

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MERIELEN DE CARVALHO LOPES

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO APLICADA NA
AVALIAÇÃO DE PAINÉIS DE MADEIRA COLADOS LATERALMENTE**

CURITIBA

2008

MERIELEN DE CARVALHO LOPES

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO APLICADA NA
AVALIAÇÃO DE PAINÉIS DE MADEIRA COLADOS LATERAMENTE.**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial a obtenção do título de Doutor em Ciências Florestais.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Graciela Inês Bolzon de Muñiz

Co-orientadores: Prof. Dr. Sidon Keinert Júnior e Prof. Dr. Jorge Luis Monteiro de Matos

CURITIBA

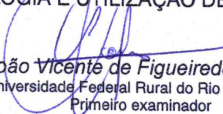
2008




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

PARECER
Defesa nº. 775

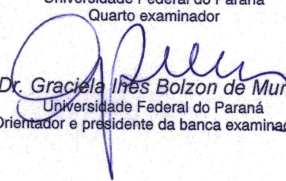
A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) doutorando(a) *Merielen de Carvalho Lopes* em relação ao seu trabalho de tese intitulado "**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO APLICADA NA AVALIAÇÃO DE PAINÉIS DE MADEIRA COLADOS LATERALMENTE**", é de parecer favorável à **APROVAÇÃO** do(a) acadêmico(a), habilitando-o(a) ao título de *Doutor* em Engenharia Florestal, área de concentração em **TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS**.


Dr. João Vicente de Figueiredo Latorraca
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Primeiro examinador


Dr. Clovis Roberto Haselein
Universidade Federal de Santa Maria
Segundo examinador

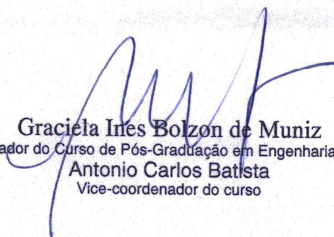

Dr. Noemi Nagata
Universidade Estadual de Ponta Grossa
Terceiro examinador


Dr. Carlos Eduardo Camargo de Albuquerque
Universidade Federal do Paraná
Quarto examinador


Dr. Graciela Inês Bolzon de Muniz
Universidade Federal do Paraná
Orientador e presidente da banca examinadora



Curitiba, 17 de novembro de 2008.


Graciela Inês Bolzon de Muniz
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal
Antonio Carlos Batista
Vice-coordenador do curso

*Dedico à memória de meu pai e de meus
tios, ao amor de minha mãe e a minha
família de Alegrete.*

AGRADECIMENTOS

- A Deus pela vida;
- À Universidade Federal do Paraná, como instituição pública e gratuita de ensino, pesquisa e extensão;
- Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, pela oportunidade de aprimoramento técnico;
- À empresa National Starch & Chemical Industrial Ltda pelo apoio, cumplicidade, conhecimento do setor e matéria-prima concedida;
- Em especial, à professora Dra. Graciela I. Bolzon de Muñiz pela mão estendida, pelo caminho guiado e coração aberto no apoio pessoal e técnico;
- Ao professor Dr. Luis Jorge Monteiro de Matos pela amizade na superação das dificuldades e apoio estratégico;
- Ao professor Dr. Sidon Keinert Junior por crer;
- Ao LACTEC, ao Laboratório de Anatomia da Madeira e ao Laboratório de Produtos da Madeira, pelo apoio técnico; aos funcionários Sergio Henke e Dionéia Calixto;
- À Dra. Valcineide Tanobe, que como um relâmpago iluminou a reta final desta tese;
- Ao Dr. Washington Magalhães, pelas contribuições e apoio;
- Aos colegas do curso Márcia Keiko, Silvana Rosso, Mayara Carneiro e Marina Nishidate pelo incentivo nas horas difíceis, pelo conhecimento compartilhado e apoio na coleta dos dados; da empresa Álvaro Garcia, Luiz Geronazzo, César Gomes, Fabio Gameiro, Jaison Formentin, Cristiano Biscaia, Carlos Chinasso pelo apoio e compreensão nos momentos de ausência;
- Aos eternos amigos florestais Karina Pulrolnik, Luciana Esber, Claudia Broglio, Edison Cantarelli, Rodrigo Matos, Gabriel Cardoso, José Marafiga, Erwin Ressel e Igor Narvaes pela amizade que nos une apesar da distância que nos separa;
- À amiga “irmã” Flavia Pozzera, que compartilha todas as dificuldades e alegrias vivendo em Curitiba;
- À toda a minha família e a todos os amigos alheios a ciência da madeira que acreditaram e incentivaram essa conquista pessoal;
- Ao amor, pois como diz o poeta: “*sem amor, eu nada seria*”.

DAS UTOPIAS

*Se as coisas são inatingíveis... ora!
Não é motivo para não querê-las...
Que tristes os caminhos se não fora
A mágica presença das estrelas!*

Mario Quintana

RESUMO

A espectroscopia de infravermelho próximo têm se destacado como uma ferramenta de análise não destrutiva em vários segmentos industriais, incluindo o setor florestal e da madeira. O trabalho teve como objetivo avaliar a utilização da espectroscopia de infravermelho próximo como uma ferramenta de análise de painéis de madeira de *Pinus* spp. Os painéis de madeira colados lateralmente foram preparados em laboratório sob condições controladas e coletados em indústrias no sul do Brasil, com as variáveis de processo de fabricação identificadas. Para a análise da resistência da linha de cola, os corpos de prova foram dimensionados conforme a norma EN205 e, submetidos as etapas de condicionamento baseados na norma EN204. Os ensaios destrutivos foram conduzidos em máquina universal de ensaios, com célula de carga de 500 kgf e para a análise de espectroscopia de infravermelho próximo foram utilizadas as partes resultantes dos corpos-de-prova de resistência, medidos na faixa de 1100 a 2500 nm, em espectrofotômetro da marca Femto. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicada na região de fratura da interface madeira-adesivo. A análise de componentes principais (PCA) e a análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) foram desenvolvidas no programa Unscramble® versão 9.1. A resistência da linha de cola foi influenciada pelas variáveis de processo de colagem, pelo tipo de adesivo (PVAc, EPI e PU) e etapa de condicionamento. A análise de microscopia eletrônica de varredura identificou diferenças na distribuição entre cada tipo de adesivo na região de fratura. Os espectros dos adesivos, da madeira e dos painéis colados lateralmente foram distintos, comprovando que a técnica NIR diferencia os painéis colados lateralmente dos outros materiais. A análise de PCA para as amostras preparadas em laboratório diferenciou os grupos por tipo de adesivo, considerando a etapa de condicionamento e orientação da peça. Enquanto que para as amostras da indústria, a técnica necessita de condições mais controladas de produção industrial para se obter melhores resultados. Os modelos de regressão ajustados em função dos dados espectrais, pela análise de PLS, apresentaram boa correlação para a resistência da linha de cola, das amostras preparadas em laboratório para todos os tipos de adesivos. Porém, não foi possível ajustar um modelo de calibração para as amostras provenientes da indústria. A técnica de espectroscopia de infravermelho próximo é uma ferramenta de análise que pode ser usada na análise de diferentes tipos de adesivos e para estimar os valores de resistência da linha de cola de painéis de madeira colados lateralmente.

Palavras-chaves: Painéis colados lateralmente. Infravermelho próximo. Resistência mecânica.

ABSTRACT

The near infrared spectroscopy has been highlighted as a nondestructive analytical tool in many industries, including forestry and wood products. The main objective of this thesis was to evaluate the use of near infrared spectroscopy as a tool to classification of commercial wood panels of *Pinus* spp. The edge gluing panels were prepared in laboratory, under controlled conditions and collected at industries in southern of Brazil, the production process variables were identified. For bond strength tests, the specimens were dimensioned according with the standard EN205 and the test conditions were applied according to the standard EN204. The bond strenght tests were conducted in universal machine test, with the load cell of 500 kgf and for the near infrared spectroscopy analysis were used the parts of the specimens from bond strength test, measured from 1100 to 2500 nm. The scanning electron microscopy (SEM) was applied in the region of fracture as means to identification of the wood-adhesive interface. The principal component analysis (PCA) and partial least square (PLS) were developed in the program Unscramble® version 9.1. The strength results were influenced by the process of variables, the adhesive type (PVAc, EPI and PU) and the stage of conditioning. The SEM identified differences in distribution between each type of adhesive in the fracture region. The spectra of adhesives, wood and wood-adhesive interactions were different, confirming that the NIR differentiated the edge gluing panel as a new chemical compound, mainly from the region of 1900 nm. The PCA, applied for the samples prepared in laboratory, classified the groups by type of adhesive, considering the stage of conditioning, guidance of the piece. While for the industry samples, the techniques requires more controlled of the industrial production to achieve better results. The PLS models adjusted on the basis of spectral data, for the samples prepared in laboratory showed good correlation to the strength of the glue line, for all types of adhesives. But it was not possible to set a calibration model for the samples from industry. The near infrared spectroscopy technique should be used as an analysis tool to classify different types of adhesive and to estimate the strength of the bond line for edge gluing panel.

Key-words: Edge glued panel. Near infrared. Strength.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – POLIMERIZAÇÃO DO POLI (ACETATO DE VINILA: (a) MONOMERO E (b) MERO	08
FIGURA 2 – LIGAÇÕES CRUZADAS POTENCIAIS PARA NMA	09
FIGURA 3 – REAÇÕES DO ISOCIANATO	13
FIGURA 4 - REAÇÃO GENERALIZADA DA RESINA pMDI COM A MADEIRA	14
FIGURA 5 - ESTRUTURA QUÍMICA DA MOLÉCULA DE CELULOSE	17
FIGURA 6 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO	29
FIGURA 7 – PRINCÍPIO DO PCA	38
FIGURA 8 – FLUXOGRAMA DE PROCEDÊNCIA DAS AMOSTRAS E ENSAIOS	42
FIGURA 9 – APLICAÇÃO SEMI-MECANIZADA DE ADESIVO PVAc	45
FIGURA 10 - (A) PAINEL COLADO LATERALMENTE, (B) ALMOFADAS DE PORTAS E (C) PORTA DE MADEIRA PINUS	46
FIGURA 11 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO CORPO DE PROVA: (a) VISTA LATERAL E (b) VISTA SUPERIOR	47
FIGURA 12 – CORPOS DE PROVA UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NIR	51
FIGURA 13 - (A) ESPECTROFOTÔMETRO FEMTO NIR 900 E (B) AMOSTRA POSICIONADA PARA AVALIAÇÃO DO ESPECTRO	52
FIGURA 14 - DIAGRAMA TENSÃO POR ELONGAÇÃO DA LINHA DE COLA, DAS AMOSTRAS INDUSTRIAIS COM DIFERENTES TIPOS DE ADESIVOS E APÓS IMERSÃO EM ÁGUA	62
FIGURA 15 - CLASSIFICAÇÃO VISUAL DA REGIÃO DE FRATURA DOS CORPOS DE PROVA DE MADEIRA <i>Pinus spp</i>	65
FIGURA 16 - FOTOMICROGRAFIAS DA REGIÃO DE CISALHAMENTO PARA O ADESIVO PVAc, (a) AMOSTRA DE MENOR RESISTÊNCIA E (b) AMOSTRA DE MAIOR RESISTÊNCIA	66
FIGURA 17 – FOTOMICROGRAFIAS DA REGIÃO DE CISALHAMENTO DAS JUNTAS COLADAS COM (a) ADESIVO EPI E (b) ADESIVO PU	66
FIGURA 18 – FOTOMICROGRAFIAS DA REGIÃO DE CISALHAMENTO DAS JUNTAS COLADAS COM (a) ADESIVO PVAc E (b) ADESIVO PU.....	67

