

Recebido: 18-10-2015 Aceito: 11-11-2015

Colagem da madeira de *Pinus* termoretificada

Amélia Guimarães Carvalho^{1*}, Danilo Barros Donato¹, Antônio José Vinha Zanuncio¹, Angélica de Cássia Oliveira Carneiro¹, Benedito Rocha Vital¹, Fabiana Paiva de Freitas¹

¹ Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Florestal, Viçosa, MG – Brasil.

RESUMO O objetivo deste trabalho foi avaliar a resistência ao cisalhamento da linha de cola na madeira de pinus termoretificada e colada com adesivo PVA (acetato de polivinila). A madeira de pinus foi termoretificada sob uma atmosfera de nitrogênio a 180, 200 e 220°C. Foram determinadas a composição química, perda de massa durante a termoretificação e a umidade de equilíbrio higroscópico (UEH). Em seguida as amostras foram coladas com o adesivo PVA, utilizando uma pressão de 12 kgf/cm² e gramatura de 200 g/m². Foram confeccionados corpos de prova para determinação da resistência ao cisalhamento e porcentagem de falha. O tratamento térmico aumentou o teor de extrativos e lignina e reduziu o teor de holocelulose, a umidade de equilíbrio higroscópico e a resistência das juntas coladas ao cisalhamento. Desse modo, os ganhos com a redução da umidade de equilíbrio da madeira devem ser balanceados com a redução da resistência ao cisalhamento na escolha da temperatura de termoretificação para juntas coladas.

Palavras-chave: atmosfera de nitrogênio, cisalhamento, juntas coladas, pinus, tratamento térmico.

Collage of heat treated *Pinus* wood

ABSTRACT The aim of this study was to evaluate the shear strength of the glue line, in heat treated pine wood bonded with PVA (polyvinyl acetate) adhesive. The pine wood was heat treated under nitrogen atmosphere at 180, 200 and 220°C. The chemical composition, mass loss during heat treatment and equilibrium moisture content was evaluated. The samples were bonded with PVA adhesive, using a pressure of 12 kgf/cm² and the amount of 200 g/m². Test specimens to determine the shear strength and percentage of failure were produced. The heat treatment increased the extractives and lignin content and reduced the holocellulose content, the equilibrium moisture content and resistance to shear in bonded joints. Thus, the advantage with the reduction of the equilibrium moisture content must be balanced with the reduction in shear strength to choose the best temperature during heat treatment.

Keywords: nitrogen atmosphere, shear strength, bonded joints, pinus, heat treatment.

Introdução

O processo de termoretificação é utilizado comercialmente em vários países, como a França, Inglaterra, Canadá, Holanda, Estados Unidos (PELAEZ-SAMANIEGO et al., 2013). Este processo consiste no aquecimento da madeira entre 160°C e 260°C (ESTEVES E PEREIRA, 2009). Pode ser realizado em ambientes úmidos, usando água quente ou vapor, ou ambientes secos, assim como, em uma atmosfera com ar ou com um gás inerte, como o nitrogênio.

A termoretificação degrada parte das hemiceluloses (BRITO et al., 2008; ZANUNCIO et al., 2014a), altera o índice de cristalinidade da celulose e reduz seu grau de polimerização (PELAEZ-SAMANIEGO et al., 2013). As alterações químicas devido à termoretificação aumentam estabilidade dimensional de madeira (ZANUNCIO et al., 2014b) melhora a resistência à biodeterioração (CALONEGO et al., 2013; YALCIN e SAHIN, 2015) e influenciam negativamente em algumas das propriedades mecânicas (MOURA et al., 2012).

As modificações causadas pelo tratamento térmico influenciam também na superfície da madeira, sendo que a molhabilidade diminui após o tratamento térmico (FOLLRICH et al., 2006; GÉRARDIN et al., 2007; BAKAR et al., 2013). Este efeito ocorre, principalmente, porque a superfície da madeira tratada pelo calor passa a ter menos sítios OH para ligações, devido à degradação das hemiceluloses.

Os efeitos causados pela termorretificação alteram a superfície da madeira, podendo inviabilizar sua utilização em juntas coladas. Desse modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar a resistência ao cisalhamento da madeira de pinus termoretificada e colada com adesivo a base de acetato de polivinila (PVA).

Material e Métodos

Termorretificação

Tábuas de Pinus sp. foram adquiridas em uma serraria na cidade de Viçosa, MG. Amostras de Pinus sp., com dimensões de 30 × 5 × 2 cm (comprimento, largura e espessura, respectivamente) foram secas em estufa com circulação forçada de ar à 70°C até atingir a umidade média de 3% na base seca.

