrafo de raio X. Amostra sem contraste. (A) reprodução em 3D do corpo de prova, madeira e adesivo (B) adesivo (C) corte (D) gráfico.

Fonte: Imagem do autor.

A figura 43(A) é uma representação gráfica em 3D da amostra, gerada pelo micro tomógrafo. Nesta imagem é possível visualizar a fase pura adesiva, a interface e a interfase onde tem-se o espalhamento do adesivo na madeira em 3D. A figura 43(B) é uma reconstrução somente do material adesivo apresentando a linha adesiva e seu espalhamento no espaço. A figura 43(C) refere-se a um corte virtual na representação da imagem da figura 43(A), mostrando detalhes do espalhamento adesivo dentro da madeira. A figura 43(D) é o gráfico gerado pelo equipamento partir da varredura da amostra, é um gráfico de espalhamento do adesivo na madeira, o pico do gráfico apresenta a fase pura adesiva, enquanto o gráfico vai para a esquerda, pode-se compreender a quantidade de adesivo espalhado para o lado esquerdo e assim se repete ao lado direito. Desta maneira o gráfico confirma o que as técnicas anteriores haviam apresentado, comprovando uma maior quantidade adesiva espalhada para um dos lados (no caso desta amostra para o lado direito do gráfico, após o pico).

A figura 44 apresenta as imagens obtidas pelo microscópio ótico com luz polarizada, antes e depois de ser tingida com o corante safranina referente à amostra 2, madeira de *Pinus sp*, colada com adesivo Jowapur® 686.60, tratada com CCA.

Figura 44. Amostra 2. Madeira de *Pinus* sp, adesivo Jowapur® 686.60, tratamento químico CCA. Análise em microscópio ótico com luz polarizada. (A) Sem corante, região 1 (B) Sem corante, região 2 (C) Tingido com Safranina, ajuste 1 (D) Tingido com Safranina, ajuste 2.

Fonte: Imagem do autor.

De maneira análoga à análise realizada para amostra 1, o mesmo foi realizado para a amostra 2. Nota-se claramente que a linha adesiva é mais espessa quando comparada a anterior. Isto possivelmente está relacionado ao modo de preparação da viga, método de espalhamento do adesivo e prensagem. Observa-se também a presença de bolhas no adesivo, formação de cristais e tensão residual.

Comparando-se os resultados obtidos para a amostra 01 sem tratamento e da amostra 02 tratada com CCA, não é possível observar nenhuma alteração significativa, no que diz respeito à penetração do adesivo na madeira. Neste caso, também se nota a grande dificuldade para distinguir o adesivo espalhado na madeira preenchendo sua estrutura, através da microscopia ótica.

A figura 45 apresenta as imagens obtidas com o microscópio de fluorescência, referente à amostra 2, tingida com o corante safranina, madeira de *Pinus sp*, colada com adesivo Jowapur® 686.60, tratada com CCA.

Figura 45. Amostra 2. Madeira de *Pinus sp*, adesivo Jowapur® 686.60, tratamento químico CCA. Análise em microscópio de fluorescência. Amostra tingida com safranina. (A) região 1 (B) região 2, ampliação.

Fonte: Imagem do autor.

Nas figuras 45 (A) e (B) que são as imagens resultantes da microscopia de fluorescência, é possível diferenciar o espalhamento do adesivo pela estrutura da madeira, mais claramente do que na microscopia ótica

Quanto a penetração adesiva, também pode-se notar que a profundidade de preenchimento nos raios foi superior a 1000 µm bem mais profundo que o preenchimento dos lúmens nos traqueídes que não passaram muito além de 200 µm, além de ser possível identificar a presença de bolhas de ar na fase adesiva pura. A resolução e o foco das imagens não são perfeitamente nítidos.

A figura 46 apresenta as imagens obtidas com o microscópio confocal, amostra tingida com o corante safranina, referente à amostra 2, madeira de *Pinus sp*, colada com adesivo Jowapur® 686.60, tratada com CCA.

Figura 46. Amostra 2. Região 1. Madeira de Pinus sp, adesivo Jowapur® 686.60, tratamento químico CCA. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1, madeira e adesivo (B) região 1, adesivo (C) região 1, madeira.

Fonte: Imagem do autor.

A figura 46 (A), (B) e (C) são referentes à uma mesma região da amostra 2, na figura 46(A) é apresentada a fase madeira com adesivo, onde pode-se distinguir com facilidade as fases dos dois materiais, na figura 46(B) somente o adesivo e na figura 46 (C) somente a madeira.

Devido à irregularidade da superfície da amostra o microscópio confocal gerou nas imagens resultantes muitas sombras, pois seu foco ilumina somente uma região plana,

enquanto as regiões mais irregulares ficam escuras, o que gerou complicações para visualizar a região como um todo.

Figura 47. Amostra 2. Região 2. Madeira de *Pinus sp*, adesivo Jowapur® 686.60, tratamento químico CCA. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 2, detalhe madeira e adesivo (B) região 2, detalhe madeira e adesivo.

Fonte: Imagem do autor.

As imagens da figura 47 (A) e (B) são detalhes de outra região da amostra 2, onde procurou-se manter partes mais regulares com menos sombras, para melhor interpretação dos dados coletados. Assim como já foi visto anteriormente a amostra 2 apresentou profundidade de penetração nos raios, porém penetração rasa nos lúmens dos traqueídes. Na imagem apresentada pela figura 47(A) é possível identificar presença das bolhas de ar, dos cristais e a espessura da linha adesiva na fase pura bem mais larga do que na amostra 1. Na figura 47 (B) com uma resolução de 50 µm é possível identificar muito bem todas as fases: adesivo na fase pura, interface e interfase, o que é relevante para estudos de penetração da parede celular.

A figura 48 apresenta as imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura, referente à amostra 2, madeira de *Pinus sp*, colada com adesivo Jowapur® 686.60, tratada com CCA.

Figura 48. Amostra 2. Madeira de *Pinus sp*, adesivo Jowapur® 686.60, tratamento químico CCA.

Análise em microscópio eletrônico de varredura. (A) área 1 (B) área 2.

Fonte: Imagem do autor.

Na figura 48(A) observa-se que, em sua fase pura, a linha adesiva apresenta uma espessura de 300 µm e a penetração do adesivo na lamela foi de 100 µm e no lado direito e lado 200 µm no lado esquerdo. De modo análogo ao observado nas imagens de microscopia óptica observou-se bolhas na linha de adesivo. Os cristais são de difícil identificação devido à coloração homogênea da imagem, em tons de cinza na microscopia de MEV. Observa-se na figura 48(B) que o adesivo preencheu com maior profundidade os raios.

A figura 49 apresenta as imagens obtidas com o micro tomógrafo de raio X, da amostra 2, sem contraste, madeira de *Pinus sp*, colada com adesivo Jowapur, tratada com CCA.

Figura 49. Amostra 2. Madeira de Pinus sp, adesivo Jowapur® 686.60, tratamento químico CCA. Análise em micro tomógrafo de raios X. Amostra sem contraste. (A) reprodução em 3D do corpo de prova, madeira e adesivo (B) adesivo (C) corte (D) gráfico.

Fonte: Imagem do autor.

As imagens da figura 49 são resultados obtidos pelo micro tomógrafo de raios X, enquanto a figura 49(A) é uma representação gráfica em 3D da amostra completa, madeira e adesivo, a figura 49 (B) é uma representação gráfica somente do adesivo, uma possibilidade que software do equipamento permite para melhor análise do espalhamento em 3D.

Na figura 49(C) é apresentado um corte virtual da amostra original 49(A). Pode-se notar que esta amostra foi uma região da viga de MLC, com bolhas de ar grandes, que já tinha sido apresentado pelas técnicas anteriores, porém agora com o gráfico da figura 49(D) observa-se que o pico da curva de quantidade de adesivo, onde existe a fase pura adesiva, este se divide apresentando um vale, provavelmente devido às bolhas existentes. Essas bolhas são tão significativas em volume, relativamente ao tamanho da amostra, que geraram uma depressão no máximo da curva. Estima-se que aproximadamente 40% da área da região na fase pura adesiva está separada pelas bolhas de ar. O gráfico também deixa claro que a espessura da linha adesiva é maior do que na amostra 1, também houve um espalhamento maior para um dos lados das lamelas da viga de MLC.

A figura 50 apresenta as imagens obtidas pelo microscópio ótico com luz polarizada, referente à amostra 3, madeira de Lyptus®, colada com adesivo Jowapur®686.60, sem tratamento químico, antes e depois de ser tingida com a safranina.

Figura 50. Amostra 3. Madeira de *Lyptus*[®], colada com adesivo Jowapur[®]686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio ótico com luz polarizada. (A) Sem corante, região 1 (B) Sem corante, região 2 (C) Tingido com Safranina, ajuste 1 (D) Tingido com Safranina, ajuste 2.

Fonte: Imagem do autor.

Nas imagens apresentadas acima pode-se notar a maior densidade da madeira de *Lyptus*[®] em relação as amostras 1 e 2 de *Pinus sp.* Observa-se nestas amostras a presença de vasos, característicos das dicotiledôneas.

Observam-se também bolhas, cristais e a tensão residual na fase pura localizada na região central. Pode-se identificar claramente as regiões de interface, interfase e a penetração do adesivo nas lamelas.

A figura 51 apresenta as imagens obtidas com o microscópio de fluorescência, amostra tingida com o corante safranina, referente à amostra 3, madeira de *Lyptus*[®], colada com adesivo Jowapur[®]686.60, sem tratamento químico.

Figura 51. Amostra 3. Madeira de Lyptus®, colada com adesivo Jowapur®686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio de fluorescência. Amostra tingida com safranina (A) região 1 (B) ampliação da região 1.

Fonte: Imagem do autor.

As micrografias obtidas por microscopia de fluorescência apresentados nas figuras 51 (A) e 51(B) para a amostra de Lyptus®, madeira de uma árvore folhosa, apresentou a presença de vasos, permitiu distinguir a linha adesiva em sua fase pura, porém não diferencia a penetração adesiva nos lúmens dos traqueídes, devido à sua alta densidade e uma malha fechada da madeira. A falta de foco e resolução também dificultou a interpretação da interfase, mas é possível identificar o preenchimento dos vasos com adesivo.

A figura 52 apresenta as imagens obtidas com o microscópio confocal, tingida com a safranina, referente à amostra 3, madeira de Lyptus®, colada com adesivo Jowapur®686.60, sem tratamento químico.

Figura 52. Amostra 3. Região 1. Madeira de Lyptus®, colada com adesivo Jowapur®686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio confocal. Amostra tingida com safranina (A) região 1 madeira e adesivo (B) região 1 adesivo (C) região 1 madeira.

Fonte: Imagem do autor.

A partir das imagens figura 52, pode-se identificar que, além presença de uma linha adesiva em sua fase pura, existe a presença de bolhas geradas no momento da cura do adesivo e que o preenchimento dos vasos é significativo. A figura 52(A) mostra a madeira e o adesivo, a figura 52(B) traz somente a fase adesiva, que ainda apresenta uma certa dificuldade em análise da interfase e a figura 52(C) apresenta fase da madeira sem o adesivo.

Figura 53. Amostra 3. Região 2. Madeira de *Lyptus*[®], colada com adesivo Jowapur[®]686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio confocal. Amostra tingida com safranina (A) região 2 madeira e adesivo (B) região 2 madeira e adesivo.

Fonte: Imagem do autor.

A figura 53 traz detalhes em maior ampliação de outra região da amostra 3. Agora com a escala ampliada em 50 µm o foco fica mais pontual e gera menos sombras, o que também facilita a interpretação dos resultados. Na figura 53(A) é possível diferenciar a fase pura do adesivo na linha de adesiva, a interface e a interfase, onde existe o preenchimento dos raios, dos lúmens nos traqueídes que foi um preenchimento relativamente raso, não passou de 30 µm de profundidade) e também dos vasos.

A figura 54 apresenta as imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura, referente à amostra 3, madeira de *Lyptus*[®], colada com adesivo Jowapur[®]686.60, sem tratamento químico.

Figura 54. Amostra 3. Madeira de Lyptus®, colada com adesivo Jowapur®686.60, sem tratamento químico. Análise em microscópio eletrônico de varredura. (A) área ampla da imagem (B) maior aproximação.

Fonte: Imagem do autor.

Na figura 54(A) observou-se que a linha de adesivo em sua fase pura apresenta uma espessura de 100 µm. A penetração do adesivo foi rasa, conforme pode ser visto na figura 54(B). Entretanto, o preenchimento se deu de maneira mais profunda nos raios. As imagens também revelaram a formação de bolhas, confirmando o que foi observado nas imagens de microscopia ótica. Pode-se observar também que houve o preenchimento de vasos e a formação de cristais.

A figura 55 apresenta as imagens obtidas com micro tomógrafo de raios X, da amostra 3, madeira de Lyptus®, colada com adesivo Jowapur®686.60, sem tratamento químico e sem contraste.

Figura 55. Amostra 3. Madeira de Lyptus®, colada com adesivo Jowapur®686.60, sem tratamento químico. Análise em micro tomógrafo de raios X. (A) região 1, madeira e adesivo. (B) região 2, madeira e adesivo. (C) região 3, madeira e adesivo.