FIGURA 19 – FOTOMICROGRAFIAS ILUSTRANDO (a) PRESENÇA DE VAZIOS NO ADESIVO PU E (b) PRESENÇA DE BOLHAS NO ADESIVO PVAc NAS REGIÕES DE AMASSAMENTO DAS FIBRAS	68
FIGURA 20 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO DOS ADESIVOS PVAc, EPI E PU	69
FIGURA 21 – ESPECTROS NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA OS ADESIVOS PVAc	70
FIGURA 22 - ESPECTROS DOS ADESIVOS EPI (G) E PU (I E J).....	71
FIGURA 23 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA A MADEIRA, ADESIVOS (PVAc, EPI E PU) E PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE	72
FIGURA 24 – DIAGRAMA DOS SCORES PARA AS AMOSTRAS DE ADESIVO, MADEIRA DE <i>Pinus spp</i> E PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE	73
FIGURA 25 – GRÁFICO DE <i>LOADINGS</i> PARA AS AMOSTRAS DE ADESIVO, MADEIRA DE <i>Pinus spp</i> E PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE	73
FIGURA 26 – DIAGRAMA DOS SCORES OBTIDOS PELA PCA PARA OS ADESIVOS PVAc, EPI E PU	75
FIGURA 27 – (a) DIAGRAMA DOS SCORES PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO RADIAL E (b) DIAGRAMA DOS SCORES PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO TANGENCIAL, AMBOS CONDICIONADOS A SECO	76
FIGURA 28 – (a) DIAGRAMA DOS <i>LOADINGS</i> PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO RADIAL E (b) DIAGRAMA DOS <i>LOADINGS</i> PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO TANGENCIAL, AMBOS CONDICIONADOS A SECO	78
FIGURA 29 – (a) DIAGRAMA DOS SCORES PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO RADIAL E (b) DIAGRAMA DOS SCORES PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO TANGENCIAL, AMBOS CONDICIONADOS A ÚMIDO.....	80
FIGURA 30 – (a) DIAGRAMA DOS <i>LOADINGS</i> PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO RADIAL E (b) DIAGRAMA DOS <i>LOADINGS</i> PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO TANGENCIAL, AMBOS CONDICIONADOS A ÚMIDO.....	81
FIGURA 31 – DIAGRAMA DOS SCORES PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE COLETADOS NA INDÚSTRIA.....	83
FIGURA 32 – DIAGRAMA DOS SCORES PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE PARA A CALIBRAÇÃO APLICADO AS AMOSTRAS PREPARADAS EM LABORATÓRIO.....	86

FIGURA 33 – MODELO DE CALIBRAÇÃO POR VALIDAÇÃO CRUZADA PARA A RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA.....	87
FIGURA 34 – GRÁFICO DE PREDIÇÃO ENTRE OS VALORES MENSURADOS E OS VALORES PREDITOS DE RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA.....	88

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - CLASSES DE DURABILIDADE E CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO DAS PEÇAS COLADAS EM USO FINAL	10
QUADRO 2 - REGIÕES ESPECTRAIS DO INFRAVERMELHO	29
QUADRO 3 - REGIÕES DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO E SUAS ATRIBUIÇÕES	31
QUADRO 4 - PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ADESIVOS UTILIZADOS NOS PAINÉIS PREPARADOS EM LABORATÓRIO.....	43
QUADRO 5 - PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ADESIVOS UTILIZADOS NOS PAINÉIS COLETADOS NA INDÚSTRIA.....	44
QUADRO 6 - DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DE CONDICIONAMENTO E DOS ADESIVOS ANALISADOS EM CADA ETAPA	48

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA AS VARIÁVEIS DE PROCESSO DE COLAGEM	54
TABELA 2 - RESULTADOS PARA A EXTRAÇÃO DOS COMPONENTES PRINCIPAIS.....	56
TABELA 3 - MATRIZ FATORIAL ROTACIONADA VARIMAX DA ANÁLISE DE COMPONENTES	57
TABELA 4 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA DA RESISTÊNCIA POR TIPO DE ADESIVO E ETAPA DE CONDICIONAMENTO E ORIENTAÇÃO DA PEÇA	58
TABELA 5 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA DA FALHA NA MADEIRA POR TIPO DE ADESIVO E ETAPA DE CONDICIONAMENTO E ORIENTAÇÃO DA PEÇA	59
TABELA 6 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA DA RESISTÊNCIA POR TIPO DE ADESIVO E ETAPA DE CONDICIONAMENTO.....	60
TABELA 7 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DA RESISTÊNCIA APÓS A IMERSÃO EM ÁGUA DOS PAINÉIS COLADOS COM ADESIVO PVA _c POR TIPO DE PRODUTO.....	62
TABELA 8 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA DO PERCENTUAL DE FALHA NA MADEIRA, DAS AMOSTRAS INDUSTRIAIS, POR TIPO DE ADESIVO E ETAPA DE CONDICIONAMENTO.....	64
TABELA 9 - ANÁLISE DA VARIÂNCIA DOS COMPONENTES PRINCIPAIS PARA AS AMOSTRAS PREPARADAS EM LABORATÓRIO.....	75
TABELA 10 - ANÁLISE DA VARIÂNCIA DOS COMPONENTES PRINCIPAIS PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA INDÚSTRIA.....	83
TABELA 11 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA AS AMOSTRAS UTILIZADAS PARA CALIBRAÇÃO E PREDIÇÃO.....	85
TABELA 12 – PARÂMETROS ESTATÍSTICOS PARA A CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS OBTIDOS PARA A RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO DA LINHA DE COLA.....	85
TABELA 13 – ANÁLISE DE CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS AVALIADAS PARA OS PAINÉIS COLADOS DE MADEIRA DE <i>Pinus spp.</i>	108
TABELA 14 – MATRIZ FATORIAL NÃO-ROTACIONADA DA ANÁLISE DE COMPONENTES	109

TABELA 15 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA (MPa), DAS AMOSTRAS DE LABORATÓRIO, EM FUNÇÃO DO TIPO DE ADESIVO, ORIENTAÇÃO DA PEÇA E ETAPA DE CONDICIONAMENTO	109
TABELA 16 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A INTERAÇÃO DA RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA (MPa), DAS AMOSTRAS DE LABORATÓRIO, EM FUNÇÃO DO TIPO DE ADESIVO, ORIENTAÇÃO DA PEÇA E ETAPA DE CONDICIONAMENTO	109
TABELA 17 – TESTE DE MÉDIAS POR TUCKEY PARA A RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA (MPa), DAS AMOSTRAS DE LABORATÓRIO, EM FUNÇÃO DO TIPO DE ADESIVO, ORIENTAÇÃO DA PEÇA E ETAPA DE CONDICIONAMENTO	110

LISTA DE SIGLAS

A	- Área a ser Colada
Ar	- Aromático
ABIMCI	- Associação Brasileira de Madeira Processada Mecanicamente
ACQ	- " <i>Ammonium copper quat</i> "
ACZA	- " <i>Ammonium copper zinc arsenate</i> "
ASTM	- " <i>Americam Society Of Testing Materials</i> "
CCA	- Arseniato de Cobre Cromatado
CP	- Cross Polarization
cps	- Corpos de Prova
cPs	- Centipoise
CV	- Coeficiente de Variação
D-VTKA	- Poliuretano
EGP	- " <i>Edge Gluing Panel</i> "
EN	- " <i>European Normative</i> "
EPI	- Emulsão Polimérica de Isocianato
EVA _c	- Etileno Vinil Acetato
FTIR	- Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier
G	- Gramatura
IR	- Infravermelho
IV	- Radiação Infravermelha
Kgf/cm ²	- Quilograma-força por centímetro quadrado
kv	- Quilo Volts
LACTEC	- Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento
lg	- Longitudinal
LSD	- " <i>Least Significance Difference</i> "
MAS	- " <i>Magic-Angle Spinning</i> "
MDF	- " <i>Medium Density Fiberboard</i> "
MDI	- Difenilmetano-Diisocianato

MEV	- Microscópio Eletrônico de Varredura
MID	- Infravermelho Médio
MLC	- Madeira Laminada Colada
MLR	- Regressão Linear Múltipla
MND's	- Métodos Não Destrutivos
MOE	- Módulo de Elasticidade
MOR	- Módulo de Ruptura
MSC	- Correção do Espalhamento Multiplicativo
MUF	- Melamina Uréia Formaldeído
NDE	- <i>"Non-Destructive Evaluation"</i>
NDT	- <i>"Non-Destructive Testing"</i>
NIR	- Infravermelho próximo
NMA	- N-Metilacrilamida
OSB	- <i>"Oriented Strand Board"</i>
P	- Pressão
PCA	- Análise por Componentes Principais
P _{C/C}	- Peso com cola
PCR	- Regressão por Componentes Principais
Pf	- Peso Final da Amostra
pH	- Potencial de Hidrogênio
Pi	- Peso Inicial da Amostra
PLS	- Regressão por Mínimos Quadrados Parciais
pMDI	- Pré-Polímero de Difenilmetano-Diisocianato
PMVA	- Produto de Maior Valor Agregado
PSF	- Ponto de Saturação das Fibras
P _{S/C}	- Peso sem cola
PUR	- Poliuretanas Reativas
PVA _C	- Poli (Acetato de Vinila)
rd	- Radial
REP	- Polímero de Emulsão Reforçada
RMN	- Ressonância Nuclear Magnética
S	- Erro Padrão
TADH	- Tipo de Adesivo

tg	- Tangencial
TM	- Tempo de Montagem
TP	- Tempo de Prensado
TS	- Teor de Sólidos
TU	- Teor de Umidade
UF	- Uréia Formaldeído
UFPR	- Universidade Federal do Paraná
USDA	- " <i>United States Department of Agriculture</i> "
UV	- Ultra-Violeta
V	- Região de Frequência
VAM	- Monômero de Vinil Acetato
VCP	- Votorantim Celulose e Papel

LISTA DE SÍMBOLOS

α	- Inchamento
β	- Contração
λ	- Comprimento de Onda
μm	- Micrômetro
ν	- Número de Ondas
C	- Carbono
cm	- Centímetro
g/m^2	- Gramas por Metro Quadrado
H	- Hidrogênio
Hz	- Hertz
log	- Logaritmo
N	- Nitrogênio
MPa	- Mega Pascal
nm	- Nanômetro
N/mm^2	- Newton por Milímetro Quadrado
O	- Oxigênio
"R –"	- Radical
R	- Reflectância
s	- Segundo
" – "	- Ligação Simples
" = "	- Ligação Dupla
%	- Porcentagem
~	- Aproximado

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	01
2 OBJETIVOS	03
2.1 Objetivo Geral	03
2.2 Objetivos Específicos	03
3 REVISÃO DE LITERATURA	04
3.1 PINUS: FLORESTAS, MADEIRA E MERCADO.....	04
3.2 ADESIVOS PARA PAINÉIS DE MADEIRA.....	05
3.2.1 Princípios da colagem	06
3.2.2 Características dos adesivos poli (acetato de vinila).....	07
3.2.3 Características dos adesivos isocianatos.....	11
3.2.3.1 Emulsão polimérica de isocianato (EPI).....	11
3.2.3.2 Adesivo poliuretana (PU)	12
3.3 PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE.....	15
3.3.1 Propriedades da madeira que afetam a colagem.....	15
3.3.1.1 Propriedades anatômicas.....	15
3.3.1.2 Propriedades químicas.....	17
3.3.1.3 Propriedades físicas.....	19
3.3.2 Variáveis que influenciam na colagem de painéis.....	21
3.3.2.1 Preparação da superfície.....	22
3.3.2.2 Teor de umidade da madeira.....	22
3.3.2.3 Quantidade de adesivo aplicado.....	23
3.3.2.4 Tempo de montagem.....	23
3.3.2.5 Pressão de colagem.....	23
3.3.2.6 Tempo de prensagem.....	24
3.3.2.7 Condições ambientais.....	24
3.4 RESISTÊNCIA DA MADEIRA E DE PAINÉIS DE MADEIRA.....	25
3.5 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA (MEV)	27
3.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)	28
3.6.1 Espectroscopia NIR aplicada à indústria de base florestal	31
3.7 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA	33
3.7.1 Pré-tratamento de dados	34
3.7.1.1 Suavização (<i>Smoothing</i>)	35
3.7.1.2 Normalização pela intensidade do pico	36
3.7.1.3 Correção do espalhamento multiplicativo	36
3.7.2 Análise por componentes principais (PCA)	37
3.7.3 Análise por mínimos quadrados parciais (PLS)	38
4 MATERIAL E MÉTODOS	42
4.1 PROCEDÊNCIA DOS PAINÉIS COLADOS DE MADEIRA	42
4.1.1 Laboratório	42
4.1.2 Indústria	43
4.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA DA LINHA DE COLA (RM)	47
4.2.1 Laboratório: tamanho amostral	48
4.2.2 Indústria: tamanho amostral	49

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	49
4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	50
4.3.1 Espectros dos adesivos	50
4.3.2 Espectros da madeira	50
4.3.3 Espectros dos painéis colados lateralmente	50
4.3.4 Análise dos dados	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DOS PAINÉIS COLADOS NA INDÚSTRIA	54
5.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA DA LINHA DE COLA.....	57
5.2.1 Laboratório	57
5.2.2 Indústria	59
5.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura.....	65
5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO	68
5.3.1 Espectros dos adesivos.....	68
5.3.2 Espectros dos painéis colados lateralmente	71
5.3.3 Análise de componentes principais (PCA).....	72
5.3.3.1 Distinção entre adesivo, madeira e painéis colados lateralmente.....	72
5.3.3.2 Laboratório	74
5.3.3.3 Indústria	82
5.3.4 Análise de regressão por mínimos quadrados parciais	84
5.3.4.1 Laboratório	84
5.3.4.2 Indústria	88
6 CONCLUSÕES.....	90
7 RECOMENDAÇÕES.....	92
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
APÊNDICE I.....	107
APÊNDICE II.....	108

1 INTRODUÇÃO

A evolução da utilização da madeira como objeto de estudo e pesquisa para fins produtivos, além dos fins energéticos e habitacionais desde muito tempo empregado pelo homem, levou ao aprimoramento das técnicas de plantio, de colheita florestal, de manufatura e beneficiamento da madeira, assim como à evolução dos processos de fabricação de produtos de madeira, como a colagem de painéis de madeira sólida.