A termorretificação foi realizada em uma estufa com controle de temperatura, vácuo e pressão. Antes de acondicionar o material no interior da estufa, o mesmo foi entabicado e fixado entre suportes de ferro a fim de evitar empenamentos e contato com o fundo e as laterais da estufa.

Após a estufa atingir a temperatura estabelecida o material foi colocado em seu interior e a mesma foi fechada. Em seguida procedeu-se um vácuo inicial e posteriormente a estufa foi preenchida com nitrogênio até uma pressão máxima de 0,6 kgf/cm². A madeira foi termoretificada por um período de 60 minutos em cada temperatura (180, 200 e 220°C). A perda de massa foi calculada conforme fórmula: $PM = ((M_f - M_i) / M_i) * 100$, em que PM= perda de massa (%), M_i = massa

antes da termorretificação, M_f = massa após a termorretificação. Após, a madeira foi acondicionada em sala climatizada a 23±0,5°C e 65±1% de umidade relativa. Após a estabilização, a umidade de equilíbrio higroscópico foi determinada de acordo com a NBR 7190 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT 1997).

Análises químicas

Para caracterização química, foram determinados os teores de extrativos (TAPPI 204 om-88, 2001), os teores de lignina insolúvel, pelo método Klason, (GOMIDE e DEMUNER, 1986) e lignina solúvel por espectrometria, conforme Goldschimid (1971), a partir da diluição do filtrado proveniente do procedimento para obtenção da lignina insolúvel. O teor de lignina total foi obtido por meio da soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel. O teor de holocelulose foi obtido por diferença.

Colagem e cisalhamento

Antes de proceder a colagem da madeira, determinou-se as propriedades do adesivo PVA, como a viscosidade, pH e teor de sólidos. Para a realização da colagem das madeiras termoretificadas e das testemunhas utilizou-se uma prensa manual e a pressão foi ajustada com o auxílio de um torquímetro. Foi utilizada uma pressão de 12 kgf/cm² e uma gramatura de 200 g/m² (linha simples), e as juntas permaneceram na prensa por 24 horas. Para cada tratamento foram coladas três juntas de madeiras.

Os corpos de prova foram confeccionados e ensaiados de acordo com a norma NBR 7190 (ABNT, 1997) adaptada. A partir de cada junta colada obteve-se 4 corpos de prova, sendo que foram confeccionadas três juntas para cada tratamento, totalizando 12 corpos de prova por tratamento. A resistência ao cisalhamento foi determinada em máquina universal de

ensaios, marca CONTENCO, utilizando uma célula de carga de 5 ton.

Análise estatística

Antes da análise de variância, foram realizados testes de homogeneidade de variâncias (teste de Bartlett, a 5% de significância) e normalidade (teste Shapiro-Wilk, a 5% de significância). As médias dos tratamentos foram comparadas com o teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro através de um delineamento inteiramente casualizado.

Resultados e Discussão

Propriedades químicas e físicas da madeira de pinus termoretificada

Na Tabela 1 estão os dados referentes à perda de massa, a composição química e a umidade de equilíbrio higroscópico da madeira de pinus antes e após a termoretificação.

O tratamento térmico resultou em perda de massa da madeira de pinus, sendo mais intensa a 220°C. Brito et al. (2008) submeteram a madeira de *Pinus caribaea* à temperaturas de 120, 140, 160 e 180°C e observaram uma perda de massa de 2,8; 4,9; 5,1 e 8,7% respectivamente. Os mesmos autores utilizaram taxa de aquecimento mais lenta e o material permaneceu no equipamento até esfriar, desse modo, a madeira ficou mais tempo sob temperatura elevada, resultando em maior perda de massa.

O tratamento reduziu a umidade de equilíbrio higroscópico (UEH) a partir de 180°C, com o menor valor registrado a 220°C. Em temperaturas mais elevadas, a degradação dos componentes hidrosféricos da madeira, como as hemiceluloses, é mais intensa, tanto para madeira de folhosas (CADEMARTORI et al., 2013), quanto para coníferas (SEVERO et al., 2012), gerando maior queda da umidade de equilíbrio.

A termoretificação aumentou os teores de extrativos e lignina da madeira e diminuiu o de holocelulose. A 220°C, algumas classes de extrativos, como os polares, são volatilizadas (MÉSZÁROS et al., 2007), o que resultaria na diminuição do teor de extrativos. Entretanto, nesta temperatura, a degradação das hemiceluloses ocorre de forma mais acentuada (ESTEVES et al., 2013), resultando em compostos solúveis em álcool e tolueno, que passam a ser contabilizados como extrativos. Por fim, a lignina é pouco degradada durante a termoretificação (GONZALEZ-PENA et al., 2009), por isso sua proporção aumenta com a termoretificação da madeira.