Fonte: Imagem do autor.

As imagens apresentadas na figura 55 apresentam resultados obtidos por projeções realizadas pelo equipamento de micro tomografia. Devido à penetração relativamente rasa e à proximidade nos valores de densidade do adesivo e da madeira, o equipamento não pode diferenciar as duas fases. A imagem 55(A) é do topo da amostra e apresenta a linha adesiva no meio da amostra, onde é possível verificar a presença de bolhas, as duas partes de madeira e seus vasos, a figura 55(B) traz um corte próximo à linha adesiva e a figura 55(C) uma fatia da lateral da amostra, onde também está presente a linha adesiva, porém em outra direção. Este caso será discutido posteriormente, junto com a interpretação dos resultados.

A figura 56 apresenta as imagens obtidas pelo microscópio ótico com luz polarizada, antes e depois de ser tingida com a safranina referente à amostra 4, madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA.

Figura 56. Amostra 4. Madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA. Análise em microscópio ótico com luz polarizada. (A) região 1, em corante (B) ampliação da região 1, sem corante (C) região 2 tingida com safranina. (D) ampliação da região 2, tingida com safranina.

Fonte: Imagem do autor.

Nas imagens acima nas quais as lâminas de Paricá foram coladas com o adesivo MUF não se observou bolhas na linha de adesivo das amostras analisadas, nem tensão residual ou cristais. Alguns rasgos, que aparecem próximo a linha adesiva, foram feitos pelo micrótomo por ocasião do corte.

A figura 57 apresenta as imagens obtidas com o microscópio de fluorescência, tingida com a safranina, referente à amostra 4, madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA.

Figura 57. Amostra 4. Madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA. Análise em microscópio de fluorescência. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 (B) ampliação da região 1.

Fonte: Imagem do autor.

As imagens apresentadas pela figura 57 não permitem identificar claramente a interfase, ou seja, identificar como se deu o espelhamento do adesivo pela madeira. Pode-se apenas ver a linha adesiva em sua fase pura e alguns vasos preenchidos. A linha adesiva não possui bolhas de ar nem cristais.

Na figura 57(A) sem foco e com pouca resolução, pode-se apenas identificar dois vasos preenchidos distantes da linha adesiva, enquanto na imagem 57(B), ainda que com melhores foco e resolução, também só é possível ver a linha adesiva em sua fase pura e não é possível analisar a interfase. Essa figura também revela um rasgo na amostra, produzido no momento do corte pelo micrótomo que aparece na linha adesiva.

A figura 58 apresenta as imagens obtidas com o microscópio confocal, tingida com a safranina, referente à amostra 4, madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA.

Figura 58. Amostra 4. Região 1. Madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 madeira e adesivo (B) região1 adesivo. (C) região 1 madeira.

Fonte: Imagem do autor.

A figura 58 apresenta os resultados obtidos pelo microscópio confocal, neste caso, também há áreas de sombras intensas, que dificultaram a análise da interfase. Na figura 58(A) região 1 da amostra contendo a madeira e o adesivo, e na figura 58(B) mostrando somente o adesivo, pode-se ver a linha adesiva e o preenchimento de alguns vasos, a figura 58(C) apresenta somente a madeira.

Figura 59. Amostra 4. Regiões 2 e 3. Madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 2 madeira e adesivo (B) região 3 madeira e adesivo.

Fonte: Imagem do autor.

A figura 59 apresenta duas outras regiões da amostra 4, agora em uma escala mais expandida com 50 µm, uma região menor, que mais uma vez diminui a quantidade de sombras nos resultados. A figura 59(A) revela alguns danos causados pelo corte do micrótomo na linha adesiva, o preenchimento de raios e alguns lúmens dos traqueídes. A figura 59(B) também apresenta o preenchimento de alguns raios e a linha adesiva.

A Figura 60 apresenta as imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura, referente à amostra 4, madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e submetida ao tratamento químico CCA.

Figura 60. Amostra 4. Madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA. Análise em microscópio eletrônico de varredura. (A) região 1 (B) região 2. (C) região 3 (D) região 4.

Fonte: Imagem do autor.

A figura 60(A) apresenta vários danos na amostra, causados pelo corte do micrótomo, na qual pode-se visualizar a linha adesiva com aproximadamente 100 µm de espessura e o preenchimento dos vasos. A figura 60(B) apresenta a imagem da amostra bastante danificada ou rasgada pelo corte no preparo na amostra, inclusive na linha adesiva, que a deixou praticamente toda danificada, mostrando apenas um vaso preenchido. O resultado apresentado pela imagem na figura 60(C) é um detalhe da amostra em uma escala de 50 µm, este detalhe mostra que, apesar da densidade média da madeira da árvore Paricá,

suas paredes celulares são extremamente finas e frágeis, o que dificultou a realização dos cortes com o micrótomoto sem danificar a amostra.

Ainda na figura 60(C) pode-se visualizar alguns lúmens e um vaso preenchidos com o adesivo. A figura 60(D) apresenta um raio preenchido que possivelmente transportou adesivo até o vaso que também se encontra preenchido pelo adesivo.

A figura 61 apresenta as imagens obtidas com o micro tomógrafo de raios X, da amostra 4, sem contraste, madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA.

Figura 61. Amostra 4. Madeira de Paricá, colada com adesivo Melamina (MUF) e tratada com CCA. Análise em micro tomógrafo de raios X. Amostra sem contraste. (A) reprodução em 3D do corpo de prova, madeira e adesivo (B) adesivo. (C) corte (D) gráfico.

Fonte: Imagem do autor.

As imagens apresentadas pela figura 61 são os resultados obtidos pelo micro tomógrafo. Na figura 61(A) existe uma representação gráfica computadorizada em 3D da amostra completa, com madeira e adesivo. Na figura 61(B) foi representado somente o adesivo e seus espalhamento em 3D. Pode-se observar que o adesivo penetrou mais para uma lado da amostra que para o outro e preencheu mais vasos do que lúmens. Na figura 61(C) está representado um corte virtual da amostra, onde pode-se observar a linha adesiva na região central da amostra e um vaso preenchido. Na figura 61(D) está apresentado o gráfico de espalhamento do adesivo na madeira. O gráfico confirma que houve maior espalhamento adesivo em um dos lados da amostra e revela uniformidade da fase, com único pico para fase pura da linha adesiva.

A Figura 62 apresenta imagens realizadas pelo microscópio ótico com luz polarizada, antes e depois de ser tingida com a safranina referente à amostra 5, madeira de Paricá, colada com adesivo Cascophen, tratada com CCA.

Figura 62. Amostra 5. Madeira de Paricá, adesivo Cascophen, tratamento químico CCA. Análise em microscópio ótico com luz polarizada. (A) Sem corante, região 1 (B) Sem corante, região 2 (C) Tingido com Safranina, ajuste 1 (D) Tingido com Safranina, ajuste 2.

Fonte: Imagem do autor.

O adesivo Cascophen, característico pela sua coloração avermelhada intensa pode ser facilmente identificado na linha adesiva. No caso acima, no qual a amostra foi preparada com a madeira de Paricá, não se observou a formação de bolhas de ar, nem tensão residual ou cristais. Nesse caso, o tingimento e os ajustes de contraste foram fundamentais para a melhor visualização das lâminas. Os defeitos observados na linha adesiva são decorrentes dos cortes realizados pelo micrótomo.

A figura 63 apresenta imagens realizadas com o microscópio de fluorescência, tingida com o corante safranina referente à amostra 5, madeira de Paricá, colada com adesivo Cascophen, tratada com CCA.

Figura 63. Amostra 5. Madeira de Paricá, adesivo Cascophen, tratamento químico CCA. Análise de microscopia de fluorescência. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 (B) ampliação da região 1.

Fonte: Imagem do autor.

As imagens apresentadas pela figura 63 mais uma vez ficaram sem foco e com baixa resolução. Na figura 63(A) foi possível observar somente a linha adesiva avermelhada e escura no meio da imagem, na figura 63(B) também se pode apenas afirmar presença de adesivo na linha adesiva em sua fase pura. Não se identifica a presença de bolhas de ar e nem a de cristais. Não é possível observar o espalhamento do adesivo na madeira a partir destes resultados.

A Figura 64 apresenta imagens realizadas com o microscópio confocal, tingida com a safranina, referente à amostra 5, madeira de Paricá, colada com adesivo Cascophen, tratada com CCA.

Figura 64. Amostra 5. Região 1. Madeira de Paricá, adesivo Cascophen, tratamento químico CCA. Análise de microscopia confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 madeira e adesivo (B) região 1, adesivo (C) região 1, madeira.

Fonte: Imagem do autor.

A figura 64 apresenta as imagens obtidas como resultado da análise com microscópio confocal na amostra 5. A figura 64(A) apresenta a madeira e o adesivo preenchendo alguns raios e alguns vasos. A figura 64(B) apresenta somente o adesivo e também só é possível identificar o preenchimento de alguns raios e vasos. A figura 64(C) apresenta uma imagem apenas da madeira.

Figura 65. Amostra 5. Regiões 2 e 3. Madeira de Paricá, adesivo Cascophen, tratamento químico CCA. Análise de microscopia confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 2 madeira e adesivo (B) região 3 madeira e adesivo.

Fonte: Imagem do autor.

Nas imagens apresentadas na figura 65 é possível definir a espessura da linha adesiva como sendo de aproximadamente 100µm. A figura 65(A) apresenta a linha adesiva e o preenchimento de alguns raios. A figura 65(C) apresenta a linha adesiva e um vaso preenchido.

A figura 66 apresenta as imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura, referente à amostra 5, madeira de Paricá, colada com adesivo Cascophen, tratada com CCA.

Figura 66. Amostra 5. Madeira de Paricá, adesivo Cascophen, tratamento químico CCA. Análise em microscópio eletrônico de varredura. (A) região 1 (B) região 2.

Fonte: Imagem do autor.

As figuras 66(A) e 66(B) referentes à amostra 5 não permitem obter uma imagem adequada para a análise de adesão, pois, sendo o Paricá uma madeira de baixa dureza o corte com o micrótomo danificou a maioria das amostras. Entretanto, pode-se observar que existe a fase pura do adesivo a interfase.

A figura 67 apresenta imagens obtidas sem contraste, com o micro tomógrafo de raios X, da amostra 5, madeira de Paricá, colada com adesivo Cascophen, tratada com CCA.

Figura 67. Amostra 5. Madeira de Paricá, adesivo Cascophen, tratamento químico CCA. Análise de micro tomografia de raios X. Amostra sem contraste. (A) reprodução 3D do corpo de prova, madeira e adesivo (B) adesivo (C) corte (D) gráfico.

Fonte: Imagem do Autor.

A figura 67 traz os resultados obtidos pelo micro tomógrafo para a amostra 5. A figura 67(A) é uma representação gráfica em 3D da amostra 5, na qual pode-se identificar a madeira, a linha adesiva no meio e o espalhamento do adesivo em 3D. A imagem da figura 67(B) apresenta somente o adesivo, a linha de adesiva e seu espalhamento em 3D. Dela pode-se observar que o adesivo preencheu os vasos e pouco se espalhou preenchendo os lúmens, aparentemente o adesivo se espalhou de uniformemente para os dois lados da madeira. Na imagem da figura 67(C) tem-se um corte virtual da amostra 5, mostrando a linha adesiva e o preenchimento de alguns vasos. O gráfico da figura 67(D) mostra que

realmente o espalhamento do adesivo de deu de maneira semelhante para os dois lados, e a linha adesiva foi relativamente estreita.

A Figura 68 apresenta as imagens feitas pelo microscópio ótico com luz polarizada, antes e depois de ser tingida com a safranina referente à amostra 6, madeira de Paricá, colada com adesivo Purbond, tratada com CCA.

Figura 68. Amostra 6. Madeira de Paricá, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio ótico com luz polarizada. (A) Sem corante 200µm (B) Sem corante 500 µm (C) Tingido com Safranina, ajuste 1 (D) Tingido com Safranina, ajuste 2.

Fonte: Imagem do Autor.

No caso da amostra apresentada na figura 68, no qual a madeira de Paricá foi colada com o adesivo Purbond, observou-se a formação de bolhas, porém não apresentou tensão residual ou formação de cristais. Observando-se os raios da lamela da esquerda, estes se apresentam em posição perpendicular aos da lamela da direita. Nessas imagens é

interessante observar o sentido de colagem das duas lamelas de madeira, que são decorrentes da maneira que foram cortadas.

A Figura 69 apresenta as imagens feitas com o microscópio de fluorescência, tingida com a safranina referente à amostra 6, madeira de Paricá, colada com adesivo Purbond, tratada com CCA.

Figura 69. Amostra 6. Madeira de Paricá, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio de fluorescência. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 (B) ampliação da região 1.

Fonte: Imagem do Autor.