O setor florestal no Brasil destaca-se pela produção e exportação de produtos de maior valor agregado a partir da madeira de reflorestamento, como portas, molduras, painel colado lateralmente (EGP), pisos de madeira e outros componentes estruturais (ABIMCI, 2007).

Segundo Marra (1992) a colagem de madeira pode ser descrita em 30 princípios básicos, estes princípios invariáveis dependem, resumidamente, da preparação da superfície da madeira, do tipo de adesivo aplicado, da influência das propriedades físicas dos adesivos na formação da linha de cola, da movimentação e solidificação do adesivo nas cavidades intercelulares, da interação entre a madeira, o adesivo e o ambiente a que estão expostos, da influência do processo de formação das uniões e, por fim, a resistência de uma linha de cola sofrerá a ação das propriedades físico-mecânicas da madeira.

Atualmente, mais de 70% dos produtos derivados da madeira consomem algum tipo de adesivo, devido a crescente substituição da madeira por seus derivados gerando o crescimento no consumo de adesivos sintéticos (CARNEIRO et al., 2001).

A qualidade dos produtos colados de madeira para a exportação é um fator de elevada relevância na indústria, pois os critérios exigidos são extremamente cruciais para a manutenção do mercado exportador e, logo para o crescimento da indústria brasileira de base florestal. O monitoramento da qualidade dos produtos colados de madeira está em fase embrionária nas indústrias, pois geralmente, os métodos tradicionais para a determinação das propriedades da madeira são lentos, de alto custo e destrutivos (JONES et al., 2006).

O desenvolvimento dos métodos analíticos não destrutivos tornou-se possível no começo do século 20 com o desenvolvimento da teoria da elasticidade e

da instrumentação para a medição das propriedades da madeira. Para promover o futuro uso racional da madeira, três principais áreas precisam ser atendidas: o desenvolvimento de técnicas não destrutivas para avaliação das diferentes propriedades, tais como: físicas, mecânicas, químicas, estéticas, etc.; o aprimoramento das qualidades naturais da madeira através da modificação de propriedades com diferentes tratamentos e a criação de novos produtos usando a madeira como a matéria-prima principal, respondendo aos anseios da sociedade moderna (BUCUR, 2003).

A utilização de métodos não destrutivos de determinação das propriedades da madeira, como ultra-som, raios-X, “*scanner*” ótico e laser, espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), têm se destacado como uma alternativa rápida para a avaliação de características químicas, físicas e mecânicas da madeira. São técnicas aplicadas ao processamento da madeira e, às propriedades de interesse, sendo que o grupo de propriedades relevantes são as propriedades básicas (teor de umidade, densidade e orientação da grã), propriedades mecânicas, defeitos e qualidade da colagem (BEAL, 2007).

Neste contexto, a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo surge como um método analítico rápido ao controle de produtos para as indústrias de vários segmentos, pois combinada com a análise multivariada, pode correlacionar a uma variável de interesse com os espectros obtidos.

Na indústria de base florestal brasileira, a aplicação da técnica NIR está em desenvolvimento, focando na pesquisa da qualidade e das propriedades da madeira para a indústria de celulose e papel (NIGOSKI, 2005; SAMISTRARO, 2008). Para painéis de madeira, a técnica NIR está sendo explorada para a classificação de resinas a base formaldeído e isocianato na indústria de painéis reconstituídos de madeira (COWAN; LANDERS, 2007), no entanto para painéis colados lateralmente com adesivo PVA, EPI e PU são raras as citações bibliográficas referenciando o tema.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral a determinação do potencial da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) como um método não destrutivo de avaliação de painéis de madeira colados lateralmente em *Pinus* spp.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos a presente tese visa:

- Identificar as variáveis utilizadas no processo de formação da emenda colada com a resistência mecânica da linha de cola dos painéis colados lateralmente;
- Determinar a resistência da linha de cola para diferentes tipos de adesivos aplicados na indústria de painéis de madeira colados lateralmente, por meio da técnica convencional (destrutiva);
- Aplicar a técnica de microscopia eletrônica de varredura para a identificação do adesivo na superfície de colagem da madeira;
- Aplicar ferramentas quimiométricas à análise de painéis de madeira colados lateralmente de *Pinus* spp;
- Avaliar a técnica de infravermelho próximo para predição da resistência ao cisalhamento da linha de cola.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 PINUS: FLORESTAS, MADEIRA E MERCADO

Segundo Marchiori (1996) a diversidade de exigências ecológicas das numerosas espécies confere importância mundial ao gênero *Pinus*, que se encontra representado desde o Equador até o limite florestal ártico, e do nível do mar a mais de 3000 metros de altitude.

Pertencentes a família das pináceas, as espécies do gênero *Pinus* foram introduzidas no Brasil, no século XIX, trazidas pelos imigrantes europeus, com finalidade ornamental. Possuem cerca de 90 espécies, cujos principais usos da madeira são para processamento mecânico em serrarias, laminados, aglomerados e de celulose de fibra longa (DOSSA et al., 2002).

Plantios em larga escala surgiram com os incentivos fiscais concedidos a partir de 1967 pelo governo brasileiro, que visavam à criação de uma base florestal para suprir a indústria de celulose e papel com espécies exóticas (duas espécies principais, *Pinus elliottii* e *Pinus taeda* L.) e aliviar a pressão sobre as florestas nativas (SIQUEIRA, 2004).

Segundo dados da ABIMCI (2007), no ano de 2006, a área florestal brasileira plantada em pinus era cerca de 1.824.270 hectares, deste total, 67% dos plantios estavam localizados nos estados do Paraná e Santa Catarina.

De acordo com Barillari (2002) a madeira do gênero *Pinus* possui características que permitem variada gama de aplicações, mas a carência de conhecimento e tradição no uso da madeira preservada bem como a falta de especificações técnicas e informações sobre o comportamento em serviço, restringem sua utilização.

No Brasil, as principais espécies de pinus comercialmente exploradas são o *Pinus taeda*, espécie destinada à produção de celulose, papel, madeira serrada, chapas e madeira reconstituída e o *Pinus elliottii*, voltado à produção de madeira ao processamento mecânico e à extração de resina (SHIMIZU, 2005).

Jones et al. (2006) citam que a madeira de *Pinus taeda* L. é amplamente utilizada na indústria de produtos florestais americana devido à capacidade de crescimento em uma ampla variedade de sítios e a capacidade de produzir diversos produtos.

O USDA Forest Service (2008) caracteriza a madeira de *Pinus taeda* L. (*lobolly pine*) como densa, resistente, muito macia e moderadamente resistente a choques, possui grã reta, textura média, difícil de ser trabalhada com ferramentas manuais, boa capacidade de retenção de pregos e pode ser de difícil colagem.

A ABIMCI (2007) conceitua os produtos de maior valor agregado (PMVA) como produtos obtidos pelo reprocessamento da madeira serrada com vistas à agregação de valor ao produto primário, onde as principais espécies utilizadas são as madeiras oriundas de florestas plantadas (pinus, eucalipto e algumas espécies nativas), assim considera-se como PMVA: portas, molduras, EGP, pisos de madeira sólida e outros componentes estruturais.

No ano de 2002, segundo Tomaselli, Scheffler e Medeiros (2004) o Brasil exportou cerca de 424 milhões de dólares em PMVA, o que representou 10% do total das exportações de produtos florestais.

A indústria de PMVA está em plena expansão devido a novas tecnologias e a introdução de novas matérias-primas, estima-se que existam cerca de 2000 fabricantes de portas, que em 2006 foram responsáveis pela produção de 8,1 milhões de unidades, situados principalmente nos estados de Santa Catarina e Paraná (ABIMCI, 2007), lembrando que estes estados possuem a maior concentração de área florestal de pinus da federação.

3.2 ADESIVOS PARA PAINÉIS DE MADEIRA

A utilização dos adesivos para madeira remonta séculos de história para as mais diversas aplicações, desde as tumbas dos faraós até a fixação de moedas góticas em caixas de madeira, estão presentes no passado dos adesivos.

Existem duas classes de adesivos: os adesivos naturais e os adesivos sintéticos. No passado, a colagem de madeira foi baseada na utilização dos

adesivos naturais de base vegetal ou animal, mas com a evolução do conhecimento, os adesivos sintéticos lideram a produção de produtos reconstituídos de madeira. A primeira fábrica de adesivo de origem animal (proteína de peixe) foi instalada na Grã-Bretanha em 1754 e, assim, ao longo dos anos 1800, os adesivos naturais continuaram sua evolução e produção na Europa e, logo nos Estados Unidos, até que em 1929 foi patenteado o primeiro adesivo sintético, base fenol-formaldeído (KOLLMANN; KUENZI; STAMM, 1975). A partir de 1930, foram desenvolvidos os demais adesivos sintéticos que, até hoje, são consumidos pelo homem na fabricação de produtos colados de madeira como uréia-formaldeído, resorcinol-formaldeído, melamina-formaldeído, poliuretanas, entre outros.

3.2.1 Princípios da colagem

No processo de formação da linha de cola estão relacionadas as propriedades de preparação de superfície da madeira, que interferem na atração entre as moléculas do adesivo e da madeira e na porosidade da madeira, logo influenciando a capacidade de absorção do adesivo e, a transformação de fase de um adesivo líquido em um composto sólido dentro da estrutura celular da madeira.

Pizzi e Mittal (1994) classificam os adesivos como substâncias que promovem a adesão entre dois substratos pela ação de forças atrativas intermoleculares de origem primária (eletrostáticas, covalentes ou metálicas) ou secundárias (Van der Waals). Essas forças atrativas quando atuam adequadamente entre dois substratos podem promover uma resistência que pode superar as forças coesivas dos próprios substratos

Na união de duas peças de madeira através da colagem devem-se considerar dois importantes fatores: a força com que o adesivo adere à superfície da madeira – adesão e, a força que une entre si as moléculas do adesivo – a coesão. Segundo Kollmann, Kuenzi e Stamm (1975) a coesão é causada pelas forças de atração entre átomos ou moléculas. Fundamentalmente, as forças de coesão e adesão são idênticas. Geralmente, a adesão é a força adesiva das moléculas adjacentes. Esta força do adesivo somente será desenvolvida se as moléculas

estiverem suficientemente próximas para ocorrer interação (distância abaixo de 3×10^8 cm).

Os mecanismos do processo de adesão podem ser explicados por algumas teorias de ligações entre o adesivo e a madeira, que são amplamente discutidas na literatura contemplando teorias de ligações químicas dos adesivos, ligações mecânicas e químico-mecânicas da interação entre o adesivo e a madeira (KOLLMANN; KUENZI; STAMM, 1975; MARRA, 1992; FRIHART, 2005). Porém nenhuma delas é capaz de justificar todos os aspectos de aderência e, provavelmente, a combinação entre elas é o que mais se aproxima da realidade.

Em relação à madeira, duas das teorias mais importantes são o intertravamento mecânico e a teoria da adsorção. Segundo a teoria do intertravamento mecânico, a penetração do adesivo num substrato poroso leva a formação de ganchos ou entrelaçamento mecânico do adesivo, que se prende nas camadas superficiais após a cura e endurecimento do adesivo. A teoria de adsorção estabelece que a adesão seja resultante do contato molecular entre dois materiais que desenvolvem forças de atração superficiais (VITAL, MACIEL e DELLA LUCIA, 2006).

3.2.2 Características dos adesivos de poli (acetato de vinila)

Os adesivos base água de resina de PVAc, vulgarmente conhecidos como “*cola branca*”, atualmente são os adesivos mais usados pela indústria da madeira e móveis para aplicações de uso interior, e substituíram aos adesivos de base natural como as caseínas.

Oliveira e Dantas (2003) citam que os adesivos vinílicos são utilizados em colagens não estruturais de substratos em diversos segmentos da indústria moveleira e/ou madeireira, como por exemplo, painéis, laminados plásticos e de madeira, colagem de espiga e cavilha, “*finger-joint*”, entre outros.

A emulsão de PVAc é formada pela polimerização em água de monômeros de vinil, predominantemente monômero de vinil acetato (VAM). Os adesivos de poli (acetato de vinila) são produzidos em duas etapas: a primeira consiste em uma

reação de oxidação entre etileno e ácido acético para produzir o acetato de vinil, produto líquido transparente e muito inflamável; na segunda etapa, o acetato de vinil é polimerizado em uma emulsão aquosa formando uma dispersão aquosa de poli (acetato de vinila) (FIGURA 1) (BANDEL, 1991).