Propriedades químicas e físicas da madeira de pinus termoretificada

O adesivo PVA apresentou viscosidade de 13650 cP, teor de sólidos de 45,6% e pH 4,16. É característico deste adesivo apresentar viscosidade elevada e valores de teor de sólidos relativamente baixos.

Na Tabela 2 estão apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento e de porcentagem de falha na ma-

Tabela 1. Perda de massa, umidade de equilíbrio higroscópico e química da madeira de pinus em função dos tratamentos
Table 1. Mass loss, equilibrium moisture content and chemistry of pine wood in by the treatments

Temperatura (°C)	Perda massa (%)	UEH (%)	Extrativos totais (%)	Lignina total (%)	Holocelulose(%)
Testemunha	-	14,7 a	1,82	32,3	65,94
180	2,5 b	12,7 b	1,91	32,7	65,40
200	2,9 b	12,9 b	3,50	34,2	62,34
220	4,3 a	11,4 c	3,87	36,8	60,31

* Médias com mesma letra, em cada coluna, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

deira, em função dos tratamentos.

Os tratamentos a 180 e a 200°C da madeira de pinus não modificaram a resistência ao cisalhamento das juntas coladas com o adesivo PVA, contudo as juntas produzidas com madeira tratadas a 220°C apresentaram resistência inferior ao da testemunha. Os mesmos sítios higroscópicos que adsorvem a umidade do ambiente e aumentam a umidade de equilíbrio da madeira também são responsáveis pela ligação química com o adesivo (Esteves e Pereira, 2009). A decomposição destes sítios dificulta o ancoramento do adesivo com a madeira e reduziu a resistência ao cisalhamento após os tratamentos térmicos com temperaturas mais elevadas. Este efeito negativo da termorretificação na adesão de juntas coladas foi maximizado pela alta viscosidade do adesivo PVA.

Resultado semelhante foi encontrado por Dilik e Hiziroglu (2012), que trataram termicamente a espécie *Juniperus virginiana* L. (cedro vermelho), a temperaturas de 120, 160 e 190°C por 6h, e avaliaram a resistência ao cisalhamento de juntas coladas com o adesivo PVAc. Os autores observaram a diminuição da resistência com aumento da temperatura, com valores de 5,83; 4,45; 3,24 e 2,09 MPa para a testemunha e madeira tratada à 120, 160 e 190°C, respectivamente.

Bakar et al. (2013) também avaliaram o efeito do tratamento térmico (120 e 190°C por 2 e 8 horas), na resistência ao cisalhamento de juntas coladas de madeira de *Quercus rubra* (Carvalho), *Juniperus virginiana* (cedro vermelho) e *Hevea brasiliensis* (seringueira), com o adesivo PVA e verificaram para todas as espécies redução da resistência à colagem com aumento da temperatura.

A baixa porcentagem de falha para a testemunha pode ser atribuída à alta viscosidade do adesivo que dificultou sua penetração na estrutura porosa da madeira. Por fim, o tratamento térmico diminuiu ainda mais estes valores devido à dificuldade de ancoramento do adesivo na madeira, reduzindo a força da interface madeira adesivo.

Conclusões

A termorretificação alterou a composição química da madeira, com aumento do teor de extrativos e lignina e redução do teor de holocelulose. A degradação dos sítios higroscópicos da madeira termorretificada a 220°C reduziu a umidade de equilíbrio e o ancoramento do adesivo na madeira, e por consequência, a resistência ao cisalhamento. O efeito positivo da redução da umidade de equilíbrio deve ser balanceado com o negativo da redução da resistência ao cisalhamento para assim explorar o melhor uso de juntas coladas com madeira de Pinus.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro.

Tabela 2. Valores médios de cisalhamento (MPa) e porcentagem de falhas das juntas coladas
Table 2. Mean values of shear (MPa) and percentage of failures of bonded joints

	Testemunha	180°C	200°C	220°C
Cisalhamento (MPa)	6,1 a	5,5 a	5,5 a	3,5 b
Porcentagem de falha da madeira(%)	21,7	12,2	14,7	11,7

* Médias com mesma letra, em cada linha, não diferem estatisticamente pelo teste de Tukey ($\alpha = 0,05$).