A figura 69 apresenta os resultados da amostra 6 obtidos com o microscópio de fluorescência. Nesta figura é possível visualizar linha adesiva na sua fase pura, preenchimento de vasos, raios e lúmens na interfase. A figura 69(A) em uma escala de 500 μm, que resultou em uma imagem com pouco foco e baixa resolução, permite identificar apenas a linha adesiva na sua fase pura, e o preenchimento dos vasos, enquanto a imagem da figura 69(B) com uma magnitude de 200 μm permite identificar preenchimento de lúmens e raios. Em ambas é possível identificar, também, a presença de bolhas de ar.

A Figura 70 apresenta as imagens feitas com o microscópio confocal, tingida com a safranina referente à amostra 6, madeira de Paricá, colada com adesivo Purbond, tratada com CCA.

Figura 70. Amostra 6. Madeira de Paricá, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio de confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 madeira e adesivo. (B) região 1 adesivo (C) região 1 madeira.

Fonte: Imagem do Autor.

A figura 70 apresenta imagens resultantes da microscopia confocal nas amostras 6. A figura 70(A) apresenta madeira e adesivo, nesta imagem é possível identificar claramente que as lamelas das vigas foram cortadas e coladas em sentidos diferentes, e que mesmo assim houve espalhamento adesivo nas duas lamelas unidas. Pode-se observar também a linha adesiva em sua fase pura, o preenchimento de raios e vasos e mesmo estando na escala

de 200 μm , é possível identificar preenchimento dos lúmens. As figuras 70(B) e 70(C) apresentam respectivamente o adesivo e a madeira separados.

Figura 71. Amostra 6. Madeira de Paricá, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio de confocal. Amostras tingidas com safranina. (A) região 2 madeira e adesivo. (B) região 3 madeira e adesivo.

Fonte: Imagem do Autor.

As imagens da figura 71 apresentam duas regiões diferentes da amostra em uma escala de 100 μm . Na imagem da figura 71(A) podem-se identificar as bolhas de ar, a linha adesiva em sua fase pura, o preenchimento de raios e de lúmens. Enquanto na figura 71(B) tem-se uma região da amostra com uma linha adesiva mais espessa, e preenchimento de lúmens.

A Figura 72 apresenta as imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura (MEV), referentes à amostra 6, madeira de Paricá, colada com adesivo Purbond, tratada com CCA.

Figura 72. Amostra 6. Madeira de Paricá, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio eletrônico de varredura. (A) área ampla da imagem (B) e (C) maior aproximação.

Fonte: Imagem do Autor.

As figuras 72(A), 72(B) e 72(C) referentes à amostra 6 ilustram a linha de adesivo pura com uma espessura de 200 µm, a penetração do adesivo nos traqueídes foi de aproximadamente 135 µm e houve preenchimento de lúmen, vasos e raios.

A figura 73 apresenta as imagens feitas com o micro tomógrafo de raios X, da amostra 6, sem contraste, madeira de Paricá, colada com adesivo Purbond, tratada com CCA.

Figura 73. Amostra 6. Madeira de Paricá, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em micro tomógrafo de raio X. (A) reprodução 3D do corpo de prova, madeira e adesivo (B) adesivo (C) corte (D) gráfico.

Fonte: Imagem do Autor.

Os resultados de micro tomografia apresentados pela figura 73 são decorrentes da amostra 6. A imagem da figura 73(A) apresenta uma representação gráfica em 3D da amostra 6, nela pode-se observar que a amostra não foi cortada com a linha adesiva exatamente no meio. A imagem da figura 73(B) apresenta somente o adesivo, a linha adesiva e seu espalhamento em 3D. A imagem da figura 73(C) apresenta um corte virtual da amostra representada, em que pode-se observar a linha adesiva e um vaso preenchido. O gráfico apresentado pela figura 73(D) mostra que a linha adesiva estava deslocada do

centro, onde está o pico do mesmo. A partir desse gráfico é possível propor que o espalhamento do adesivo na madeira se deu mais para um lado que para o outro.

A Figura 74 apresenta as imagens obtidas pelo microscópio ótico de luz polarizada, antes e depois de ser tingida com a safranina, referente à amostra 7, madeira de Teca, colada com adesivo Purbond, tratada com CCA.

Figura 74. Amostra 7. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio ótico com luz polarizada. (A) região 1 sem tingimento (B) ampliação da região 1 sem tingimento (C) região 2 tingido com safranina (D) região 3 tingido com safranina.

Fonte: Imagem do Autor.

No caso da figura 74, em que a madeira de Teca foi colada com o adesivo Purbond, observou-se, também, a formação de bolhas, porém não há indícios de tensão residual ou formação de cristais. Tanto nas imagens das figuras 74(A) e 74(B) sem corante quanto nas 74(C) e 74(D), tingidas, não é possível afirmar que tenha ocorrido espalhamento do adesivo na interfase. Pode-se somente afirmar que a linha adesiva, em sua fase pura, apresenta espessuras diferentes ao longo de seu comprimento na imagem.

A figura 75 apresenta as imagens obtidas pelo microscópio de fluorescência, tingida com a safranina, referente à amostra 7, madeira de Teca, colada com adesivo Purbond, tratada com CCA.

Figura 75. Amostra 7. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio de fluorescência. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 (B) ampliação da região 1.

Fonte: Imagem do Autor.

As imagens da figura 75 apresentam a mesma região da amostra, porém com duas ampliações diferentes. Como pode-se observar, assim como nos resultados de microscopia confocal, quanto maior a aproximação da lente na amostra, mais foco e mais resolução são possíveis, uma vez a amostra precisa ser completamente plana para obtenção da melhor qualidade na imagem, e assim, quanto mais próximos está a lente, menor a região varrida pelo microscópio e menos irregularidades presentes na superfície. Na imagem da figura 75(A) é possível verificar a linha adesiva e o preenchimento de vasos. Na imagem da figura 75(B) pode-se notar o preenchimento de alguns lúmens, vasos e a linha adesiva.

A figura 76 apresenta as imagens obtidas pelo microscópio confocal, tingida com a safranina, referente à amostra 7, madeira de Teca, colada com adesivo Purbond, tratada com CCA.

Figura 76. Amostra 7. Região 1. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina (A) região 1 madeira e adesivo (B) região 1 adesivo (C) região 1 madeira.

Fonte: Imagem do Autor.

A imagem apresentada pela figura 76(A) mostra a madeira e o adesivo. Nela pode-se observar a linha adesiva em sua fase pura e grande quantidade de bolhas de ar que se formaram no processo de cura do adesivo, não foi possível identificar espalhamento do adesivo na interfase. A figura 76(B) apresentou somente o adesivo e a figura 76(C) somente a madeira.

Figura 77. Amostra 7. Regiões 2 e 3. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento químico CCA.

Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina (A) região 2 madeira e adesivo (B) região 3 madeira e adesivo.

Fonte: Imagem do Autor.

A figura 77(A) apresenta uma segunda região da amostra 7 na ampliação de 100µm assim como a amostra 77(B) em uma terceira região da mesma amostra. As imagens revelam irregularidade na linha adesiva em sua fase pura, bolhas de ar, alguns raios preenchidos.

A figura 78 apresenta as imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura, referente à amostra 7, madeira de Teca, colada com adesivo Purbond, tratada com CCA.

Figura 78. Amostra 7. Análise em microscópio eletrônico de varredura. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento químico CCA (A) região 1 (B) ampliação da região 1.

Fonte: Imagem do Autor.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas pela figura 78 mostram que a linha adesiva tem aproximadamente 100μm de espessura e formação de bolhas em sua fase pura. A figura 78(A) na magnitude de 500 μm não permite identificar adesivo na interfase. A figura 78(B) revela um raio preenchido com adesivo.

A figura 79 apresenta as imagens obtidas pelo micro tomógrafo de raios X, da amostra 7, sem contraste, madeira de Teca, colada com adesivo Purbond, tratada com CCA.

Figura 79. Amostra 7. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento químico CCA. Análise em micro tomografia de raios X. Amostras sem contraste, (A) região 1 madeira e adesivo (B) região 2 madeira e adesivo (C) região 3 madeira e adesivo.

Fonte: Imagem do Autor.

As imagens apresentadas pela figura 79 apresentam resultados obtidos por projeções realizadas pelo equipamento de micro tomografia de raios X. Devido à proximidade nos valores de densidade do adesivo e da madeira, o equipamento não pode diferenciar as duas fases, assim como na amostra 3. As imagens da figura 79 (A) e 79 (C) apresentam projeções de fatias virtuais da amostra, porém em diferentes direções. A imagem da figura 79(B) é do topo da amostra, possui a linha adesiva no meio, na qual é possível verificar a presença de bolhas e as duas partes de madeira unidas pelo adesivo.

A figura 80 apresenta as imagens obtidas pelo microscópio ótico de luz polarizada, antes e depois de ser tingida com a safranina referentes à amostra 8, madeira de Teca, colada com adesivo Purbond, tratada com CCA.

Figura 80. Amostra 8. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento CCA. Análise em microscópio ótico com luz polarizada. (A) Sem corante, região 1 (B) Sem corante, região 2 (C) Tingido com Safranina, ajuste 1 (D) Tingido com Safranina, ajuste 2.

Fonte: Imagem do Autor.

No caso da figura 80, no qual a madeira de Teca foi colada com adesivo Purbond, observou-se a formação de bolhas, porém não apresentou tensão residual ou formação de cristais. Pode-se observar também que a linha adesiva assim como na amostra 7, é irregular.

A figura 81 apresenta as imagens obtidas pelo microscópio de fluorescência, com amostra tingida com a safranina referente a amostra 8, madeira de Teca, colada com adesivo Purbond, tratada com CCA.

Figura 81. Amostra 8. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento CCA. Análise em microscópio de fluorescência. Amostras tingidas com safranina. (A) região 1 (B) ampliação da região 1.

Fonte: Imagem do Autor.

As imagens apresentadas pela figura 81 são os resultados obtidos pela microscopia confocal da amostra 8. Pode-se observar que as imagens 81(A) e 81(B) ficaram com pouca resolução e sem foco. Porém mesmo assim é possível identificar a linha adesiva em sua fase pura, com bolhas de ar e o preenchimento de alguns vasos.

A figura 82 apresenta as imagens obtidas pelo microscópio confocal, tingida com o corante safranina referente à amostra 8, madeira de Teca, colada com adesivo Purbond, tratada com CCA.

Figura 82. Amostra 8. Região 1. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento CCA. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina (A) região 1, madeira e adesivo (B) região 1, adesivo (C) região 1, madeira.

Fonte: Imagem do Autor.

Na imagem apresentada pela figura 82(A) observa-se a região 1 da amostra 8, madeira e adesivo, pode-se observar a região da linha adesiva em sua fase pura, com presença de bolhas e que as duas lamelas de madeira de viga de MLC não foram coladas no mesmo sentido. Houve preenchimento dos raios tanto do lado esquerdo, em que estão dispostos horizontalmente, quanto no lado direito, em que estão dispostos verticalmente. A figura 82(B) apresenta somente o adesivo e a amostra 82(C) apresenta somente a madeira.

Figura 83. Amostra 8. Regiões 2 e 3. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento CCA. Análise em microscópio confocal. Amostras tingidas com safranina (A) região 2, madeira e adesivo (B) região 3 madeira e adesivo.

Fonte: Imagem do Autor.

A imagem da figura 83(A) é uma outra região da amostra 8 na ampliação de 100µm, nela é possível observar a linha adesiva em sua fase pura, as bolhas e o preenchimento de raios. Na imagem da figura 83(B), na ampliação de 50 µm é possível visualizar o preenchimento de lúmens e de raios.

A figura 84 apresenta as imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura, referente à amostra 8, madeira de Teca, colada com adesivo Purbond, tratada com CCA.

Figura 84. Amostra 8. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento CCA. Análise em microscópio eletrônico de varredura. (A) área ampla da imagem (B) maior aproximação.

Fonte: Imagem do Autor.

As Figura 84(A) e 84(B) referentes à amostra 8 apresentam a linha de adesivo pura com uma espessura de 290 μm , não foi possível se fazer uma análise mais detalhada na região da interfase e avaliar a penetração do adesivo nos traqueídes. Porém é possível observar a formação de bolhas.

A figura 85 apresenta as imagens obtidas pelo micro tomógrafo de raios X, da amostra 8, sem contraste, madeira de Teca, colada com adesivo Purbond, tratada com CCA.

Figura 85. Amostra 8. Madeira Teca, adesivo Purbond, tratamento CCA. Análise em micro tomógrafo de raios X. Amostra sem contraste. (A) região 1, madeira e adesivo (B) região 2, madeira e adesivo (C) região 3, madeira e adesivo.

Fonte: Imagem do Autor.

As imagens apresentadas pela figura 85 apresentam resultados obtidos por projeções realizadas pelo equipamento de micro tomografia de raios X. Devido à proximidade nos valores de densidade do adesivo e da madeira, o equipamento não pode diferenciar as duas fases, assim como nas amostras 3 e 7. As amostras 3, 7 e 8 são aquelas de maior densidade, entre as utilizadas neste trabalho, e nas três situações as densidades ficaram próximas às dos adesivos. As imagens das figuras 85(A) e 85(B) apresentam projeções de fatias virtuais da amostra em duas direções diferentes. A imagem da figura 85(C) é do topo da amostra, possui a linha adesiva no meio, é possível verificar a presença de bolhas, as duas partes de madeira unidas pelo adesivo.