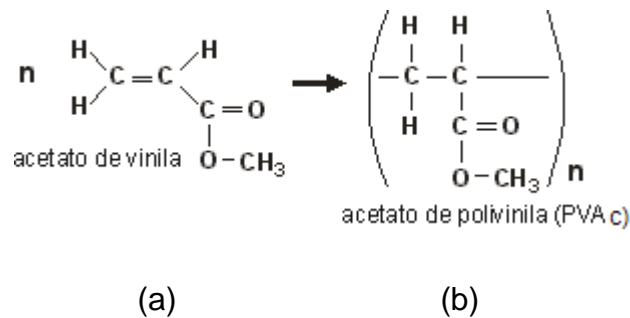


FIGURA 1 - POLIMERIZAÇÃO DO POLI (ACETATO DE VINILA): (a) monômero e (b) mero
 FONTE: ROCHA (2007)

Diferentes componentes devem ser normalmente incorporados em um adesivo à de base poli (acetato de vinila) para a madeira, pois cada um destes tem uma função específica no produto final, como exemplo, a emulsão PVAc (polímero base) é responsável pela maior proporção da resistência do adesivo; já os agentes de ligação, tais como o álcool polivinílico, atuam no aumento da resistência à fluência a frio do filme seco; os plastificantes, solventes, cargas, anti-espumante, taquificantes, pigmentos, biocidas e outros aditivos são incorporados de acordo com as características desejáveis ao produto final (PIZZI, 1983).

Segundo Armour e Planfield (1969) a quantidade de *N*-metilacrilamida (NMA) presente em um adesivo de poli (acetato de vinila) fornece significativa influência na durabilidade dos adesivos para a madeira.

Em um estudo realizado por Brown e Frazier (2007) foram demonstradas as possíveis reações de uma unidade de NMA, em um caso como uma ligação cruzada com outra unidade de NMA adjacente; em outro caso, reagindo com um grupo hidroxila; neste último, essas unidades podem penetrar na madeira e reagir com os grupos hidroxilas livres ou podem ser adsorvidas nas partículas superficiais, o que comprova, claramente, que a distribuição das unidades de NMA dentro de um

sistema base látex pode impactar a durabilidade do adesivo, conforme é mostrado na Figura 2.

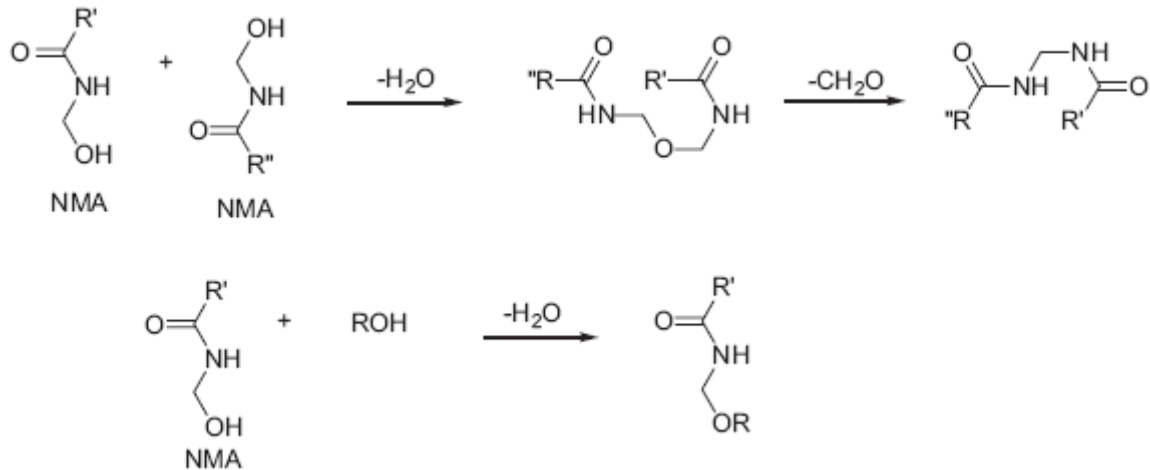


FIGURA 2 – LIGAÇÕES CRUZADAS POTENCIAIS PARA NMA
FONTE: BROWN; FRAZIER (2007)

De acordo com Conner (2001) as emulsões de resinas PVAc caracterizam-se como líquidos prontos para uso, muitas vezes são copolimerizados, de cor branca a amarela, que produzem uma linha de cola levemente clara ou transparente, são aplicados diretamente e curam a temperatura ambiente ou em prensas acopladas com radio freqüência; quanto as propriedades físico-químicas possuem elevada resistência a seco, baixa resistência a umidade e a temperatura. Devido à baixa resistência as condições ambientais deste tipo de adesivo, algumas modificações são usadas para melhorar o desempenho, tais como, a adição de outros monômeros de vinil durante a polimerização e/ou a adição de agentes de ligações cruzadas (*cross-linking*) que aumentam a rigidez do polímero.

Heinrich (2001) cita como vantagens dos adesivos PVAc a praticidade para o uso, um baixo tempo de processo, formam uma união flexível, pouco abrasiva e transparente, são fáceis de limpar e permitem um elevado tempo de armazenagem; como desvantagens são termoplásticos e sofrem fadiga.

Segundo Bandel (1991) os adesivos PVAc são caracterizados como termoplásticos porque a película adesiva apresenta características de reversibilidade

térmica. Devido a sua natureza termoplástica sofrem a ação do meio e, conforme as condições de preparação da superfície a ser colada, e do processo de colagem podem resultar em baixa resistência da linha de cola.

Hespe e Likly (1987) indicam os adesivos à base de emulsões do poli (acetato de vinila) com ligações cruzadas, para serem aplicados em painéis de madeira por apresentarem de baixo tempo de montagem, reduzido tempo de prensagem quando comparado com os adesivos à base de uréia formaldeído; podem curar rapidamente em baixas temperaturas e em rádio freqüência; podem ser Tipo I para uso exterior (adesivo para ambientes com teor de umidade acima de 16%) ou Tipo II para uso interior (adesivo para ambientes com teor de umidade abaixo de 16%), necessitam de pressão entre 50 a 150 lb/pol², possuem menos que 0,1% de formaldeído livre.

Os critérios de classificação da resistência dos adesivos PVAc são baseados nas normas de determinação de classes de durabilidade, sendo que as mais comumente aplicadas para caracterização de uso não estrutural dos adesivos são as normas européias EN-205 e EN-204, que classificam os adesivos em quatro grupos distintos de durabilidade definidos no Quadro 1 (EUROPEAN STANDARD, 2002; EUROPEAN STANDARD, 2001) e as normas americanas ASTM 5751 (ASTM STANDARDS, 1996), que classificam os adesivos como Tipo I e Tipo II, ou seja, de uso exterior ou interior, respectivamente.

NORMATIVAS	CLASSES DE DURABILIDADE	CONDIÇÕES PARA APLICAÇÃO
NORMA EN 204	D1	Uso interior, teor de umidade do ambiente inferior a 15%.
	D2	Uso interior, teor de umidade do ambiente inferior a 18%.
	D3	Uso interior e exterior não diretamente exposto ao ambiente
	D4	Uso interior e exterior, exposto ao tempo com proteção.
NORMA ASTM D5751	TIPO I	Uso não estrutural a úmido, em condições de umidade superior a 16%.
	TIPO II	Uso não estrutural a seco, em condições de umidade inferior a 16%.

QUADRO 1 – CLASSES DE DURABILIDADE E CONDIÇÕES DE APLICAÇÃO DAS PEÇAS COLADAS EM USO FINAL

FONTE: Adaptado de EUROPE NORMATIVE (2001) e ASTM (1996)

3.2.3 Características dos adesivos isocianatos

Todos os isocianatos de importância industrial contêm dois ou mais grupos de isocianatos ($-N=C=O$) por molécula (CONNER, 2001). São compostos orgânicos descobertos por Otto Bayer, em 1937, aplicados para formulação de produtos diversos, tais como na obtenção de poliuretanas em geral.

Os adesivos isocianatos podem ser considerados um dos mais recentes desenvolvimentos da tecnologia de colagem da madeira. Os adesivos líquidos de PU com 100% de sólidos apresentam excelentes propriedades de adesão (devido a natureza polar), excelente resistência química (quando reticulado), flexibilidade, desempenho bom em baixas temperaturas e podem ser curados lenta ou rapidamente. Algumas das desvantagens são: a limitada estabilidade térmica, manuseio, alto custo e limitada estabilidade a hidrólise nos feitos com poliálcool poliéster (POLIURETANOS, 2008).

3.2.3.1 Emulsão polimérica de isocianato (EPI)

O polímero de difenilmetano-diisocianato (MDI) pode ser emulsificado em água, formando uma resina chamada emulsão polimérica de isocianato - EPI (CONNER, 2001), que deve ser ativada pelo uso de um endurecedor ou catalisador. Logo, emulsões poliméricas de isocianato são adesivos bi-componentes, que devem ser misturados antes da aplicação. Devido à elevada reatividade, o tempo de aplicação deve ser ajustado de acordo com a recomendação do fabricante. Entretanto, podem ser utilizadas em equipamentos tradicionais para colagem de madeira. O uso comercial compreende a colagem de painéis, a colagem de plásticos à superfície da madeira e a colagem da alma de OSB na estrutura da flange de uma viga tipo I.

As vantagens destes adesivos são: a elevada resistência à umidade e a possibilidade de colagem de plásticos e substratos não-madeiráveis, porém o alto custo e a necessidade de mistura são as principais desvantagens (FRIHART, 2005).

3.2.3.2 Adesivo poliuretana (PU)

Os componentes principais utilizados na produção de PU como adesivos para madeira são o pré-polímero de difenilmetano-diisocianato (pMDI), disponível nas formas alifáticas ou aromáticas e, um polioliol na presença de um catalisador. No caso da madeira a água é o catalisador da reação que formam a cadeia polimérica.

Na tecnologia de obtenção das poliuretanas existem cinco reações principais dos isocianatos: (1) polióis, formando poliuretanas; (2) aminas, originando poliuréias; (3) água, originando poliuréia e liberando gás carbônico que é o principal agente de expansão nas espumas de PU; (4) grupos uretanos; (5) uréia, resultando na formação de ligações cruzadas alofanato e biureto (VILAR, 2007).

Segundo Frihart (2005) e Vilar (2007) um pMDI é representado por um homopolímero, mas precisa da água para ativação, tal fato não é um problema com a madeira, mas pode ser para a colagem de outros substratos. Na Figura 3 está ilustrado as etapas da reação química do pMDI com a água, que envolve alguns passos:

- O isocianato primeiro reage com a água para formar o ácido carbâmico:

$$R-NCO + H_2O \Rightarrow R-NHCOOH$$
- O ácido carbâmico instável libera dióxido de carbono para formar uma amina:

$$R-NHCOOH \Rightarrow R-NH_2 + CO_2$$
- A amina então reage com outro grupo de isocianato para formar uma uréia:

$$R-NH_2 + OCN-R \Rightarrow R-NHCONH-R$$
- Algumas das moléculas de uréia reagem, posteriormente, com o isocianato para formar um biureto:

$$R-NHCONH-R + R-NHCON(CON-R)-R$$

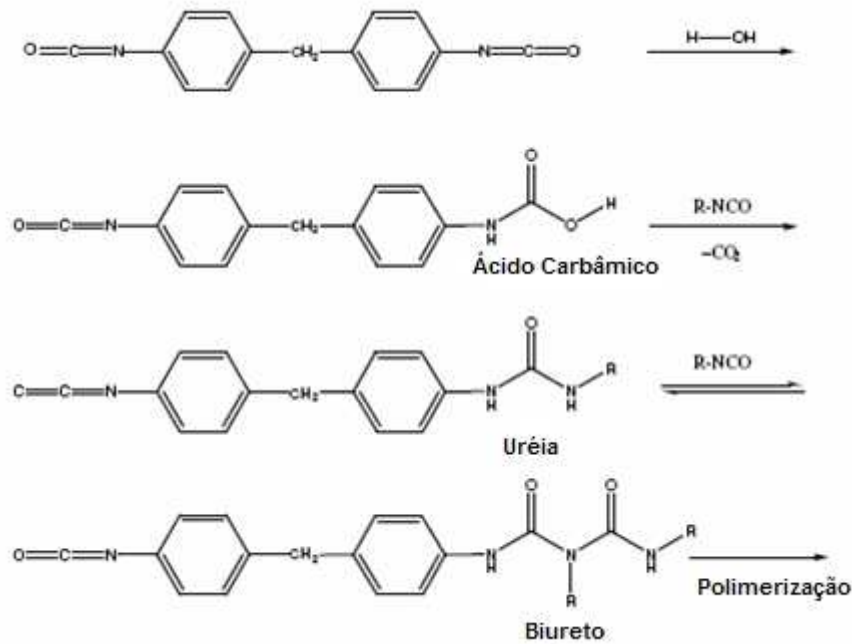


FIGURA 3 - REAÇÕES DO ISOCIANATO
 FONTE: Adaptado de FRIHART (2005)

Na indústria de produtos florestais, o adesivo PU teve sua primeira aplicação na produção de compósitos particulados de madeira, visto que apresenta cura rápida, zero emissão de formaldeído e durabilidade às condições ambientais. São estas características que fazem este adesivo ter destaque no mercado, sendo considerado o mais recente fenômeno nas indústrias da Europa e América do Norte (WENDLER, FRAZIER, 1996).