Referências

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7190** - Projeto de estruturas de madeira, 1997; 107 p.
- BAKAR, B. F. A.; HIZIROGLU, S.; TAHIR, P. M. Properties of some thermally modified wood species. **Materials and Design**, v.43, p.348-355, 2013.
- BRITO, J. O.; SILVA, F. G.; LEÃO, M. M.; ALMEIDA, G. Chemical composition changes in eucalyptus and pinus woods submitted to heat treatment. **Bioresource Technology**, v. 99, n.18, p. 8545-8548, 2008.
- CADEMARTORI, P. H. G.; DOS SANTOS, P. S. B.; SER-RANO, L. L. J.; GATTO, D. A. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of Gympie messmate wood. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 360-366, 2013.
- CALONEGO, F. W.; ANDRADE, M. C. N.; NEGRAO, D. R.; ROCHA, C. D.; MINHONI, M. T. A.; LATORRACA, J. V. F.; SEVERO, E. T. D. Behavior of the Brown-rot Fungus *Gloeophyllum trabeum* on Thermally-modified *Eucalyptus grandis* Wood. **Floresta e Ambiente**, v. 20, p. 417-423, 2013.
- DILIK, T.; HIZIROGLU, S. Bonding strength of heat treated compressed Eastern red cedar wood. **Materials and Design**, v. 42, n. 1, p. 317-320, 2012.
- ESTEVES, B. M.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: A Review. **BioResources**, v. 4, n. 1, p. 370-404, 2009.
- ESTEVES, B.; MARQUES, AV.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by ftir. **Maderas-ciencia y tecnologia**, v. 15, n. 2, p. 245-258, 2013.
- FOLLRICH, J.; MÜLLER, U.; GINDL, W. Effects of thermal modification on the adhesion between spruce wood (*Picea abies* Karst.) and a thermoplastic polymer. **Holz als Roh – und Werkstoff**, v. 64, p. 373–376, 2006.
- GÉRARDIN P, PETRIČ M, PETRISSANS M, LAMBERT J, EHRHRARDT JJ. Evolution of wood surface free energy after heat treatment. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 4, p. 653–657, 2007.
- GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: Sarkanen, K. V. e Ludwing, C. H. (Eds.). Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. 1 ed. New York: John Wiley Interprice, 1971. p. 241-266.
- GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, v. 47, n. 8, 1986.
- GONZALEZ-PENA, M. M.; CURLING, S. F.; HALE, M. D. C. On the effect of heat on the chemical composition and dimensions of thermally-modified wood. **Polymer degradation and stability**, v. 94, n. 12, p. 2184-2193, 2009.
- MÉSZÁROS, E.; JAKAB, E.; VÁRHEGYI, G. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of Robinia pseudoacacia. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, n. 1, p. 61-70, 2007.
- MOURA, L.F.; BRITO, J.O.; BORTOLETTO JÚNIOR, G. Efeitos da termoretificação na perda de massa e propriedades mecânicas de *Eucalyptus grandis* e *Pinus caribaea* VAR. hondurensis. **Floresta**, v. 42, n. 2, p. 305 - 314, abr./jun. 2012.
- PELAEZ-SAMANIEGO, M. R.; YADAMA, V.; LOWELL, E.; ESPINOZA-HERRERA, R. A review of wood thermal pre-treatments to improve wood composite properties. **Wood Science and Technology**, v. 47, n. 6, n. 1285-1319, 2013.
- SEVERO, E. T, D.; CALONEGO, F. W.; SANSÍGOLO, C. A. Physical and chemical changes in juvenile and mature woods of *Pinus elliottii* var. *elliottii* by thermal modification. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 5, p. 741-747, 2012.
- TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 264 om-88: preparation of wood for chemical analysis. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, USA. Cd-Rom, 2001.
- TAPPI. T 204 cm-97. Solvent extractives of wood and pulp. 1997, 4-10p.
- YALCIN, M.; SAHIN, H. I. Changes in the chemical structure and decay resistance of heat-treated narrow-leaved ash wood. **Maderas-ciencia y tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 435-446, 2015.
- YILDIZ, S.; GEZER, E. D.; YILDIZ, U. C. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. **Build. Environ.** v. 41, p. 1762–1766, 2006.
- ZANUNCIO, A. J. V.; NOBRE, J. R. C.; MOTTA, J. P.; TRUGILHO, P. F. Química e colorimetria da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Mill ex Maiden termoretificada. **Revista Árvore**, v. 38, n.4, p.765-770, 2014a.

ZANUNCIO, A. J. V.; MOTTA, J.P.; SILVEIRA, T.A.S.; FARIAS, E.S.; TRUGILHO, P. F. Physical and colorimetric changes in *Eucalyptus grandis* Wood after Heat Treatment. **BioResources** v.9, n. 1, p. 293-302, 2014b.