5.3. Discussões dos resultados das imagens

5.3.1. Região da linha adesiva - microscopia ótica com luz polarizada

Sendo a madeira um material heterogêneo, constituído por células dispostas e organizadas em diferentes orientações, o seu aspecto varia de acordo com a face de corte ou de observação (BURGER et al., 1991).

Estas diferenças de aspecto da madeira são associadas à orientação, sendo os seus elementos orientados paralela ou perpendicularmente a um eixo de simetria. Assim, para observar a região da linha adesiva dos materiais estudados optou-se pelo corte na direção transversal, isto é, perpendicular ao eixo do caule. Dessa maneira, o corte neste plano fornece uma seção transversal ao eixo da árvore, correspondente à seção transversal de um tronco ou peça de madeira.

Devido à estrutura heterogênea da madeira em escala microscópica, a abordagem da análise da linha adesiva entre duas peças de madeira pode fornecer informações relacionadas somente sobre um local específico, que foi escolhido. A partir destas investigações é possível fazer uma estimativa sobre as propriedades do material.

A partir da investigação microscópica realizada procurou-se diferenciar a profundidade de penetração e o tipo de penetração. Foi possível observar regiões de linha adesiva na fase pura, interface, interfase e elementos microscópicos da madeira (vasos, raios, traqueídes, lúmens entre outros).

As figuras 86 e 87 apresentam imagens obtidas a partir de resultados da microscopia ótica com luz polarizada referentes às amostras 1(*Pinus sp*) e 6 (Paricá), respectivamente. Nestas imagens estão indicados os componentes da anatomia

microscópica que podem apresentar região adesiva. Deve-se observar que a figura 86 não apresenta vasos por se tratar de uma conífera.

Figura 86. Imagem obtida por Microscopia Óptica da amostra 1 (*Pinus sp*, conífera) tingida com safranina, ilustrando os principais elementos da madeira.

Fonte: Imagem do autor.

Deve-se ressaltar que as vigas foram preparadas, conforme as normas para montagem de MCL e também seguindo as instruções dos fabricantes dos adesivos. Industrialmente os cortes nos troncos são realizados de maneira que se tenha o mínimo de desperdício do tronco, aproveitando o máximo da madeira. Assim como na figura 86 foram coladas duas faces com diferentes tipos de lenhos (tardio e inicial) enquanto na figura 87 pode-se observar que duas lamelas foram coladas em sentidos diferentes, de um lado os raios estão na vertical e do outro lado na horizontal. Isto é muito comum nas vigas e pode gerar diferentes resultados nas formas de adesão. As figuras 86 e 87 encontram-se na mesma escala 500 µm.

Figura 87. Imagem obtida por microscopia ótica da amostra 6 (Paricá, folhosa) sem tingimento, ilustrando os principais elementos da madeira.

Fonte: Imagem do autor.

Além disso, pode-se identificar a linha adesiva em sua fase pura e alguns elementos que podem compor esta fase, tais como, bolhas e formação de cristais, dependendo do adesivo utilizado como ilustra a figuras 88.

Por meio da microscopia ótica é possível estimar a espessura da linha adesiva na fase pura. Porém, não é possível quantificar o espalhamento adesivo na interfase.

Figura 88. Imagem obtida por Microscopia Ótica da amostra 2 ilustrando a formação de bolhas e cristais na linha de cola sem tingimento.

Fonte: Imagem do autor.

A identificação de regiões de tensão residual, característica de alguns adesivos, podem ser visualizadas na linha adesiva pura com auxílio dos polarizadores do microscópio ótico. Estas regiões estão apresentadas na imagem da figura 89.

Figura 89. Imagem obtida por Microscopia Ótica da amostra 2 ilustrando regiões de tensão residual na fase adesiva pura.

Fonte: Imagem do autor.

5.3.2. Região da linha adesiva - microscopia ótica de fluorescência

A microscopia de fluorescência, quando aplicada ao estudo da região de ligação madeira-adesivo apresentou resultados com baixa resolução e pouco foco nas imagens dificultado as análises. Contudo, ainda foi possível identificar espessura de linha adesiva e a profundidade de penetração adesiva conforme apresentado na imagem da figura 90(A). Na figura 90(B) a imagem apresentou como resultados a possibilidade de identificação de preenchimento de lúmens, e a formação de bolhas na fase pura adesiva.

Figura 90. Imagem obtida por Microscopia de Fluorescência das amostras 2 e 6 ilustrando os elementos que podem ser identificados pela técnica.

Fonte: Imagem do autor.

Na região de vasos pode ser observada uma fluorescência mais intensa com uma coloração amarelada diferente daquela à do adesivo Cascophen que tem uma coloração avermelhada escura conforme a figura 91. Uma possibilidade para essa coloração pode ser a emissão de luz por parte dos componentes do preservante CCA.

Figura 91. Imagem obtida por Microscopia de Fluorescência da amostra 5 destacando a região onde o CCA pode ser visualizado pela técnica.

Fonte: Imagem do autor.

5.3.3 Região da linha adesiva - microscopia de fluorescência confocal

Pode ser observado de forma clara por meio da microscopia de fluorescência confocal a morfologia dos tecidos da madeira e o adesivo. Sob condições operacionais adequadas nos experimentos de microscopia de fluorescência confocal foi possível diferenciar o adesivo e as paredes celulares de madeira com base em cores contrastantes brilhantes. A microscopia confocal de varredura a laser foi mais eficiente para visualizar a distribuição de adesivo nos tecidos de madeira do que a microscopia de fluorescência.

Na figura 92 pode-se observar que as paredes dos traqueídes próximos a linha adesiva foram fraturadas provavelmente durante o aplainamento ou comprimidos com a prensa e a formação da ligação adesiva. Essas fraturas se observam tanto entre as paredes dos traqueídes como entre as paredes de traqueídes e dos raios (figura 92(A)). Isso pode sugerir que durante o processo de colagem, os adesivos moveram-se principalmente no caminho de menor resistência por meio de uma força de compressão externa aplicada pela prensa (QIN et al., 2016). Pode-se também evidenciar claramente o preenchimento nos lúmens dos traqueídes e dos raios. A imagem da figura 92(B) ilustra com detalhe o preenchimento completo do lúmen, incompleto e vazio que pode ser avaliado com clareza pela microscopia de fluorescência confocal.

Figura 92. Imagem obtida por microscopia de fluorescência confocal das amostras 1e 2. (A) amostra 1, detalhe das paredes de traqueídes e raios fraturados, (B) amostra 2, detalhe do preenchimento incompleto dos lúmens

Fonte: Imagem do autor.

A técnica permite não apenas a observação de lúmens expostos à superfície colada, mas também observar claramente os lúmens adjacentes, preenchimento de raios e vasos no caso das folhosas. Essa evidencia de preenchimento indica que os adesivos estudados podem passar através das paredes celulares de lúmens expostos para os lúmens adjacentes pelas pontoações. Kamke e Lee, em 2007, afirmaram que as pontoações eram o único caminho de entrada para o adesivo fluir para os lúmens. O fluxo horizontal pode acontecer através das pontoações, que estão no sentido radial dos traqueídes. E o fluxo vertical pode ocorrer de um traqueíde para outro através das pontoações nas terminações dos traqueídes ou através dos pontoações dos traqueídes para as células dos raios (QIN, 2016).

A imagem apresentada figura 93 apresenta o adesivo na sua fase pura na região central da imagem, além de ilustrar o preenchimento dos lúmens e dos raios.

Figura 93. Imagem obtida por microscopia de fluorescência confocal da amostra 1 ilustrando fase 20pura do adesivo, interface e interfase.

Fonte: Imagem do autor.

Além da possibilidade de distinguir a morfologia da madeira, também foi possível visualizar o preenchimento de raios, traqueídes e vasos. É possível identificar elementos da fase adesiva que são as bolhas de ar e os cristais da fase adesiva pura como ilustrado na figura 94.

Figura 94. Imagem obtida por microscopia de fluorescência confocal da amostra 2 ilustrando os elementos encontrados na fase adesiva pura.

Fonte: Imagem do autor.

De maneira análoga ao observado na microscopia de fluorescência a microscopia confocal também apresentou uma intensa emissão amarelada nas regiões próximas aos vasos possivelmente indicando a presença do preservante CCA, conforme ilustrado na imagem da figura 95.

Figura 95. Imagens obtidas por microscopia de fluorescência confocal da amostra 5. (A) regiões contendo CCA, (B) ampliação com detalhe do CCA na região de interfase.

Fonte: Imagem do autor.

5.3.4 Região da linha adesiva - microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As técnicas de microscopia eletrônica permitem elevados níveis de magnificação e uma maior profundidade de campo do que as de microscopia ótica. Essa grande profundidade de campo é requerida para a visualização de superfícies e linha de adesão. Assim, realizaram-se os ensaios de MEV para a caracterização das amostras selecionadas para o presente estudo.

Com a precisão e alta resolução da microscopia eletrônica de varredura é possível observar detalhes, mesmo em madeiras de alta densidade como o *Lyptus*[®]. Neste caso, foi possível avaliar que o preenchimento se deu de maneira mais profunda nos raios do que nos lúmens, pode-se também observar que houve o preenchimento de vasos, no caso da amostra 3. As imagens apresentam a formação de bolhas, confirmando o que foi observado nas imagens de microscopia ótica, característica típica dos adesivos de poliuretanos que foram utilizados nesse trabalho, e a formação de cristais (formado apenas no adesivo Jowatpur 686.60) conforme os detalhes da imagem apresentada na figura 96 abaixo.

Figura 96. Análise em microscópio eletrônico de varredura da amostra 3.

Fonte: Imagem do autor.

5.3.5. Região da linha adesiva - micro tomografia de raios X. (micro CT)

A técnica de micro CT, quando utilizada na observação de materiais orgânicos requer o uso de contrastes, pois, as densidades dos materiais são muito próximas, como ocorreu no caso das amostras (adesivo e madeira). Neste estudo procurou-se explorar as técnicas de microscopia para analisar vigas de MLC preparadas conforme instruções do fabricante do adesivo. Assim, o objetivo era tentar explorar a micro CT sem adição do contraste, pois, se adicionado, poderia interferir no processo de cura dos adesivos. Pode-se observar pelos resultados que, quando as amostras de madeira apresentavam densidades de médias para baixas, a técnica se mostrou bastante útil para se avaliar a quantificação do espalhamento do adesivo na interfase em 3 dimensões. Isto está ilustrado na figura 97(A) referente ao resultado de micro CT da amostra 4, a qual apresenta imagem do adesivo sozinho, na fase pura e seu espalhamento na interfase, assim como 97(B) para a amostra 6.

Na amostra 4 pode-se observar que houve o preenchimento de praticamente todos os vasos e pouco preenchimento de lúmens no traqueídes. Na amostra 6 ocorreu preenchimento de lúmens nos traqueídes, vasos e raios conforme também observado nas imagens de microscopia confocal.

Figura 97. Imagens referentes ao resultado de micro CT, mostrado adesivo em sua fase pura e espalhamento na interface. (A) Amostra 4. (B) Amostra 6

Fonte: Imagem do autor.

A análise por micro CT também apresentou detalhes de preenchimento dos vasos que podem ser observados nos cortes virtuais realizados a partir das amostras lidas pelo equipamento. Deve-se destacar que a espessura da linha adesiva é da mesma ordem do diâmetro do preenchimento dos vasos. Como há vários vasos preenchidos nas amostras de folhosas pode-se inferir que é uma quantidade relevante de adesivo que está presente nestas regiões. Nestes casos o volume concentrado de adesivo é muito maior nos vasos do que nos lúmens dos traqueídes. A figura 98 apresenta a imagem de um corte virtual 3D da amostra 6 realizada pelo micro CT destacando um vaso preenchido e a linha adesiva. Os vasos por serem elementos com maior dimensão que os traqueídes e possuírem uma quantidade maior de pontuações possui uma maior facilidade de ser preenchido pelo adesivo.

Figura 98. Imagem de um corte virtual 3D da amostra 6 realizada pelo micro CT, detalhe de preenchimento.

Fonte: Imagem do autor.

No caso da madeira de Lyptus[®], que apresenta densidade de média para alta, isto é, possui densidade semelhante à do adesivo curado Jowapur 686.60 com o qual foi colada a viga de onde foi retirada a amostra 3, desse modo não foi possível obter os resultados de micro tomografia de raios X.

O contraste de raios X, ou a capacidade de distinguir um material de outro em tomografia, depende da sua densidade relativa e/ou diferenças nas suas composições atômicas. Isso ocorre, porque as imagens de raios X são, na verdade, mapas de valores de intensidade em unidades Hounsfield (HU), mais comumente referidos como números CT, após o feixe ter atravessado o objeto (KETCHAM E CARLSON 2001). Materiais orgânicos, tais como polímeros, são menos atenuantes têm valores menores de CT, como ar com valor de -1000 e água com valor 0, enquanto materiais mais densos têm valores mais altos de CT (KETCHAM E CARLSON 2001).