Os adesivos PU possuem vantagens operacionais e qualitativas que compensam o elevado custo. A grande maioria dos compósitos de madeira produzidos usando pMDI são aplicados em construções, nas quais a exigência de colagem hidroliticamente estável é um requisito essencial, visto que as propriedades de resistência a umidade associada com alta durabilidade são fundamentais (GRUNWALD, 2001).

Bustos et al. (2003) citam que os adesivos à base isocianatos como as poliuretanas estão ganhando aceitação na América do Norte para uma variedade de aplicações estruturais e não-estruturais. Os adesivos poliuretanas reativas (PUR) oferecem características interessantes, como elevada resistência da linha de cola e a cura através da exposição à temperatura ambiente. As colagens obtidas com estes

adesivos apresentam resistência à fadiga, à umidade e a tratamentos de exposição ao calor (PAGEL; LUCKMAN, 1984).

Zhou e Frazier (2001) afirmam que os adesivos pMDI usados na indústria de produtos florestais são valorizados, pois apresentam cura rápida e excelente desempenho. Esse bom desempenho como adesivo para madeira, por muitos anos, foi atribuído a formação uretânica com os grupos hidroxilas da madeira, porém através de seus estudos com ^{13}C e ^{15}N pela técnica de RMN, eles demonstraram que os adesivos pMDI são capazes de formar uma ligação uretânica covalente com a madeira, a qual serve para acentuar a durabilidade da linha de cola, como demonstra a Figura 4.

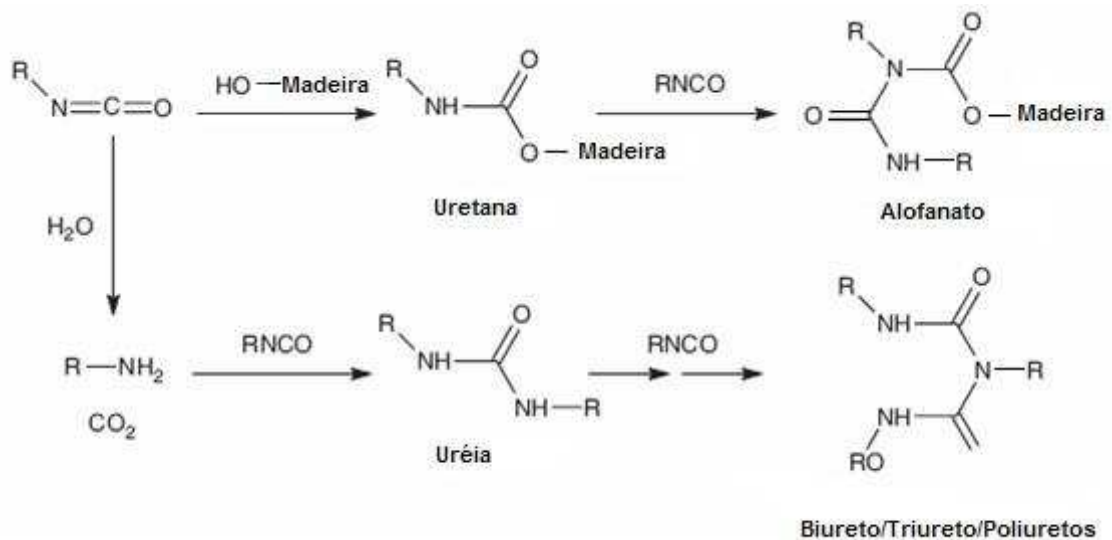


FIGURA 4 - REAÇÃO GENERALIZADA DA RESINA pMDI COM A MADEIRA
 FONTE: Adaptado de DAS et al. (2007)

Wendler e Frazier (1996) através da análise de adesivo isocianato em particulados de madeira pela técnica ^{15}N CP/ RMN concluíram que a baixa temperatura de cura promove a formação de uréia e biuretos, porém são dependentes do teor de umidade da madeira. A química e o desempenho da ligação pMDI-madeira é altamente dependente da posição da linha de cola dentro do painel reconstituído.

3.3 PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE

Painel colado lateralmente (EGP – *Edge Glued Panel*) é um painel composto por n peças de madeira sólida (sarrafos) unidas entre si pela borda através do uso de adesivos recomendados à madeira. São painéis utilizados na indústria de PMVA como componentes para móveis, portas e janelas, de uso externo ou interno, conforme o tipo de adesivo aplicado à formação da união.

3.3.1 Propriedades da madeira que afetam a colagem

A madeira é naturalmente um bom material para colagem. Algumas características intrínsecas da madeira promovem significativas interferências no processo de colagem. A variabilidade que ocorre na massa específica, porosidade entre os lenhos inicial e tardio, entre o cerne e alburno e, ainda nas madeiras de reação, além da presença de extrativos nas cavidades dos elementos anatômicos, são alguns dos fatores que mais interferem no processo de adesão (KOLLMANN; KUENZI; STAMM, 1975; MARRA, 1992).

As propriedades da madeira mais importantes na escolha dos sarrafos para a produção de compensados sarrafeados são as seguintes: umidade, massa específica, contração radial (CR), contração tangencial (CT), contração volumétrica (CV), coeficiente de anisotropia (CT/CR) e coeficiente de retratibilidade volumétrica (MENDES, ALBUQUERQUE e IWAKIRI, 1999).

3.3.1.1 Propriedades anatômicas

A variabilidade estrutural e anatômica existente na madeira afeta de modo significativo o desempenho de uma ligação adesiva (ALBUQUERQUE; LATORRACA, 2000).

O lenho inicial é menos denso e mecanicamente menos resistente que o lenho tardio, enquanto que o lenho tardio é mais denso e mecanicamente mais resistente (WINANDY, 1994).

A estrutura distinta do lenho inicial e tardio em termos de densidade e porosidade da madeira influencia na penetrabilidade do adesivo, podendo resultar na formação da linha de cola fina ou espessa. Este problema pode ser minimizado com a variação na formulação do adesivo, no que se refere à viscosidade, no entanto, é de difícil praticidade, tendo em vista a grande variabilidade da estrutura lenhosa resultante de diferentes planos de corte para obtenção de elementos de madeira.

A porosidade tem relação inversa à massa específica da madeira quando se relaciona com a colagem, pois quanto mais porosa a madeira, menor a sua massa específica e maior será a penetração do adesivo nas cavidades celulares. Logo, quanto maior a massa específica da madeira, menor será a porosidade e menor será a permeabilidade do adesivo. Geralmente, madeiras com maior massa específica costumam apresentar tilos ou impregnações por extrativos diminuindo assim a sua permeabilidade (TIENNE, 2006).

A porosidade da madeira está relacionada à estrutura da madeira e sua densidade, e influencia no fluxo de líquidos através da estrutura lenhosa (IWAKIRI et al., 2005).

Permeabilidade é o termo usado para indicar a taxa de fluxo de gases e fluidos na madeira. A permeabilidade lateral (plano radial e tangencial) é muito menor que na direção longitudinal devido ao grande número de cavidades expostas. A permeabilidade longitudinal pode ser 1000 a 100000 vezes maior que os valores transversais (PANSIN; DE ZEEUW, 1980).

A porosidade e a permeabilidade têm influência significativa na capacidade de adesão entre os materiais, pois conforme a disposição dos espaços vazios haverá a penetração do adesivo, promovendo a adesão mecânica com a madeira e, quanto mais permeável for a madeira maior será a penetração deste adesivo nas cavidades celulares, logo poderá gerar ligações adesivas fracas, de acordo com a viscosidade do adesivo.

A direção da grã refere-se à orientação geral dos elementos verticais (longitudinais ou axiais) constituintes do lenho em relação ao eixo da árvore (ou peças de madeira). Devido ao processo de crescimento, ocorre uma variação natural

no arranjo e direção dos tecidos axiais, originando diversos tipos de grã (BURGER; RICHTER, 1991).

Os efeitos da direção da grã na formação da linha de cola estão principalmente relacionados com a porosidade que ocorre nos diferentes planos de corte (MARRA, 1992).

3.3.1.2 Propriedades químicas

A celulose é caracterizada como um polímero de alta massa molecular, constituído exclusivamente de unidade β -D-glicose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear (KOLLMANN; COTÊ, 1968; BODIG; JAYNE, 1982; KLOCK; MUÑIZ; HERNANDEZ, 2006). Na molécula de celulose (FIGURA 5), cada unidade de glicose contém três grupos hidroxilas livres, ligadas aos carbonos 2, 3 e 6, respectivamente. Nesta molécula, os dois grupos terminais diferem entre si; um é redutor, devido ao grupo hemiacetal e o outro é não-redutor (TANOBE, 2003).

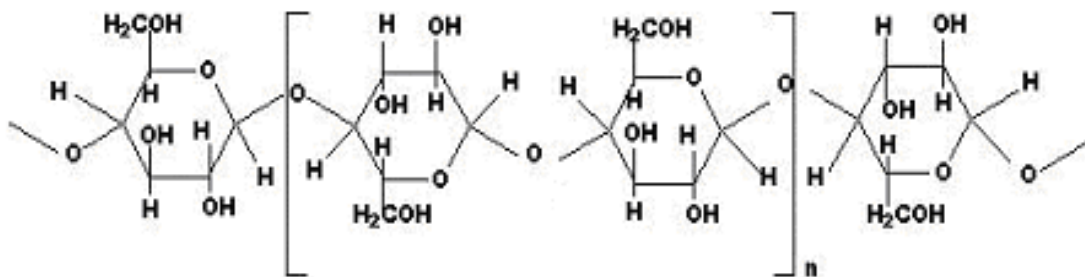


FIGURA 5 – ESTRUTURA QUÍMICA DA MOLÉCULA DE CELULOSE
 FONTE: TANOBE (2003)

A estrutura química e física da celulose regula a sua reatividade. Com referência à estrutura química, têm-se que, os grupos hidroxila podem reagir com agentes de adição em reações de substituição e oxidação; os grupos acetais podem sofrer hidrólise tanto em meio ácido como em meio alcalino; os grupos aldeídos terminais podem ser reduzidos para grupo alcóólico, oxidados para grupo carboxila,

ou, quando na presença de álcali, rearranjados para formar grupos finais alcoólicos ou carboxílicos (SJÖSTRÖM, 1993; FENGEL; WEGENER, 1989).

A hemicelulose é um polímero, em cuja composição pode aparecer as seguintes unidades de açúcar: xilose, manose, glucose, arabinose, galactose ácido galactourônico, ácido glucourônico e ácido metilglucourônico, em proporções variadas, ao contrário das celuloses (KLOCK; MUÑIZ; HERNANDEZ, 2006); são amorfas, logo, a maioria dos reagentes químicos degradam-as mais facilmente que as celuloses. As diferenças químicas existentes entre celulose e hemicelulose afetam as suas reatividades específicas, sendo estas diferenças utilizadas nos processos de separação e modificação (TANOBE, 2003).

A lignina é considerada o terceiro maior componente da parede celular e caracteriza-se como uma substância complexa, amorfa, formada por um polímero tridimensional de unidades de fenil-propano, com ligações tipo C-O-C e C-C, constituídas de unidades básicas de guaiacilpropano, siringilpropano e *p*-hidroxifenilpropano, localizadas em maior concentração na lamela média (KOLLMANN; COTÊ, 1968; BODIG; JAYNE, 1982; FENGEL; WEGENER, 1989; HIGUCHI, 2006).

Os principais grupos funcionais encontradas na lignina são os grupos metoxila (-OCH₃), o qual é o mais característico grupo funcional da lignina; os grupos hidroxilas (-OH), que são de natureza fenólica ou alcoólica, assim como alifáticos primários, secundários e terciários; grupos carbonila (C=O), grupos carboxílico (O-C=O), grupos éter (R-O-R), que podem ser aromáticos ou alifáticos, duplas (C=C) e grupos éster (R-O-C=O) estão também presentes (KLOCK; MUÑIZ; HERNANDEZ, 2006; FENGEL; WEGENER, 1989; TANOBE, 2003) .

Os extrativos são os componentes orgânicos que contribuem para as propriedades da madeira como cor, odor, sabor, resistência ao apodrecimento, densidade, higroscopicidade e inflamabilidade. Extrativos incluem taninos e outros polifenóis, graxas, óleos essenciais, gorduras, ácidos, gomas e resinas (MILLER, 1999).