Devido a essa dificuldade do micro CT diferenciar a madeira e o adesivo nos casos de madeiras com maior densidade como a Teca e o Lyptus[®] tentou-se inicialmente adicionar o contraste no corpo de prova tirado da viga de MLC de *Pinus sp* (amostra 1) por imersão do corpo de prova em uma solução de ácido fosfotúngstico, sob agitação durante 48 horas, na tentativa de se dispersar o contraste na fase madeira, para diferenciar do adesivo. Porém, o contraste não penetrou na madeira tendo ficado acumulado nas bordas, conforme apresentado pela imagem da figura 99.

Figura 99. Análise em Micro CT. Madeira de *Pinus sp* (amostra 1) colada com adesivo Jowapur 686.60, mergulhada em contraste de ácido fosfotúngstico e agitada por 48 horas.

Fonte: Imagem do autor.

Devido às tentativas anteriores não estarem apontado o resultado esperado que era diferenciar a densidade dos dois materiais a partir da amostra da viga de MLC, a alternativa foi confeccionar um corpo de prova misturando-se o contraste com o adesivo. Este corpo de prova foi preparado posteriormente com a dimensão de 10 cm³. Foram então preparadas várias concentrações do contraste junto ao adesivo, colados e prensados nas mesmas condições, de pressão e temperatura, às das vigas, conforme indicado pelo fabricante do adesivo. Uma vez definida a melhor concentração de contraste, obteve-se a imagem gerada pelo micro CT conforme apresenta a figura 100.

A figura 100 (A) apresenta a representação gráfica virtual em 3D da amostra com a madeira e o adesivo. O resultado da análise por micro CT mostrou que o adesivo Jowapur 686.60 penetrou muito pouco na interfase, segundo o gráfico apresentado na figura 100(B) e como já comentado em outras amostras, a depressão que aparece no pico do adesivo se deve a formação de bolhas na região da fase pura do adesivo.

Figura 100. Amostra de Lyptus® com contraste. Madeira de Lyptus® colada com adesivo Jowapur 686.60 misturado com contraste ácido fosfotúngstico. (A) Representação gráfica em 3D do corpo de prova. (B) Gráfico.

Fonte: Imagem do autor.

Nas perspectivas representadas na figura 101(A) e 101(B) pode-se confirmar o resultado apresentado no gráfico, figura 100(B), que houve pouco espalhamento do adesivo para ambas lamelas de madeira. Somente alguns vasos foram parcialmente preenchidos.

Figura 101. Amostra de Lyptus® com contraste. Madeira de Lyptus® colada com adesivo Jowapur 686.60 misturado com contraste ácido fosfotúngstico. (A) perspectiva 3D virtual da fase pura adesiva e seu espalhamento na madeira, (B) vista de topo da fase pura adesiva e seu espalhamento na madeira.

Fonte: Imagem do autor.

5.4. Elementos encontrados na linha adesiva na fase pura: bolhas, tensões residuais e cristais

Os estudos relativos à microscopia ótica evidenciaram que o adesivo Jowapur 686.60 independentemente do tipo de tratamento e da madeira utilizada na colagem, resultou numa linha de adesivo contendo bolhas, cristais e tensão residual. O adesivo Purbond apresentou na linha adesiva da fase pura somente as bolhas, independentemente da madeira utilizada. Os adesivos MUF e Cascophen não apresentaram evidências da presença de bolhas, tensão residual ou cristais.

Assim, cristais foram encontrados somente no adesivo Jowapur 686.60. Sendo um adesivo poliuretano moncomponente reforçado com fibras, conforme informação do fabricante, porém não é informado o tipo fibra utilizada. A composição destas fibras pode conter algum tipo de componente que promovem a formação dos cristais.

Além da formação dos cristais, observou-se regiões com tensão residual na fase pura adesiva do Jowapur 686.60. As tensões residuais ocorrem em compósitos com matriz

polimérica como consequência de diferenças na expansão térmica entre o reforço e a matriz. Mudanças de volume devido as mudanças químicas e de fases também podem contribuir para a acumulação de tensões residuais. A formação de tensões residuais pode ser prejudicial a linha adesiva pura que é composta por uma matriz polimérica (ANDERSSON et al., 2000).

As bolhas de ar foram encontradas na fase pura adesiva dos dois adesivos poliuretanos utilizados Jowapur 686.60 e Purbond.

A formação de bolhas nos adesivos derivados de poliuretanos ocorre devido à reação química característica desse polímero na presença de umidade, que gera CO_2 . Dentre as reações de formação de poliuretanos, a reação de expansão de isocianato com água (figura 102), resulta na formação de uréia e gás carbônico, cuja difusão gera bolhas promove a expansão em forma de espuma. Trata-se de uma reação exotérmica, que desprende cerca de 47 kcal/mol de água.

Figura 102. Reação da equação geral entre o isocianato e água.

Fonte: Imagem do autor.

Na reação do isocianato com a água, mostrada na figura 103, inicialmente forma-se ácido carbâmico, o qual se decompõe em gás carbônico e na amina correspondente, que reage imediatamente com outra molécula de diisocianato formando uréia (VILAR, 2002)

Figura 103. Etapas da reação entre o isocianato e a água, originando uréia e gás carbônico.

Fonte: Imagem do autor.

5.5. Avaliação das espessuras nas linhas adesivas na fase pura adesiva e cálculo de EP e AP

5.5.1. Espessuras nas linhas adesivas

A figura 104 apresenta o gráfico estatístico *box plot* (ou diagrama de caixa) da distribuição da espessura das linhas adesivas nas fases puras das amostras analisadas. As espessuras podem variar bastante dependendo da combinação madeira adesivo, e também com a mesma combinação, este resultado pode ocorrer devido a inúmeros fatores que decorrem da quantidade do adesivo que não penetra na interfase e podem ocorrer devido ao tipo de madeira, rugosidade da superfície, tamanho dos poros, orientação do crescimento dos anéis, molhabilidade, propriedades do adesivo e condições de cura do adesivo aumentando assim a espessura.

O gráfico apresentado na figura 104 é um levantamento estatístico da distribuição da espessura da linha adesiva na sua fase pura medido em 7 posições ao longo da linha adesiva em cada amostra, as medidas foram obtidas pelas imagens resultantes das leituras do MEV.

Figura 104. Gráfico estatístico mostrando a distribuição da linha adesiva (n = 7 posições nas micrografias), nas diferentes amostras de madeira, com e sem tratamento químico e coladas com diferentes adesivos. Madeiras: **Pa** = paricá, **Pi** = pinus, **Ly** = lyptus®; Adesivos: **muf** = melamina-ureia-formaldeído, **pur** = purbond, **jow** = jowapur 686.60; Tratamento: **t** = tratado por CCA; **nt** = não tratado.

Fonte: Imagem do autor.

Desta figura 104 é possível distinguir dois grupos distintos em relação à similaridade das espessuras da linha adesiva da fase adesivo pura. O primeiro refere-se as amostras 1, 3, 4 e 7 e o segundo as amostras 6 e 2. Entretanto, quando se aplica o teste *t-Student* (HARRIS, 1996) pareando as mostras 2 a 2 nota-se que as amostras 1 e 3 não apresentam espessuras comparáveis, com intervalo de confiança de 95%, para um universo de 7 determinações ($t_{\text{calc}} = 8,689$; $t_{\text{crítico}} = 2,447$). É possível comparar numericamente sob os mesmos critérios as amostras 3 e 4 ($t_{\text{calc}} = 0,952$; $t_{\text{crítico}} = 2,447$) e 4 e 7 ($t_{\text{calc}} = 0$; $t_{\text{crítico}} = 2,447$). Já no segundo grupo as amostras 2 e 6 apresentaram semelhança estatística ($t_{\text{calc}} = 2,043$; $t_{\text{crítico}} = 2,447$). A seguir foram analisados e discutidos os resultados das espessuras de linha adesiva da fase adesiva pura. Estes dados são importantes porque estão relacionados diretamente com o fenômeno de penetração.

A figura 105 mostra duas amostra de madeira de *Pinus sp* ambas coladas com adesivo Jowat 686.60, porém a figura 105(A) referente à amostra 1 é a amostra do gráfico com a menor espessura de linha adesiva, enquanto a figura 105(B) é a imagem da amostra 2 que possui a maior espessura de linha adesiva na fase pura, nas duas situações estas foram as amostras com maior regularidade ao longo das espessuras medidas. Isto se deve ao fato

de que os traqueídes da amostra 2 são mistos, iniciais e tardios, e possuem um diâmetro maior do que na amostra 2. A amostra 2 está colada com duas lamelas de madeira muito parecidas, na amostra 1 os traqueídes tardios são menos lignificados. Então mesmo tendo diâmetro menor em tamanho ainda assim permite boa penetração. Conforme visto anteriormente pelas imagens resultantes da microscopia confocal (figura 40 e figura 52) que confirmaram a maior penetração na interfase na amostra 1. Então, a amostra 1 permitiu maior penetração adesiva na sua interfase, resultando em uma linha adesiva de menor espessura na sua fase adesiva pura com relação à amostra 2, onde houve menor espalhamento adesivo na interfase resultando em uma linha mais espessa do adesivo na sua fase pura. Mesmo sendo uma madeira de mesma espécie, neste caso *Pinus sp*, a madeira por ser um material heterogêneo ela pode apresentar diversas variações quando analisamos madeira provenientes de diferentes troncos de árvores.

Figura 105. Espessura de linha adesiva na fase pura e dimensão dos lúmens e traqueídes. Ambas amostras de *Pinus* coladas com Jowatpur 686.60, microscopia ótica escala 200 μm . (A) Amostra 1
(B) Amostra 2

Fonte: Imagem do autor.

Comparando-se a espessura das linhas adesivas das amostras 4 e 6 que se referem à combinação da madeira de Paricá com o adesivo MUF e Paricá com o adesivo Purbond, observa-se que a linha adesiva na fase pura de MUF apresentou uma linha adesiva de menor espessura quando comparada ao Purbond. Em ambas amostras se observa pouco preenchimento de lúmens de traqueídes. Em relação aos traqueídes das amostras 4 e 6, pode-se observar, pelas imagens de microscopia ótica de luz polarizada que os traqueídes na interfase estão comprimidos nessas amostras.

Uma explicação para isso pode ser relacionada com a pressão aplicada pela prensa, que pode ter danificado as lamelas do Paricá (FERDOSIAN et al., 2017). Mesmo seguindo as instruções dos fabricantes dos adesivos para pressão e tempo de prensagem para cura do adesivo a pressão utilizada parece ter sido elevada para esta madeira. Outro ponto a se destacar refere-se à heterogeneidade das lamelas das amostras. Assim, na amostra 4 uma das lamelas possui uma interfase contendo traqueídes de raios maiores do que o da outra lamela, conforme pode ser visto na figura 106(A) e há uma maior penetração na lamela com traqueídes de menor diâmetro. Na amostra 6, figura 106 (B) as lamelas foram coladas em sentidos diferentes, mas ambas lamelas apresentam interfase com traqueídes na mesma ordem de diâmetros.

Um outro fator que deve ser levado em consideração ao se analisar a espessura da linha adesiva da fase pura do adesivo é que o MUF é um adesivo de massa molar baixa e, portanto, com uma mobilidade maior quando comparado ao Purbond que apresenta massa molar alta (FERDOSIAN et al., 2017). Portanto, é esperado que a linha adesiva da fase pura do adesivo do Purbond seja mais espessa quando comparada ao MUF.

Figura 106. Imagens resultantes da microscopia ótica utilizadas para análise comparativa. (A) amostra 4 Paricá colado com MUF. (B) Paricá colado com Purbond.

Fonte: Imagem do autor.

As amostras 6 (Paricá-Purbond) e amostra 7 (Teca-Purbond) são referentes a duas folhosas com densidades diferentes. Em relação às suas linhas adesivas de fase adesiva pura observou-se que em ambas há uma variação nas espessuras ao longo da fase adesiva pura de adesivo. As figura 107 (A) e 107(B) apresentam as imagens de MEV para as duas amostras com detalhe para a variação nas espessuras.

Figura 107. Análise na variação de espessuras na linha adesiva, utilizando MEV. (A) Amostra 6, madeira de Paricá colado com Purbond. (B) Amostra 7, madeira Teca colada com Purbond.

Fonte: Imagem do autor.

As amostras 7 (Teca-Purbond) e a amostra 3 (Lyptus[®]-Jowapur 686.60) referem-se a duas madeiras folhosas de densidade alta e com adesivo a base de poliuretano. As ordens das espessuras das linhas adesivas foram da mesma ordem como seria esperado.

5.5.2. Determinação de EP e AP

A microscopia ótica confocal dentre as microscopias utilizadas no presente trabalho foi a que se mostrou mais adequada para o cálculo da penetração adesiva na madeira de modo a ser avaliada quantitativamente, medindo-se a profundidade efetiva de penetração (EP) e a profundidade média de penetração (AP) em uma área da amostra (SERNEK et al., 1999). EP é a área total de adesivo detectada na região de interface dividida pela largura da linha de adesão, que pode ser calculada usando a equação 7. AP é a profundidade média de penetração para vários tecidos de coluna dentro do comprimento de medição total, que pode ser calculado usando equação 6.

Os parâmetros de medição nas equações 6 e 7 estão ilustrados na figura 108. Esses três parâmetros são geralmente medidos com *software* de processamento e análise de imagens (Johnson e Kamke, 1992). Os três parâmetros X_0 e y_i e A_i foram medidos usando o software ImageJ, que fornece uma maneira eficiente e simples de medir esses parâmetros e encontra-se disponível para *download online*.

Os resultados de EP e AP são importantes para os estudos de penetração do adesivo com relação a qualidade da adesão e o espalhamento do adesivo. Estes cálculos devem ser realizados em mais de uma amostra da mesma combinação de madeira e adesivo e também

em combinações diferentes correlacionando os resultados em análises estatísticas para avaliar o desempenho das linhas adesivas e determinar as melhores combinações madeira-adesivo.

Figura 108. Imagens resultantes de microscopia confocal da amostra 1. Madeira de *Pinus sp* colada com Jowat 686.60. (A) Exemplo cálculo de área da penetração efetiva (EP). (B) Exemplo de cálculo da profundidade média de penetração (AP)

Fonte: Imagem do autor.

Como exemplo, da metodologia de cálculo que vem sendo utilizada para a determinação de EP e AP foi utilizada uma imagem de fluorescência confocal da amostra 1 para determinação dos parâmetros. Para esse exemplo, os valores de EP e AP foram 57,41 µm e 281 µm.

6. Considerações finais e proposta de norma

Neste estudo foi obtido como um dos resultados, que nem todas as amostras apresentaram resultados uniformes nas linhas adesivas da fase pura do adesivo, isto é, nem todas possuem a mesma espessura ao longo do comprimento da amostra. Para as amostras que apresentaram estes resultados não uniformes a qualidade da resistência mecânica pode ser prejudicada. Resultados obtidos por Tsomius, 1991, mostraram que uma linha adesiva pouco espessa e uniforme melhora a resistência mecânica do MLC (TSOMIUS, 1991).

Observou-se por meio de diferentes microscopias aplicadas neste estudo, que os adesivos penetraram na região de interfase. Sendo assim, pode-se dizer que a superfície da madeira das amostras estudadas mostraram condições adequadas para a ligação e que a quantidade de adesivo utilizada foi suficiente. Pois, segundo Chandler, 2005, a penetração do adesivo na madeira só pode ocorrer se as condições de molhabilidade forem favoráveis e para haver um vínculo do adesivo e a madeira é necessária uma quantidade de adesivo suficiente para penetrar na estrutura da mesma e estabelecer a ligação entre eles (CHANDLER et. al., 2005).

Como mencionado durante a descrição das imagens obtidas como resultados, ocorreu a penetração do adesivo nos elementos de vasos, no lúmen dos traqueídes, e ao longo dos raios. A penetração do adesivo nos componentes anatômicos da madeira tem sido reportada por diferentes autores nos trabalhos de TSOMIUS, 1991; PARIS; 2014.

Uma vez que os vasos são células com perfurações e estas células comunicam-se entre si através dessas perfurações, a dimensão dos elementos de vaso quando comparada às fibras é muito maior. Essas características podem ser a razão da entrada do adesivo nesta estrutura e dessa maneira ancorar o adesivo ao vaso. Como os vasos se dispõem um sobre o outro em séries longitudinais longos tubos, de comprimento variado, o adesivo pôde fluir de um vaso para outro (ALBINO, 2009). Isto explica o preenchimento dos vasos pelos resultados obtidos pelas imagens mesmo estando distante da linha adesiva na fase pura.

Uma das funcionalidades dos raios é o transporte, e esta função é relativa às células parenquimáticas que possuem parede celular com células de transferência que são modificadas para permitir o transporte, que em geral são de distância curta. Portanto, a penetração do adesivo nas células de raio que foram observadas nos resultados deste trabalho ocorreram possivelmente através das células de transferência.

Além da visualização das células preenchidas próximas à linha adesiva pura, também foi possível visualizar o preenchimento das cavidades celulares adjacentes a ela, intensificando assim a profundidade da ligação entre o adesivo e madeira.

Este estudo também mostrou que as análises por microscopia devem ser complementares aos estudos de macroescala, que são realizados para controle de qualidade de elementos de MLC, é importante correlacionar os resultados de MOE, MOR, cisalhamento na linha de cola, delaminação e fluência com as imagens obtidas por microscopia. Uma vez que todos os resultados da macroescala são consequências dos resultados da microescala.

A formação de bolhas na fase pura adesiva, por exemplo, que foram encontradas nos resultados de microscopia das amostras coladas podem ser correlacionadas com os resultados obtidos com as amostras coladas com o adesivo a base de poliuretanos, que aumentam o cisalhamento e a delaminação na linha adesiva.

Esta correlação entre análise microscópica com a macroescala pode ser exemplificada com os resultados obtidos da amostra 2 de madeira de *Pinus sp* colada com adesivo Jowat 686.60. Os resultados de micro CT desta amostra apresentaram no gráfico de espalhamento de adesivo, uma depressão no pico da curva da fase pura adesiva, e no resultado de delaminação na linha adesiva, obteve-se o resultado de 20%, assim pode-se compreender que a grande quantidade de bolhas de ar, contribui para descolar o adesivo na região de coesão. Outro corpo de prova desta mesma viga, referente às amostras 2, cisalhou 30% na madeira e 70% na linha adesiva, o que novamente confirma os resultados do gráfico de micro CT, que informou a grande quantidade de bolhas de ar. Além disso, a presença de tensões residuais observadas por microscopia ótica de luz polarizada neste adesivo podem também ter contribuído para o resultado obtido pelo cisalhamento e delaminação nesta amostra.

Este estudo mostrou que penetração do adesivo na madeira pode ser avaliada por diferentes tipos de microscopias, mas para se obter informações acerca dos elos de ligação adesiva (modelo de Marra, figura 16) é necessário a combinação de dois ou mais tipos de microscopia. A tabela 4 apresenta uma comparação entre as visualizações, vantagens e desvantagens que cada técnica pode proporcionar.

Tabela 4. Quadro geral comparativo das técnicas microscópicas utilizadas para caracterizar região adesiva em MLC

Tipos de Microscopia	Visualização	Vantagens	Desvantagens
Ótica de luz polarizada	Linha adesiva fase pura na região adesivo. Anatomia da madeira	Identificação de bolhas, cristais e tensão residual	Penetração não é visualizada.
Fluorescência	Linha adesiva fase pura na região adesivo Profundidade de penetração grosseira.	Análise rápida Contraste de cores é bom. Identificação de bolhas	Pouco foco Baixa resolução Uso de sonda fluorescente
Fluorescência confocal	Linha adesiva fase pura na região adesivo Profundidade de penetração grosseira. Penetração celular. Determina EP e AP	Alta resolução. Contraste de cores é excelente Identificação de bolhas e cristais	Geração de sombras nas regiões de superfície irregular da amostra. Uso de sonda fluorescente
MEV	Preenchimento de lúmens Determinação da espessura da linha de cola do adesivo puro.	Alta resolução Identificação de bolhas e cristais	Tons em escala de cinza geram dúvidas na diferenciação de adesivo e madeira
Micro CT	Penetração grosseira e celular em 3D	Não destrutiva Alta resolução Identificação de bolhas	Necessita de contraste no adesivo para madeiras de alta densidade

Na confecção de MLC além de se levar em consideração os resultados dos testes já realizados pelos fabricantes de adesivo e de MLC na macroescala (MOE, MOR, delaminação, cisalhamento na linha adesiva entre outros) é de fundamental importância que também sejam realizados os ensaios de microescala para avaliação completa da qualidade da ligação adesiva da MLC.

Este trabalho indicou que as análises microscópicas devem passar a fazer parte da continuação das normas para avaliação da qualidade dos adesivos e da MLC. Os ensaios em microescala para estes estudos irão depender do tipo de avaliação desejada e objetivo a ser alcançado e dependem de pelo menos dois tipos de microscopia para que se alcance um resultado conclusivo.

Para o interesse industrial tanto para os fabricantes de adesivo quanto para os fabricantes de MLC é de fundamental importância que se analise a região da fase pura adesiva identificando possíveis falhas nesta região e a determinação da penetração efetiva.

Para se obter o mínimo de informações necessárias é importante que seja realizado um experimento utilizando a microscopia ótica de luz polarizada e um de fluorescência ou fluorescência confocal com custos acessíveis que seriam úteis para os fabricantes de MLC confirmar se os parâmetros de colagem estão dentro do esperado. No caso dos fabricantes de adesivos que estudam o desenvolvimento de novas formulações seria importante fazer um levantamento mais detalhado incluindo a técnica de micro CT para avaliar o desempenho de espalhamento do adesivo e a sua linha adesiva.

Os resultados obtidos por esses estudos indicaram que devido a grande variabilidade existentes na região adesiva o ideal seria obter uma amostragem de 6 vigas de MLC coladas com a mesma madeira e o mesmo adesivo sob as mesmas condições de montagem e descartando-se as extremidades das duas pontas deve-se retirar pelo menos 3 amostras de cada linha adesiva com dimensões de 1cm^3 para cada viga em diferentes pontos distribuídos ao longo do comprimento da viga.

A partir dos resultados obtidos deve-se fazer a análise da linha adesiva na fase pura, a análise da penetração efetiva na interfase e uma análise estatística comparativa.

A figura 109 ilustra a posição e os cortes a serem retirados das vigas de MLC como sugestão para ser utilizado como padrão de ensaio para análises microscópicas da região adesiva a ser utilizada na proposta de norma.

Fonte: Imagem do autor.

7. Conclusões

As linhas adesivas produzidas pelas ligações entre os adesivos e as madeiras selecionadas foram visualizadas por cinco técnicas de microscopia podendo-se distinguir todas as fases da região adesiva: fase adesivo puro, interface, interfase, fase madeira.

Foi possível avaliar também a penetração grosseira, penetração celular, elementos da fase pura adesiva, elementos anatômicos da madeira, presença de preservante em determinadas amostras, determinação da espessura da linha adesiva e cálculo da penetração efetiva.

O uso das técnicas microscópicas mostrou serem sempre complementares fornecendo diferentes informações típicas que são obtidas com o uso de cada uma dessas técnicas. As técnicas apresentaram vantagens e desvantagens umas em relação às outras. Devendo-se saber qual os resultados que se desejam obter antes da escolha da técnica que será utilizada.

O tingimento das amostras facilitou a visualização das imagens na microscopia ótica e foi bastante útil na análise de tensão residual, formação de cristais e bolhas no adesivo, porém a técnica não permitiu a determinação de penetração de adesivo na interfase.

A microscopia de fluorescência permitiu visualização de todas as fases da linha adesiva e a profundidade da penetração grosseira a análise também permitiu a identificação de bolhas. Por outro lado, os resultados têm pouco foco, baixa resolução e necessitam o uso de sonda fluorescente.

A fluorescência confocal também permitiu identificação de todas as fases da região adesiva, profundidade de penetração grosseira, penetração celular determinação do EP e AP. Apresentou nos resultados alta resolução boa focalização, excelente contraste de cores, porém gerou sombras nas regiões de irregularidade da superfície da amostra.

A microscopia eletrônica de varredura foi muito útil e precisa para determinação da espessura da linha adesiva na fase pura. Também possibilitou a visualização do preenchimento de alguns lúmens, mas a escala de tons de cinza podem gerar dúvidas na diferenciação do adesivo e madeira.

A grande vantagem da micro CT é a determinação da penetração em 3 dimensões e seu grande destaque por ser uma técnica não destrutiva além de apresentar alta resolução nos resultados, porém necessita de contraste adicionado ao adesivo para ensaio em madeiras de alta densidade.

A partir desse estudo identificou-se a necessidade do uso das técnicas microscópicas como complemento dos estudos de ligações adesivas em MLC e conclui-se o presente trabalho indicando que as técnicas microscópicas passem a fazer parte das normas para testes de qualidade em MLC.

8. Referências Bibliográficas

AHMAD, Z.; ANSELL, M.P.; SMEDLEY, D. (2010) Epoxy adhesives modified with nano- and micro-particles for in-situ timber bonding: effect of microstructure on bond integrity. **Int. J. Mech. Mat. Eng**, V. 5, p. 59-67.

ALBINO, V.C.S. (2009) **Estudo do comportamento da colagem da madeira de *EucaLyptus grandis* W. Hill ex Maiden com adesivo termoendurecedor Resorcinolformaldeído** Dissertação (Mestrado), Lavras/MG, 2009.

ANDERSSON, B.; SJOË GREN, A.; BERGLUND, L. (2000) Micro- and meso-level residual stresses in glass-fiber/vinyl-ester composites. **Compos. Sci. Technol.** V.60, p. 2011-2028.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (1997). NBR 7190/97:Projeto de estruturas de madeira.