Dentre as propriedades químicas da madeira que afetam a linha de cola, o teor de extrativos ou componentes acidentais são os mais relevantes para a colagem da madeira. A influência dos componentes químicos da madeira na formação e desempenho da ligação está em função da exposição das regiões de

maior ou menor concentração desses componentes na superfície da madeira a ser colada (IWAKIRI et al., 2005).

De acordo com Vick (1999) a presença dos extrativos na superfície da madeira é a principal causa física e química da inativação da superfície, por esta razão ocorre a perda da capacidade de umectação pelos adesivos, isto é particularmente verdadeiro para as espécies resinosas como o *southern pine* e *douglas-fir*.

Os processos de colagem que são particularmente vulneráveis a contaminação por extrativos são aqueles em que a superfície a ser colada sofre secagem anterior. Dependendo das condições de secagem da madeira, ocorre a migração e concentração excessiva de extrativos na superfície, com a formação da chamada “superfície inativa ou contaminada”, prejudicando o contato entre o adesivo e a madeira. A concentração de extrativos na superfície da madeira pode também retardar a taxa de evaporação da água, aumentando o tempo de prensagem. Os adesivos alcalinos toleram melhor as superfícies “contaminadas” do que os adesivos ácidos (MARRA, 1992).

Outra influência do extrativo se dá na alteração do pH da superfície da madeira. Quando os extrativos depositados na superfície são de caráter ácido estes podem interferir na cura de um adesivo alcalino (fenol formaldeído) acelerando assim uma polimerização prematura e reduzindo o umedecimento, fluxo e penetração do adesivo (TIENNE, 2006).

3.3.1.3 Propriedades físicas

A massa específica básica é um parâmetro importante na caracterização tecnológica da madeira, pois é uma propriedade física altamente herdável e de fácil mensuração (FOELKEL, 1997; ZOBEL; JETT, 1995). Klock (2000) estudando a massa específica para duas espécies de pinus com 11 anos, cita que esta pode variar no sentido base-topo de 0,46 a 0,37 g/cm³ nas árvores de *Pinus maximinoi* e de 0,47 a 0,36 g/cm³ nas árvores de *Pinus taeda* L.

Segundo Marra (1992) madeiras de alta massa específica não somente tendem a contrair e inchar com alterações no teor de umidade. Isso ocorre com uma

força muito maior que em madeiras de baixa massa específica, logo colagens entre madeiras de alta massa específica são sujeitas as grandes tensões conforme a mudança do teor de umidade.

O aumento da massa específica tende a aumentar a resistência da linha de cola, principalmente na faixa de massa específica de 0,7 e 0,8 g/cm³. A partir deste ponto existe uma tendência de diminuir a resistência à ligação colada. A percentagem de falhas que ocorrem em ensaios de cisalhamento é inversamente proporcional a massa específica da madeira (VICK, 1999).

Segundo Serpa et al. (2003) para a obtenção de madeira mais densa, estável e com maior resistência à flexão e à compressão paralela às fibras, é necessário realizar a colheita de árvores mais velhas, pois estas tendem a possuir uma porcentagem maior de madeira adulta, que caracteriza-se por apresentar maior resistência, maior massa específica e maior estabilidade dimensional.

Devido à afinidade dos constituintes da madeira, especialmente a celulose e hemicelulose com água e em razão de sua grande área de acessibilidade, a madeira se caracteriza por ser um material higroscópico. Os materiais higroscópicos apresentam o fenômeno de sorção, isto é, podem absorver ou perder umidade conforme o ambiente a que sejam expostos (DURLO, 1992; TOMASELLI; KLITZKE, 2000).

O teor de umidade e sua distribuição dentro e entre as camadas individuais do produto influenciam na formação e desempenho da ligação entre madeira e adesivo. Este desempenho é influenciado pelas alterações dimensionais da madeira, decorrentes da mudança na umidade relativa do ambiente de uso e geração de tensões na linha de cola (IWAKIRI et al., 2005).

A umidade interfere nas propriedades da madeira reduzindo sua resistência mecânica, seu poder calorífico e, por outro lado facilita sua trabalhabilidade, aumenta o rendimento e qualidade da polpa celulósica e aumenta a susceptibilidade ao ataque de fungos (CASTELO, 2007).

Para Iwakiri et al. (2005) algumas interações de temperatura e umidade podem influenciar positiva ou negativamente na formação da união colada, tal como, a viscosidade de adesivo, pois adesivos com maior viscosidade terá maior taxa de secagem durante a prensagem a quente. Adesivos prensados em prensa quente geram a migração da umidade na direção oposta à fonte de calor, formando um gradiente de umidade em que as linhas de cola das camadas mais internas ficam

com maior conteúdo de umidade, aumentando a mobilidade do adesivo, e conseqüentemente, a sua penetração na madeira, podendo resultar em juntas famintas.

Segundo Durlo e Marchiori (1992) as variações dimensionais provocadas pela contração e inchamento da madeira constituem, conjuntamente com a anisotropia, características indesejáveis da madeira, limitando o seu uso para diversas finalidades ou, ainda, exigindo técnicas específicas de utilização. A contração e o inchamento são variáveis que servem para avaliar a estabilidade dimensional. As madeiras com menores percentuais de contração e inchamento possuem maior estabilidade dimensional e, em geral, são menos propensas a apresentar defeitos de secagem e, logo, menos propensas a desenvolver tensões internas pós-colagem.

As variações dimensionais da madeira são desiguais ao longo das três direções estruturais, sendo função de sua característica anisotrópica. Em geral, observa-se que a contração na direção tangencial é aproximadamente duas vezes maior que na direção radial (PANSHIN; DE ZEEUW, 1980).

Para minimizar o inchamento dos painéis sólidos, deve-se selecionar tábuas obtidas radialmente de espécies com baixa contração radial, por exemplo, teca, pinus, e mogno; devem-se evitar espécies como o eucalipto, bétula, faia, noqueira e carvalho (KEINERT JR., 1989).

3.3.2 Variáveis que influenciam na colagem de painéis

O processo de colagem aplicado à formação de painéis colados lateral é fonte de inúmeras variações, pois além das propriedades da madeira e das características dos adesivos, sofre a influência das máquinas utilizadas e da capacitação da mão-de-obra e, tais variações podem comprometer positiva ou negativamente a resistência mecânica da união colada.

3.3.2.1 Preparação da superfície

Scheikl e Dunky (1998) *apud* Vásquez *et al.* (2003) citam que o umedecimento das superfícies de madeira é significativamente afetado pela sua rugosidade superficial (derivada dos fatores estruturais – heterogeneidade anatômica e direção do corte – e dos efeitos da máquina), mas a penetração depende principalmente do tamanho molecular e viscosidade 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 (TIENNE, 2006).

Özçifçi e Yapici (2007) estudando a influência do processo de mecanização na preparação da superfície da colagem citam que os resultados da resistência da colagem foram afetados pelo processo de preparação. Onde, os maiores resultados de resistência de colagem foram obtidos para a superfície preparada em plaina enquanto que a superfície preparada por serra de fita apresentou os menores resultados de resistência da linha de cola.

3.3.2.2 Teor de umidade da madeira

O teor de umidade da madeira na ocasião da colagem influencia decisivamente na resistência da emenda, no desenvolvimento de rachaduras na madeira e na estabilidade dimensional do produto colado. Geralmente, uma mudança no teor de umidade da madeira desenvolve tensões na linha de cola, cuja magnitude é proporcional a magnitude da tensão gerada em função da própria espécie (SELBO, 1975).

A maioria dos adesivos para madeira não forma uma linha de cola satisfatória em teores de umidade acima de 20%, assim o conteúdo de umidade do substrato, quando da colagem, é um fator muito importante para se obter ligações que apresentem um comportamento adequado em serviço (SILVA, TOMASELLI e IWAKIRI, 1998).

Tienne (2006) cita que as faixas de umidade de melhor adesão para a madeira estão entre 6-14% e que valores abaixo do valor inferior requerem uma formulação específica do adesivo.

He e Yan (2005) citam que o processo de cura de um polímero de difenilmetano diisocianato (pMDI) com a madeira é afetado significativamente pela umidade da madeira, pois a reação do isocianato é altamente sensível a água.

3.3.2.3 Quantidade de adesivo aplicado

A quantidade de adesivo aplicado (geralmente expresso em quilogramas de adesivo úmido por metro quadrado da área a ser colada) varia consideravelmente com o tipo de adesivo usado, com o produto que será colado, a espécie, o teor de umidade da madeira, a temperatura e umidade da área de colagem (SELBO, 1975).

Geralmente, 200 gramas por metro quadrado de superfície são suficientes para a formação da linha de cola (FRANKLIN ADHESIVES, 2009).

3.3.2.4 Tempo de montagem

Entende-se como tempo de montagem o período decorrido entre a aplicação do adesivo na superfície da madeira e a aplicação de pressão para a união dos substratos. Tempo em aberto é o tempo entre a aplicação do adesivo e a união das peças, e tempo em fechado é o tempo entre a união das peças e a aplicação de pressão.

De modo geral, o tempo de montagem, ou seja, o tempo entre a aplicação do adesivo e a aplicação de pressão nas peças não deve exceder 5 minutos (FRANKLIN ADHESIVES, 2006).

3.3.2.5 Pressão de colagem

A pressão de colagem é definida como a força necessária para promover a adesão entre os dois substratos, fazendo com que as peças de madeira a serem coladas tenham uma área de contato suficiente para produzir uma linha de cola fina e uniforme, logo promovendo a adesão, com resistência necessária para manter a união.

Pressões de colagem muito altas podem promover uma movimentação excessiva do adesivo fazendo com que ele transborde para fora da junta colada, enquanto que pressões muito baixas podem diminuir a penetração do adesivo pela madeira (TIENNE, 2006).

Iwakiri et al. (2005) citam que para a colagem de painéis de madeira compensada o nível de pressão a ser aplicado está em função principalmente, da densidade da madeira, superfície da lâmina e da gramatura. Recomendam a prensagem de painéis constituídos de lâmina de madeira de baixa densidade, com pressão na faixa de 6 a 10 kgf/cm² e para lâminas de madeira de maior densidade, pressão na faixa de 10 a 15 kgf/cm².

Nascimento et al. (2002) estudaram três níveis de pressão para o comportamento de ligações adesivas na madeira de pinus, sendo observado um aumento na resistência ao cisalhamento até a pressão de 1,0 MPa e, acima desse valor houve queda na resistência.

3.3.2.6 Tempo de prensagem

O tempo de prensa é dependente do adesivo utilizado, espécie de madeira, teor de umidade, condições do ambiente e espessura da linha de cola. O tempo de prensa varia conforme as condições da fábrica, podendo ser 30 minutos a algumas horas (FRANKLIN ADHESIVES, 2009).

3.3.2.7 Condições ambientais

A temperatura da madeira, do adesivo e do ambiente são fatores importantes na determinação da velocidade de secagem ou cura do adesivo. A

temperatura de cura deve ser maior que a temperatura mínima de uso do adesivo, isto inclui a temperatura da madeira a ser colada, além da temperatura do ar e do adesivo (FRANKLIN ADHESIVES, 2009).

A umidade do ar afeta a velocidade de secagem do adesivo PU, pois a reação do adesivo é dependente da quantidade de água presente no ambiente de colagem. Quanto maior a umidade do ar, maior a velocidade de cura deste tipo de adesivo (VILAR, 2007).

3.4 RESISTÊNCIA DA MADEIRA E DE PAINÉIS DE MADEIRA

A madeira é classificada como um material ortotrópico, ou seja, apresenta três planos perpendiculares de simetria elástica, que são correspondentes às direções longitudinal, tangencial e radial (BODIG; JAYNE, 1982; GREEN; WINANDY; KRETSCHMANN, 1999; NIELSEN, 1998).

A elasticidade significa que a deformação produzida em um corpo sólido sob a ação de baixa tensão é completamente recuperada após o alívio da carga. A propriedade elástica é característica de materiais sólidos abaixo de um certo limite de tensão, este ponto é chamado limite proporcional ou limite elástico; acima deste limite deformações plásticas ou fraturas irão ocorrer. Na prática, as deformações elásticas e plásticas são expressas no diagrama de tensão versus deformação (KOLLMANN; COTÊ, 1968; BODIG; JAYNE, 1982; GREEN; WINANDY; KRETSCHMANN, 1999).

A Lei de Hooke exemplifica que o limite proporcional é expresso pela relação entre as cargas aplicadas e as deformações correspondentes. A madeira deforma-se segundo essa lei, assim como a maioria dos materiais apresenta uma região inicial de comportamento elástico e linear (BODIG; JAYNE, 1982; NIELSEN, 1998).