AZAMBUJA M.A. (2006) **Estudo experimental de adesivo para fabricação de madeira laminada colada: avaliação da resistência de emendas dentadas, da durabilidade e de vigas.** Tese (doutorado) - EESC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006

BANHART, J. 2008a: Introduction. In: Banhart, J., editor, **Advanced Tomographic Methods in Materials Research and Engineering**, Oxford, New York: Oxford University Press, 3-18.

BANHART, J. 2008b: Radiation sources and interaction of radiation with matter. In: Banhart, J., editor, **Advanced Tomographic Methods in Materials Research and Engineering**, Oxford, New York: Oxford University Press, 107-140.

BASSET, K.H. (1960). Effect of certain variables on strength of glued end joints. **Forest Products Journal**, v.10, p.579-585.

BLOMQUIST, R.F.; A.W. CHRISTIANSEN; R.H. GILLESPIE; MYERS, G.E. (1981). **Adhesive bonding of wood and other structural materials. Volume III**, Clark C. Heritage Memorial Series on Wood, Madison, Wis. P. 12 –110.

BOLTON, A.J.; DINWOODIE, J.M.; DAVIES, D.A.(1988) The validity of the use of SEM/EDAX as a tool for the detection of UF resin penetration into wood cell walls in particleboard. **Wood Sci. Technol.**, V. 42, p.133-148.

BOTELHO Jr., J.A. (2006) **Avaliação não destrutiva da capacidade resistente de estruturas de madeira de edifícios antigos** Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2006. p. 14

BOTOSSO, P.C. (2009) **Identificação Macroscópica de Madeiras: Guia Prático e Noções Básicas para o seu reconhecimento.** Colombo, PR: Embrapa Florestas.

BRADY, D.E.; KAMKE F.A. (1988) Effects of hot-pressing parameters on resin penetration_ **Forest Products Jornal** V. 38, p. 63-68.

BURGER, L.M.; RICHTER, H.G. **Anatomia da madeira.** São Paulo: Nobel, 1991. 154 p.

CALIL, C.J.; ROCCO, F.A.; DIAS, A.A. (2003) **Dimensionamento de elementos estruturais de madeira.** São Carlos: Editora Manole.

- CALIL NETO C. (2011). **Madeira laminada colada (MLC): controle de qualidade em combinações espécie adesivo-tratamento preservativo**. 123p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- CARLIN, N.; SZANTO E.M.; SEALE, W.A.; JORGE, F.O.; SOUZA, F.A.; BECHTOLD, I.H.; GASQUES L.R. (2005) Birrefringência em placas de onda e atividade óptica de uma solução de açúcar. **Rev. Bras. Ens. Fis.** V. 27, p. 349 – 355.
- CARVALHO, A. (1996) **Madeiras Portuguesas – Vol. I**. Instituto Florestal, Lisboa.
- CAVALHEIRO, R.S. (2014) **Madeira Laminada Colada de *Schizolobium amazonicum* Herb. (Paricá): Combinação Adesivo/tratamento preservante**. 103p. Dissertação (Mestrado) EESC/USP, São Carlos, 2014.
- CAO, Y. **Characterization of PF/PVA hybrid adhesive-wood interaction and its effect on wood strand composites performance** (2010) Thesis (Master of Science in Civil Engineering) submitted to Washington State University, 2010.
- CHAHUD, E.; LAHR, F.A.R.; PERES, R.R.R. (2009). O Uso de Espécies Nativas Comercializadas em Belo Horizonte na Composição de Madeira Laminada Colada. **Construindo**, V. 1, p. 46-49.
- CHANDLER, J. G.; BRANDON, R. L.; FRIHART, C. R. (2005) Examination of adhesive penetration in modified wood using fluorescence microscopy. Bethesda, Md.: Adhesive and Sealant Council,. 10 p. ASC Spring Convention and Exposition.
- CHANDLER, J.G.; FRIHART, C.R. (2005) Assessment of Increased Wet Wood Bonding for Epoxy-Bonded Samples Using a Melamine-Urea-Formaldehyde Priming Agent. **Wood adhesives**. V. 2-4 p. 99-106.
- CHANS, M.D.O; CIMADEVILA J.E.; GUTIÉRREZ E.M.; RODRÍGUEZ J.A.V. (2010). Influence of timber density on the axial strength of joints made with glued-in steel rods: An experimental approach. **Int. J. Adhes. Adhes.** V. 30 p. 380–385.
- CHRISTOPHER, L.P.; YAO, B.; JI, Y. (2014) Lignin biodegradation with laccase-mediator systems **Front. Energy Res.**, V. 2, p. 2.
- CYR, P.; RIEDL, B.; WANG, X.-M.(2008). Investigation of Urea-Melamine-Formaldehyde (UMF) resin penetration in Medium-Density Fiberboard (MDF) by High Resolution Confocal Laser Scanning Microscopy. **Holz Roh Werkst.**, V. 66, p. 129-134.
- CUDE, K.; BURKE, K. Introduction to fluorescence microscopy. Disponível em: <https://www.canyons.edu/Faculty/burke/Documents/221/FluorescentMicroscopy221.pdf> (Acesso em 10 de maio de 2018).
- CUSTÓDIO, J.; BROUGHTONB, J.; CRUZ, H. (2009). A review of factors influencing the durability of structural bonded timber joints. **Int. J. Adhes. Adhes.** V. 29, p. 173– 185.
- CUTLER, D.F.; BOTHA, T.; STEVENSON, D.W. (2011) **Anatomia Vegetal**. Artmed 304p.
- DAVIS, G. (1997). The performance of adhesive systems for structural timbers. **Int. J. Adhesion and Adhesives**, V.17, p. 247 255.
- DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. (2007) **Microscopia Eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras**, 60p., Porto Alegre, Edipucrs.

DIAS, F.M. (2005). **Aplicação de Resina Poliuretana à Base de Mamona na Fabricação de Painéis de Madeira Compensada**. 178p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

EATON, R.A.; HALE, M.D.C. (1993). **Wood: decay, pests and protection**. London: Champman & Hall.

EBNESAJJAD, C. F. Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding. In: **Theories of Adhesion**, Norwich:William Andrew Inc, 2006, cap. 5, p. 77-91.

EVANS, P.D.; BEUTEL, P.J.; DONNELLY, C.; CUNNINGHAM, R.B. (2000). Surface Checking of CCA-treated Radiata Pine Decking Timber Exposed to natural Weathering. In: ANNUAL MEETING, 31, Kona, 2000. Proceedings... Stockholm: The International Research Group on Wood Preservation.

FERDOSIAN, F.; PAN, Z.; GAO, G.; ZHAO, B. (2017). Bio-Based Adhesives and Evaluation for Wood Composites Application. *Polymer*, V.9, p. 70.

FOELKEL, C.E.B; BARRICHELO, L.E.G. (1975) Madeiras de coníferas e folhosas na fabricação de celulose kraft no Brasil e nos Estados Unidos da América um estudo comparativo. In: Convenção Anual da ABCP,8. São Paulo,1975.

FOREST PRODUCTS LABORATORY (1999). **Wood Handbook: wood as an engineering material**. Madison: U.S. Department of Agriculture.

FOREST PRODUCTS LABAORATORY. (2010). **Wood handbook: wood as an engineering material**. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory

FRIHART, C.R. Wood Adhesion and Adhesives. In: ROWELL, M. R. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005. Cap. 9.

FRIHART, C.R. (2006). Characterization of the Cellulosic Cell Wall. Chapter 18: Wood Structure and Adhesive Bond Strength. In: Proceedings of Workshop Cosponsored by the USDA Forest Service, Southern Research Station: the Society of Wood Science and Technology; and Iowa State University, Grand Lake, Colorado, August 25-27, 2003, p. 241-253.

GRIGSBY, W.J.; THUMM, A.; KAMKE, F.A. (2005). Determination of resin distribution and coverage in MDF by fiber staining.” **Wood and Fiber Science**, V.37, p. 258–269.

HELLMEISTER, J.C. (1973). **Sobre a determinação de características físicas da madeira**. 161p.Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 1973.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Disponível em: http://www.ipt.br/informacoes_madeiras/78.htm (Acesso em 15 de maio de 2018).

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Disponível em: http://www.ipt.br/informacoes_madeiras3.php?madeira=7 (Acesso em 15 de maio de 2018).

IWAKIRI, S. Adesão e Adesivos. UFPR. Disponível em :<<http://www.madeira.ufpr.br/disciplinassetsuo/1.ppt>>. Acesso em: 01 jun. 2018

GARDNER D.J., FRAZIER C.E., CHRISTIANSEN A.W. (2005). Characteristics of the Wood Adhesion Bonding Mechanism Using Hydroxymethyl Resorcinol. **Wood Adhesives**, Session 1B – Bond Durability, p. 93-97.

- GARDNER, D.J., BLUMENTRITT M., WANG L., YILDIRIM N. (2014). Adhesion Theories in Wood Adhesive Bonding: A Critical Review. **Rev. Adhesion Adhesives**, V. 46, p. 127-176.
- GAVRILOVIĆ-GRMUŠA I., MILJKOVIĆ J., DIPOROVIĆ-MOMČILOVIĆ M., RADOŠEVIĆ G. (2008). Penetration of urea-formaldehyde adhesives in wood tissue - Part I: radial penetration of uf adhesives into beech. **Bulletin of the Faculty of Forestry**, V. 98, p. 39-48.
- GRAEFF A. (1995) **Estudo da Madeira Laminada-colada com Emendas de Topo Reforçadas com Fibra de Vidro**. 151p. Dissertação (Mestrado) - UFSC, Florianópolis, 1995.
- GRAAFSMA, H.; MARTIN, T. 2008: Detectors for synchrotron tomography. In: Banhart, J., editor, *Advanced Tomographic Methods in Materials Research and Engineering*, Oxford: Oxford University Press, 277-302.
- HARE, D.A.; KUTSCHA N. (1974) Microscopy of eastern spruce plywood gluelines. **Wood Sci.** V. 6, p.294-304.
- HASS, P.; WITTEL, F.; MENDOZA M.; HERRMANN H.; NIEMZ P.; (2012) Adhesive penetration in beech wood: experiments. **Wood Sci Technol.** V.46, p. 243–256.
- HOUNDFIELD, G.N.(1973) Computed transverse axial scanning (tomography). 1. Description of System. **British Journal of Radiology**, V.46, p.1016-1022.
- IWAKIRI, S. (1998). **Painéis de Madeira, Fundação de Pesquisas Florestais – FUPEF Paraná: UFP**, n. 01/98.
- JANKOWSKY, I.P. (1979). **Influência da densidade básica e do teor de extrativos na umidade de equilíbrio da madeira**. 94p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1979.
- JESUS, J. M. H.; CALIL Jr, C.; CHIERICE, G. O. (2000). Resistência ao cisalhamento do adesivo poliuretano à base de mamona: parâmetros de colagem. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRA E EM ESTRUTURA DE MADEIRA, 7, 2000, São Carlos. **Proceedings...** São Carlos: EESC; USP.
- JOHNSON, S.E.; KAMKE, F.A. Quantitative-analysis of gross adhesive penetration in wood using fluorescence microscopy. *J. of Adhesion*, V. 40, p. 47-61.
- JOWAT AG Jowat News Polyurethane adhesives with certificates. April 2005. Disponível em: https://www.powerbond.co.uk/_images/_attachments/second/252_2.pdf Acesso em 15 maio de 2018.
- JOWAT ADHESIVES. Disponível em: <http://www.jowat.com/pt-US/aplicacoes/madeira-moveis-construcao/primer/>. Acesso em: 15 maio 2018.
- KAMKE, F.A.; LEE, J.N. (2007) Adhesive penetration in wood—a review. **Wood Fiber Sci.** V.39, p.205–220.
- KAMKE, F.A.; NAIRN J.A.; MUSZYN'SKI L., PARIS J.L., SCHWARZKOPF, M.; XIAO, X. (2014) Methodology for micromechanical analysis of an adhesive bond using micro computed x-ray tomography and numerical modeling. **Wood Fiber Sci** V. 46, p. 1–14.

- KETCHAM, R.A.; CARLSON, W.D. (2001) Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomographic imagery: applications to the geosciences. **Computers & Geosciences**, V. 27, p.381-400.
- KLÄUSLER, O.; BERGMEIER, W.; KARBACH, A.; MECKEL, W.; MAYER, E.; CLAUß, S.; NIEMZ, P. (2014) Influence of N,N-dimethylformamide on one-component moisture-curing polyurethane wood adhesives. **Int. J. Adhes. Adhes.** V.55, p.69–76.
- KLOCK U.; ANDRADE A.S. (2013) **Química da Madeira**, 4ª. Ed., revisada, Curitiba/PR
- KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I.B.; HERNANDEZ, J.A.; ANDRADE A.S. (2005) **Química Da Madeira**, 3ª Ed., Curitiba/PR.
- KUTSCHA, N.P.; CASTER R.W. (1987). Factors affecting the bond quality of hem-fir finger joints. **Forest Prod. J.**, V. 37, p. 43–48.
- KUBA, A.; HERMAN, G.T. (2008) Some mathematical concepts for tomographic reconstruction. In: Banhart, J., editor, *Advanced Tomographic Methods in Materials Research and Engineering*, Oxford, New York: Oxford University Press, 19-36.
- LATORRACA, J.V.F.; ALBUQUERQUE, C.E.C. (2005). Colagem varia de acordo com as propriedades da madeira. **Revista da Madeira**, n.88, p. 28-32.
- LIU, J.; CHEN, R.Q.; XU, Y.Z.; WANG, C.P.; XIANG, C.F. (2017). **Resorcinol in high solid phenol formaldehyde resins for foams production**. *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/APP.44881
- LOPES, J.O.; GARCIA R.A.; NASCIMENTO, A.M., LATORRACA, J.V.F.(2014) Propriedades Físicas. da Madeira de Teca Termorretificada. **Floresta Ambient.** V. 21, p. 569-577.
- LÓPEZ-SUEVOS, F.; RICHTER, K. (2009) Hydroxymethylated Resorcinol (HMR) and Novolak-Based HMR (n-HMR) Primers to Enhance Bond Durability of *Eucalyptus globulus* Glulams. **J. Adhes. Sci. Technol.** V.23, p.1925–1937.
- MAKEPEACE, J., **The encyclopedia of wood**. Nova York, 1993, ISBN 0-8160-2159-7.
- MALISKA, A.M. Microscopia eletrônica de varredura. Disponível em: http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf (Acesso em 21 de maio de 2018).
- MANTILLA CARRASCO, E.V.M. (1989). **Resistência, elasticidade e distribuição de tensões nas vigas retas de madeira laminada colada**. Tese (Doutorado) - EESC, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.
- MARCINKO, J.J., PHANOPOULOS C., TEACHEY P. (2001). Why does chewing gum stick to hair and what does this have to do with lignocellulosic structural composite adhesion? IN: Proc. of the Wood Adhesives 2000 Conf. Forest Products Society, Madison, WI. pp. 111-121.
- MARTINS, J.G.; ARAÚJO, J. **Materiais de Construção:Madeira**. 2 Edição, 2005, p. 6.
- MARRA, A.A., **Technology of Wood Bonding: Principles and Practice**, p. 454, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.

MENDES, A.S.; ALVES M.V.S. A degradação da madeira e sua preservação. Brasília, IBDF/DPq-LPF, 1988.

MELOTTO M. A. (2007). **Estudo do tempo de adesão, da temperatura e da pressão de colagem na tensão limite de cisalhamento de uniões de madeira de *Eucalyptus grandis* coladas com adesivo sem solvente**. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

MERINO, F. (1998) **Patología y técnicas de intervención. Tomo 3 - Elementos estructurales. Cap. III – Recuperación de Estructuras de Madera, Patología de la Madera**. Departamento de Construcción y Tecnología Arquitectónicas, UPM, Editorial Munilla-Lería, Madrid.

MIOTTO, J.L. (2009). **Estruturas mistas de madeira-concreto:avaliação das vigas de madeira laminada colada reforçadas com fibra de vidro**. Tese (Doutorado) – , USP, São Carlos, SP, 2009.

MIZUNO, S.; TORIZU, R.; SUGIYAMA, J. (2010) Wood identification of a wooden mask using synchrotron X-ray microtomography. **Journal of Archaeological Science**, V. 37, p. 2842-2845.

MODZEL, G.; KAMKE, F.A.; CARLO F.-DE. (2011). Comparative analysis of a wood: adhesive bondline. **Wood Sci. Technol.**, V. 45, p. 147-158.

MOREY, P. R. (1980). O crescimento das árvores. Coleção Temas de Biologia, v.12, São Paulo.

MOTTA, J.P.; OLIVEIRA, J.T.S.; ALVES, R.C. (2012). Influência do teor de umidade nas propriedades de adesão da madeira de Eucalipto. **Construindo**, v.4, n.2, p. 96-103.

MOULIJN J. A., MAKKEE M., DIEPEN A. E. van (2013) **Chemical Process Technology** John Wiley & Sons 2ed.

NAGATANI, T.; SAITO S.; SATO, M.; YAMADA, M. (1987) Development of an ultra high resolution scanning electron microscope by means of a field emission source and in-lens system. **Scanning Microscopy**. V.11, p. 901-909.

NASCIMENTO, A.M.; LELIS, R.C.C.; COSTA, D.L.; OLIVEIRA, C.S. (2002). Comportamento de ligações adesivas em madeira de reflorestamento. **Revista Floresta e Ambiente**, Rio de Janeiro, v.9, n.1, p.54-62.

NEARN, W.T. (1974). Application of ultrastructure concept in industrial wood products research. **Wood Sci.**, V.6, p. 285–293.

NI, J.; FRAZIER, C.E. (1998). On the occurrence of network interpenetration in the wood-isocyanate adhesive interphase. **Inter. J. Adhesion and Adhesives**. V.18, p. 81-87.

OLDENBOURG, R.; MEI, G. (1995) New polarized light microscope with precision universal compensator. **J. Microscopy**, V. 180, p. 140-147.

OLIVEIRA, J.T.S. (1997). **Características da madeira de Eucalipto para a construção civil**. 429p.Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PAKDEL, H.;CYR, P.L.;RIEDL, B.; DENG J. (2008) Quantification of urea formaldehyde resin in wood fibers using X-ray photoelectron spectroscopy and confocal laser scanning microscopy. **Wood. Sci. Technol**. V. 42, p. 133-148.

PANSHIN, A.J.; DE ZEEUW, C. (1980). **Textbook of wood technology**. New York: McCraw-Hill.

PARIS, J.L. Wood-Adhesive Bondline Analyses with Micro X-ray Computed Tomography (2014) Dissertation submitted to Oregon State University, 2014.

PARIS, J.L.; KAMKE, F.A.; MBAUCHU, R.; GIBSON, S.K. (2014) Phenol formaldehyde adhesives formulated for advanced X-ray imaging in wood-composite bondlines. **J. Mater. Sci.**, V 49, p. 580-591.

PARIS, J.L.; KAMKE, F.A. (2015). Quantitative Wood-adhesive penetration with X-ray computed tomography. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, V.61, p.61-80.

PARIS, J.L.; KAMKE, F.A.; XIAO, X. X- ray computed tomography of wood-adesive bondlines: attenuation and phase-contrast. **Wood Sci. Technol.**, V. 49, p. 1185-1208.

PARKINSON, D.Y.; McDERMOTT, G.; Etkin, L.D.; Le Gros, M.A.; Larabell, C.A. (2008) Quantitative 3-D imaging of eukaryotic cells using soft X-ray tomography. **Journal of Structural Biology**, V.162, p. 380-386.

PEREIRA P.I.G. (2015) **Avaliação de vigas de madeira de Castanho tendo por base a classificação visual e ensaios não destrutivos**. Dissertação (Mestrado) Escola de Engenharia Universidade do Minho.

PIZZI, A. (1983). Wood adhesives: **Chemistry and Technology**, V. 1, Marcel Dekker, New York.

PIZZI, A. Synthetic Adhesives for Wood Panels: Chemistry and Technology. In: MITTAL, K.L.(Ed.). **Progress in Adhesion and Adhesives**. Massachusetts. Scrivener Publishing LLC, 2015. cap. 4, p. 85-123.

PIZZI, A (2010) Guest editorial special issue on Wood Adhesives. **J. Adhesion Sci. Technol.** V. 24, p. 1353–1355.

PIZZI, A.; MITTAL, K.L. **Wood adhesives**. CRC Press. Leiden – Boston. 2011).

QIN, L.; LIN, L.; FU, F. (2016) Microstructural and micromechanical characterization of modified urea-formaldehyde resin penetration of wood. **BioResources**, V. 11, p. 182-194.

PROPERZI, M.; PIZZI, A.; UZIELLI, L. (2003). Comparative wet wood glueing performance of different types of Glulam wood adhesives. **Holz als Roh und Werkstoff**, v.61, p77–78.

RAKNES, E. (1997). Durability of Structural Wood adhesives after 30 years ageing. **European Journal of Wood and Wood Products**, Berlin, v. 55, n. 2 – 4, p.83-90.

RAPP, A.O; BESTGEN, H.; ADAM, W.; PEEK, R.D. (1999). Electron loss spectroscopy (EELS) for quantification of cell-wall penetration of a melamine resin. **Holzforschung**, V. 53, p. 111-117

REVISTA DA MADEIRA (2002) Disponível em: <http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=264&subject=Preserva%C3%A7%C3%A3o&title=Preserva%C3%A7%C3%A3o>. Acesso maio 2018.

RUDAWSKA, A. Adhesives Applications and Properties. In: ÜLKER, O. **Wood Adhesives and Bonding Theory**. London: IntechOpen, 2016. cap 11, p. 271-288.

- SANTOS, L.L. (2014) **Avaliação estrutural de vigas de madeira laminada colada**. Dissertação(Engenharia Civil), UFES,Vitória, ES.
- SCHULTZ, J.; NARDIN, M. (1994). Theories and mechanisms of adhesion IN: PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of Adhesive Technology**. New York: Marcel Dekker, p. 19-32.
- SEGUNDINHO, P. G. A.; CARREIRA, M. R.; CALIL NETO, C.; REGAZZI, A. J.; DIAS, A. A.; CALIL JR, C. (2013). Avaliação do módulo de elasticidade de peças de madeira laminada colada (MLC) obtido por meio do ensaio de vibração transversal. **Ambiente Construído**, v.13, p.7-14.
- SERNEK, M. J.; RESNIK, J.; KAMKE, F. A. (1999). Penetration of liquid urea formaldehyde adhesive into beech wood. **Wood Fiber Sci**, V. 31, p.41-48.
- SHALER,M.S.; KEANE D.T.; WANG H.; MOTT L.; LANDIS E. , HOLZMAN L.(1998) Microtomography of cellulosic structures. IN: TAPPI Proceedings of product and process quality conference, p. 89–96.
- SHI, S.Q.; GARDNER, D.J. (2001). Dynamic adhesive wettability of wood. **Wood and Fiber Sci.**, V. 33, p. 58-68.
- SON, J.; GARDNER, D. J. (2004). Dimensional Stability Measurements of Thin Wood Veneers Using the Wilhelmy Plate Technique, **Wood Fiber Sci.**, V.36, p. 98-106.
- SUN, N.; FRAZIER, C.E. (2005), Probing the Hydroxymethylated resorcinol coupling mechanism with stress relaxation **Wood Fiber Sci**. V. 37, p.673-681.
- SZÜCS, C.A. **Madeira Laminada Colada: Aplicação estrutural da madeira sob a técnica do laminado colado**. Florianópolis: UFSC, 1992.
- SZÜCS, C.A.; VELLOSO, J.G. (2004). Uma experiência de apoio científico e tecnológico para o em estruturas de madeira. In: IX ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, Cuiabá. Proceedings... Cuiabá: UFMT.
- SKEIST, I. (1990). **Handbook of adhesives**. New York: Van Nostrand Reinhold.
- STOCK, S.R. Microcomputed tomography: methodology and applications. CRC Press, Boca Raton,2009.
- TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Plant Physiology**. 3 edition, Sinauer Associates, 2002. p.327.
- TEREZO, R. F.; SZÜCS, C. A. (2010). Análise de desempenho de vigas em madeira laminada colada de paricá (*Schizolobium amazonicum* Huber ex. Ducke). **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v.38, n.87, p.471-480.
- TSUTAE, F.M. (2016) **Espectroscopia de correlação de fluorescência aplicada em estudos de sistemas moleculares, biológicos e celulares**. Tese (Doutorado em Ciências) – IFSC/USP, São Carlos, SP.
- TURNER, J.E. (2004) Interaction of ionizing radiation with matter. **Health Phys**. V. 86, p. 228-252.
- TSOUMIS, G. (1991). **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. Nova York: Van Nostrand Reinhold.)
- VIDAURRE, G.B. (2010) **Caracterização anatômica, química e físico-mecânica da madeira de paricá (*Schizolobium amazonicum*) para produção de energia e polpa**

celulósica. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

VILAR, W., **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**, Vilar Consultoria, 3a. Edição, Rio de Janeiro, 2002.

WEBB, R.H. Confocal optical microscopy. (1996) **Rep. Prog. Phys.**, V. 59, p. 427–471.

WANG, W.Q.; WANG W.Q.; YAN, N. (2005) Characterizing liquid resin penetration in wood using Mercury intrusion porosimeter **Wood Fiber Sci.** V. 37, p.505-513.

WILDENSCHILD, D.; HOPMANS, J.W.; VAZ, C.M.P.; RIVERS, M.L.; RIKARD, D.; CHRISTENSEN, B.S.B. (2002) Using X-ray computed tomography in hydrology: systems, resolutions, and limitations. **Journal of Hydrology.** V.267, p. 285-297.

ZANGIÁCOMO, A. L., ROCCO LAHR, F. A. (2002). Espécies tropicais alternativas na produção de madeira laminada colada In: VIII ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 2002. Uberlândia-MG. **Proceedings...** Uberlândia-MG: UFMG.

ZEISS, Disponível em: <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/livecellimaging/techniques/.html> (Acesso em 31 de maio de 2018).