A capacidade de um material de resistir à aplicação de uma força, de cargas externas, a choques ou esforços que tendem alterar seu comportamento elástico até causar deformação irreversível ou ruptura é denominado resistência. A resistência de um material é obtida através de ensaios convencionais, realizados dentro de padrões normativos (NIELSEN, 1998).

Na indústria de produtos florestais a caracterização do comportamento elástico e da resistência da madeira e dos compósitos de madeira é um parâmetro importante para a definição das condições mínimas e máximas de esforço para o uso final do produto de madeira. Muito têm se pesquisado sobre o tema da qualidade e resistência dos adesivos para aplicações estruturais em madeira laminada colada, para emendas dentadas de uso estrutural, vigas estruturais em formato “I” (MELO; CARRASCO, 2004; OLIVEIRA JUNIOR; AZAMBUJA; DIAS, 2006; PRADA, 2003; CUNHA, 2007), pois cresce a demanda pelo melhor aproveitamento da madeira e a necessidade de usos de matérias-primas renováveis.

Segundo Frihart (2005) a resistência do adesivo é definida mecanicamente como a força necessária para separar os substratos que estão colados. A resistência mecânica é dependente das ligações químicas primárias e secundárias da cadeia do polímero do adesivo, da madeira e da interface madeira/adesivo.

As tensões geradas pela interação entre a madeira e o adesivo são de suma importância no balanço geral da resistência do painel. Quanto maior a resistência da linha de cola em relação à resistência da madeira, maior será a percentagem de falhas da madeira na interface com o adesivo (IWAKIRI et al., 2005).

Melo e Carrasco (2004) afirmam que o adesivo tem papel fundamental para a boa qualidade de peças de madeira laminada colada, portanto para um bom desempenho de estruturas de madeira laminada colada (MLC) é fundamental a fabricação sob rígido controle de qualidade com a escolha de um adesivo de boa resistência mecânica e resistência à ação das intempéries.

O tipo de adesivo, o tempo de cura e a pressão de aplicação têm grande influência no comportamento de resistência das emendas (BUSTOS et al., 2003).

Ligações de madeira com alta resistência resultam quando adesivos poliuretanas reativos são usados e quando a superfície foi preparada cuidadosamente antes da colagem (KOLLMANN; KUENZI; STAMM, 1975).

Os estudos de Özçifçi e Yapici (2007) demonstraram que a resistência da colagem é dependente do tipo de preparação da superfície, da direção de corte (radial ou tangencial), dos adesivos e das espécies de madeira. E avaliando diferentes tipos de adesivos, encontraram maior resistência da colagem para o adesivo PVAc e menor para o adesivo PU (D-VTKA).

Vital, Maciel e Della Lucia (2006) estudando a qualidade de juntas coladas com lâminas de madeira oriundas de três regiões do tronco de *Eucalyptus grandis*,

Eucalyptus saligna e *Pinus elliottii*, através da análise estatística da resistência ao cisalhamento, encontraram diferenças significativas entre espécies, tipo de adesivo e combinações de lâminas e, observaram ainda uma interação significativa entre espécie e tipo de adesivo.

Hespe (1987) comparando a durabilidade de um polímero de emulsão reforçada (REP) com os adesivos PVAc e EPI, concluiu que os adesivos REP's oferecem resistência a água superior a um adesivo *crosslinking* de PVAc e são equivalentes aos adesivos MUF e EPI.

Uysal (2005) estudando a resistência da colagem e a estabilidade dimensional entre diferentes tipos de adesivos e espécies de madeira observou os melhores resultados para a madeira de *Pinus sylvestris* e adesivo uréia-formaldeído (UF) e adesivo D-VTKA.

Fotsing e Alexis (2003) avaliando a resistência de adesivos poli (acetato de vinila), pela norma ASTM D905, comercializados no mercado da madeira de Cameron, encontraram resistências médias da linha de cola variando entre 4,9 a 15,4 kN, conforme o produto avaliado.

Nascimento *et al.* (2002) estudando a resistência ao cisalhamento do adesivo resorcinol em madeira de reflorestamento, encontraram para a madeira de pinus valor igual a 12,1 MPa, na condição de gramatura de 300 g/m² e pressão aplicada de 1,0 MPa, conforme a norma ASTM D-3110.

3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O princípio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) se baseia no uso de um feixe de elétrons, extremamente estreito aplicado para varrer a amostra, isto é, o feixe de elétrons é movido para diante e para trás enquanto passa através da amostra, fazendo que a mesma emita elétrons. Logo, a imagem é construída em seqüência, no tempo, na medida em que a amostra é varrida. Os equipamentos MEV apareceram no mercado, pela primeira vez em 1965, e desde então se têm revelado indispensáveis em muitos tipos de pesquisa biológica, contribuindo para a classificação e taxonomia de insetos e fungos, estudo de

morfologia de polens e em pesquisas de superfícies de diversas estruturas de plantas e animais (GALLETI, 2003).

Brown, Loferski e Frazier (2007) aplicaram a técnica de MEV e a microscopia de fluorescência para avaliar o desempenho e durabilidade de três tipos de adesivos PVAc e comprovaram pelas imagens que a exposição a tratamentos de envelhecimento acelerado tem um efeito dramático no desempenho dos adesivos PVAc, sendo que somente um dos tipos de adesivos testados resistiu ao tratamento de fervura e vácuo.

Smith, Dai e Ramani (2002) estudando o intertravamento mecânico de adesivo termoplástico, à base de polipropileno, com a madeira através da técnica de microscopia eletrônica de varredura observaram que o adesivo se conforma com as características da madeira através e, penetra nos tecidos vasculares da madeira por mais de 150 μm através das aberturas transversais de 15 μm de diâmetro além de penetrar por centenas de microns através dos grandes canais.

Singh et al. (2008) combinaram as técnicas de microscopia leve, microscopia eletrônica de varredura e microscopia confocal de fluorescência por varredura para a avaliação da interface entre madeira e adesivo em compensado de *Pinus radiata* e concluíram que essas técnicas fornecem novas fundamentações para explicar as interligações mecânicas do adesivo nos tecidos da madeira e o desempenho do adesivo.

Segundo Tanobe (2003) o comportamento da fratura em compósitos é afetado por muitas variáveis, incluindo a natureza das fibras e da matriz, a interação fibra-matriz, a orientação das fibras, o teor de vazios, a carga e as condições ambientais ao qual foram submetidas às amostras. E a utilização da MEV auxilia à caracterização destas variáveis.

3.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

A radiação infravermelha (IV) corresponde aproximadamente a parte do espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e das microondas (FIGURA 6).

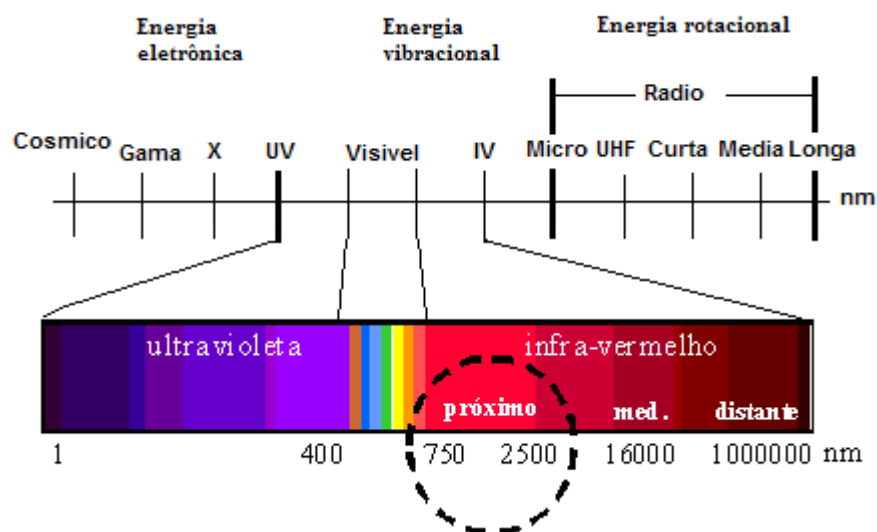


FIGURA 6 - ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO

FONTES: HEIN, CAMPOS & FREITAS, 2008

A porção de maior utilidade para a identificação de compostos orgânicos está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} . O espectro infravermelho é convenientemente dividido em radiação no infravermelho próximo, médio e distante; os limites aproximados de cada um são apresentados no Quadro 2 (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Região	Intervalo de Comprimento de Onda (λ), μm	Região de número de onda (ν), cm^{-1}	Região de frequência (ν), Hz
Próximo	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Mais usada	2,5 a 15	4.000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

QUADRO 2 - REGIÕES ESPECTRAIS DO INFRAVERMELHO

FONTES: SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002

De acordo com Skoog, Holler e Nieman (2002) os espectros infravermelhos de absorção, emissão e reflexão de espécies moleculares podem ser racionalizados supondo-se que todos se originam de diversas variações de energia causadas por transições de moléculas de um estado vibracional ou rotacional de energia para outro. O espectro vibracional aparece como uma série de bandas em vez de linhas,

porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância, isto é $A = \log_{10} (1/T)$ (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

A espectroscopia infravermelha se baseia no fato de que os diversos tipos de ligações químicas e de estruturas moleculares existentes numa molécula absorvem radiação eletromagnética na região do infravermelho, em comprimentos de onda característica e, como consequência os átomos envolvidos entram em vibração. Dois tipos fundamentais de vibrações moleculares podem ser distinguidos: o estiramento, onde os átomos vibram no mesmo eixo, variando a distância entre eles e, a deformação, onde a posição dos átomos em vibração muda em relação ao eixo da ligação (STEVENSON, 1994).

O princípio da técnica NIR para determinação de compostos orgânicos e inorgânicos envolve o estudo da interação da radiação eletromagnética, nas regiões do infravermelho próximo, com os materiais (SO et al., 2004).

A região do infravermelho próximo compreende a região do espectro desde 780 nm a 2500 nm no qual o espectro pode ser caracterizado pelos sinais das variações das bandas de absorção e pela combinação das vibrações fundamentais associadas às ligações C-H, O-H e N-H (SO et al., 2004). O Quadro 03 exemplifica as regiões do infravermelho próximo e suas atribuições.

Comprimento de Onda (nm)	Tipos de Ligações	Atribuições
2200-2500	C –H	Combinação de vibrações
1800-2200	O-H, N-H	Combinação de vibrações
1600-1800	C-H	Vibração do 1º harmônico
1420-1600	N-H, O-H	Vibração do 1º harmônico
1300-1420	C-H	Combinação de vibrações
1100-1300	C-H	Vibração do 2º harmônico
800-900	N-H, C-H	Vibração do 3º harmônico

QUADRO 3 - REGIÕES DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO E SUAS ATRIBUIÇÕES
 FONTE: PASQUINI, 2003

Qualquer material sólido quando iluminado com uma radiação monocromática emitida por um equipamento NIR pode apresentar o seguinte comportamento: a radiação incidente será refletida na superfície da amostra (conhecida como refletância especular), atravessará em profundidade a amostra e será refletida (refletância difusa), passando internamente toda a amostra (transmitância), podendo ser completamente absorvida (absorbância) ou podendo ser perdida em refrações internas ou espalhamento (ACUNA, 2006).

3.6.1 Espectroscopia NIR aplicada à indústria de base florestal

A aplicação inicial do NIR em estudos florestais focalizou a nutrição e qualidade do material, demonstrando alta correlação para o teor de N ($r=0,95$), celulose e lignina ($r= 0,90$) (NEWMAN et al., 1994; HIUKKA, 1998). Diversos trabalhos demonstraram a importância do NIR para determinar a composição química da madeira, tais como lignina, glicose, xilose, manose, galactose, arabinose em serrapilheira de eucalipto e pinus (SCHIMLECK et al., 1997; HIUKKA, 1998, KELLEY et al., 2004).

De acordo com So et al. (2004) a rápida avaliação das propriedades da madeira usando os espectros do NIR é um campo crescente que tem implicações relacionadas com a qualidade da madeira e, ultimamente, com o melhoramento genético de árvores.

No Brasil, a técnica de espectroscopia do infravermelho tem sido aplicada com sucesso na pesquisa para a determinação das propriedades da madeira na indústria da celulose e papel (NISGOSKI, 2005; SAMISTRARO, 2008) e na aplicação industrial através do monitoramento on-line utilizado na empresa Votorantin Celulose e Papel (VCP), onde um dos principais benefícios da técnica do NIR está sendo o controle do consumo específico de madeira, a redução da variabilidade do número Kappa, controle e redução da carga de álcali ativo usada no digestor e os resultados do teor de umidade e da massa específica dos cavacos de madeira antes do uso industrial (CALDEIRA et al., 2008).

Nisgoski (2005) concluiu que a técnica NIR mostrou-se eficiente para avaliar as características anatômicas e do papel de clones de *Pinus taeda* L. utilizando-se madeira maciça.

So et al. (2004) pesquisando a aplicação do NIR para madeira preservada, citam que a técnica de espectroscopia do infravermelho próximo combinada com a análise multivariada pela técnica dos componentes principais (PCA) aplicam-se com sucesso para a distinção de madeira tratada com preservativos CCA, ACZA, e ACQ e, para a separação de diferentes espécies de madeira.

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) é um método rápido, eficiente e não-destrutivo e, através das análises de propriedades físico-químicas da madeira de *Eucalyptus* sp realizadas por Silva et al. (2008) demonstrou altas correlações para as propriedades avaliadas como a massa específica básica (87%) e teor de lignina (86%).

Através da técnica de espectroscopia de infravermelho pode-se monitorar a cura do adesivo, pois esta pode identificar a solidificação do adesivo, mas não todas as fases da cura do adesivo, a interação com o aderente, ou finalmente a qualidade da colagem. A cura do adesivo e a qualidade da colagem podem ser determinadas efetivamente com técnicas de ultra-som (BEAL, 2007).

A técnica da espectroscopia de infravermelho próximo por transformada de Fourier (FT-NIR) é viável como um método rápido e consistente de monitoramento direto dos efeitos das mudanças na formulação de resinas quando avaliada como um novo procedimento em escala laboratorial (DESSIPRI et al., 2003).

Cowan e Landers (2007) aplicando a técnica NIR para a análise quantitativa de chapas de OSB preparadas com resina MDI e fenol-formaldeído encontraram

coeficiente de correlação (R^2) de 0,954 e 0,950, respectivamente, para a calibração da quantidade de adesivo aplicada à formação da chapa.

Rials, Kelley e So (2002) usaram a técnica NIR para a predição das propriedades mecânicas de painéis MDF com correlações entre os dados obtidos por espectrofotometria NIR e os obtidos pelos métodos convencionais. Concluindo que é possível prever com boa aproximação o MOE, MOR dos painéis MDF, os resultados destacam o NIR para monitoramento de processo e controle de qualidade.

A técnica NIR aplicada à predição das propriedades das chapas de madeira é um ramo pouco explorado para painéis colados devido às inúmeras interações possíveis entre o adesivo e a madeira. Porém, já existem patentes registradas abordando a aplicação da técnica de NIR voltada ao monitoramento de produtos colados de madeira, como a de Dessipri et al. (2002), registrada como WO 02/051898 A1, que controla a produção da composição de resinas aquosas base formaldeído aplicada a fabricação de painéis reconstituídos de madeira, através do monitoramento da mistura e da reação e, a patente de MBachu e Congleton (2004), registrada como WO 2004/045816 A2, que aborda o monitoramento da quantidade de resina aplicada durante a montagem de compósitos de madeira.

3.7 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

Devido ao tamanho e a complexidade das informações contidas em um único espectro, pois este registra a intensidade de absorção em mil ou mais comprimentos de onda, gerou-se a necessidade de criação de ferramentas novas e mais sofisticadas para tratar e extrair as informações relevantes desse grande conjunto de dados. Surgiu então a Quimiometria, que é uma área especificamente destinada à análise de dados químicos de origem multivariada (FERREIRA et al., 1999).

A quimiometria é um campo interdisciplinar que envolve estatística multivariada, modelagem matemática, ciência da computação e química analítica (CÔCCO, 2008) e divide-se em algumas áreas principais, como: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento e

classificação de padrões, calibração multivariada, monitoramento e modelagem de processos multivariados e métodos de inteligência artificial (OTTO, 1999).

Ferraz et al. (2000) citam que devido à natureza complexa da madeira, muitas das bandas observadas pelo FT-IR não podem ser diretamente relacionadas a um componente, por esta razão a análise multivariada têm sido frequentemente usada para correlacionar os dados dos espectros de IR e do NIR com mudanças na estrutura ou composição da madeira durante processamento químico ou físico.

Segundo Cordeiro (2006) a calibração multivariada consiste em explorar toda a informação fornecida pela técnica instrumental utilizada, condição que favorece a previsão de uma resposta de interesse com discrepância mínima, mesmo em condições de severa interferência inter-espécies. Ou seja, busca encontrar um algoritmo matemático que estabeleça uma relação entre os dados de referência do analito e a resposta instrumental (SAMISTRARO, 2008).

Para Parreira (2003) a calibração multivariada tem como principais vantagens o fato de permitir determinações simultâneas de mais de um analito de interesse, permitir determinações mesmo na presença de interferentes e, apresentar uma diminuição do erro estimado no modelo devido ao fato de ser um método que utiliza múltiplas variáveis.

A calibração tanto multivariada como univariada é um processo de dois passos: calibração e validação, cujo objetivo da calibração é produzir um modelo que relacione os dados espectrais com os valores de concentração obtidos por um método de referência, assim para n amostras, k componentes e p número de onda, duas matrizes são formadas: a matriz X contendo os dados espectrais $[X(n, p)]$ e a matriz Y contendo os dados de concentração $[Y(n, k)]$. Logo, o próximo passo na calibração é encontrar um modelo matemático que reproduza Y a partir da matriz X (MESSERSCHIMDT, 1999; FERREIRA et al., 1999).

3.7.1 Pré-tratamento de dados

Um pré-processamento de dados ou escalonamento pode ter uma influência significativa (positiva ou negativa) na modelagem, e também relacionar os dados químicos ou físicos, facilitando a análise (BRERETON, 2007).

A etapa de pré-tratamento é uma etapa prévia importante em um tratamento de dados, pois muitas vezes os dados são expressos em grandezas diferentes, ou apresentam muitos ruídos, e conforme a informação desejada, isto poderá ou não comprometer a análise (CARNEIRO, 2008). Um tratamento prévio dos dados muitas vezes resolve este tipo de problema (JOHNSON; WICHEM, 1998).

Os pré-tratamentos dos dados têm como objetivo minimizar ruídos, eliminar amostras anômalas e informações sobrepostas da propriedade de interesse, bem como de interferentes. São aplicados antes da análise por componentes principais (PCA) e/ou das análises de regressão (PLS, PCR, MLR), conforme a necessidade do analista.

Medidas em diferentes unidades e variáveis com diferentes variâncias podem afetar a distribuição e uniformidade dos dados espectrais. Este fato pode ocasionar dificuldade na análise dos dados, interferindo na extração de informações relevantes, bem como na sua interpretação (FERREIRA et al., 1999).

As técnicas de pré-tratamentos apresentadas a seguir são apenas algumas dentre muitas disponíveis para a análise qualitativa e quantitativa de dados espectrais.

3.7.1.1 Suavização (*Smoothing*)

A suavização ou alisamento dos dados é uma técnica importante na interpretação de extensos conjuntos de dados experimentais, nos quais o sinal é acompanhado de ruído.

Cocô (2008) cita que o método mais simples de suavizar dados flutuantes é através de uma média móvel. Neste procedimento utiliza-se um número fixo de pontos, adiciona-se suas ordenadas e divide-se pelo número de pontos para obter uma ordenada média no centro da abscissa do grupo. Em seguida o ponto que está no final do grupo é abandonado e o próximo ponto no outro final é adicionado, e o processo se repete. Este processo é fundamentado no método de convolução (SAVITZKY; GOLAY, 1964). Nesta aproximação, o mínimo quadrado do valor de um dado ponto é calculado e ponderado em combinação do mesmo, mais m pontos em cada lado. Isto corresponde a um movimento ($2m + 1$ pontos) no ajuste por mínimos quadrados através dos dados (GORRY, 1990).

3.7.1.2 Normalização pela intensidade do pico

Todas as intensidades do espectro são subtraídas do menor valor de intensidade (a_j) e cada espectro é então dividido pelo maior valor de intensidade (b_j) (MESSERSCHIMDT, 1999). O espectro normalizado é calculado como:

$$X_n = \frac{(X_{ij} - a_j)}{b_j} \quad (1)$$

onde:

X_n = espectro normalizado

3.7.1.3 Correção do espalhamento multiplicativo

Esta técnica, também conhecida como correção do fator multiplicativo do sinal, derivada do termo em inglês *Multiplicative Scatter Correction* (MSC), corrige o efeito do espalhamento da luz para as medidas de reflectância difusa no infravermelho próximo (NIR), causadas principalmente, pela falta de homogeneidade ótica das amostras (MESSERSCHIMDT, 1999; CARNEIRO, 2008).

O espalhamento para cada amostra é estimado em relação ao de uma amostra de referência (espectro médio das amostras, \mathbf{X}'). Cada espectro da amostra é corrigido para que todos tenham o mesmo nível de espalhamento da amostra de referência. Essa correção assume que o coeficiente de espalhamento é o mesmo para todos os comprimentos de onda. Estima-se por regressão para cada espectro individual (\mathbf{X}) os parâmetros \mathbf{a}_i e \mathbf{b}_i . O espectro corrigido é explicado em um modelo linear simples (MARTENS; NAES, 1996; POPPI, 2004).

$$X = (a_j + b_i).X \quad (2)$$

onde:

X = espectro corrigido

X' = espectro médio

a_i, b_i = parâmetros estimados por regressão dos quadrados mínimos

3.7.2 Análise por componentes principais (PCA)

Os dados obtidos pelo NIR podem ser avaliados qualitativamente por técnicas de agrupamento, tal como, a análise por componentes principais (PCA), que consiste em uma manipulação da matriz de dados com objetivo de representar as variações presentes em muitas variáveis, através de um número menor de 'fatores' (rotineiramente denominados de fatores, componentes principais, variáveis latentes ou ainda autovetores) (CÔCCO, 2008). Um novo sistema de eixos é gerado para representar as amostras, no qual a natureza multivariada dos dados pode ser visualizada em poucas dimensões (FERREIRA, 1999).

A análise por componentes principais (PCA) é uma das técnicas multivariadas mais comuns empregadas em espectroscopia de infravermelho. O objetivo deste método é decompor a matriz de dados e concentrar a fonte de variabilidade dos dados dentro das primeiras componentes principais. Em síntese, a PCA é um método que tem por finalidade básica, a redução da dimensionalidade dos dados a partir de combinação lineares das variáveis originais (FERREIRA, 1999).

È um modo de identificar padrões nos dados e expressá-los de maneira que suas similaridades e diferenças sejam evidenciadas. A análise PCA decompõe a matriz X em duas matrizes menores, uma denominada *scores* (T) e outra denominada *loadings* (P) (BRERETON, 2000), conforme ilustra a Equação 3 e a Figura 7:

$$X = T \cdot P \quad (3)$$

onde:

X = matriz

T = *scores*

P = *loadings*

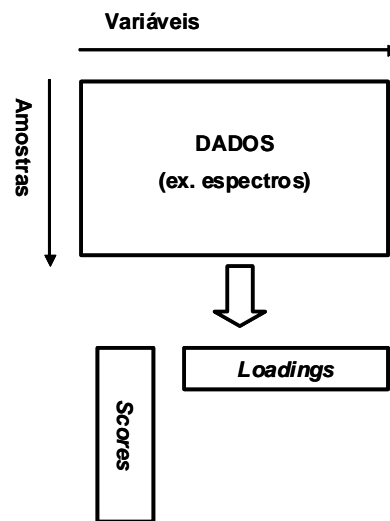


FIGURA 7 - PRINCÍPIO DO PCA
 FONTE: CÔCCO (2008)

Hori e Sugiyama (2003) aplicaram a microscopia de FT-IR com a técnica de análise por componentes principais para avaliar a parede celular de diferentes espécies de coníferas e, observaram que o método detecta pequenas diferenças espectrais entre os tipos de células ao invés das espécies, e é capaz de prever as características dos componentes químicos em cada tipo de célula.

3.7.3 Análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

Os dados podem ser avaliados quantitativamente, através de métodos de regressão, sendo que as mais comuns são Regressão Linear Múltipla (MLR), Regressão por Componentes Principais (PCR) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS – *Partial Least Squares*) e, em todas se pressupõe uma relação linear entre os dados espectrais e a concentração ou propriedade a ser determinada (PASQUINI, 2003).

O método PLS é um método de regressão que fornece modelos que relacionam os blocos de variáveis X e Y . Deste modo, as informações das medidas espectrais e das concentrações ou propriedades são utilizadas simultaneamente na fase de calibração (CARNEIRO, 2008).

A regressão através do método PLS pode solucionar problemas de colinearidade, com satisfatória habilidade de previsão. Por este motivo esta técnica é adequadamente aplicada em dados espectrais. As informações das variáveis são comprimidas, tornando-se mais robustos e como consequência, os modelos soa mais fáceis de serem interpretados e os ruídos espectrais podem ser mantidos fora do modelo, na forma de resíduos (MARTENS; TORMOD, 1996).

Côcco (2008) cita que um princípio importante do PLS é que a modelagem da informação da concentração da matriz Y é tão importante quanto a modelagem da informação da matriz X . Com base nesse princípio, o PLS encontra uma variável que maximiza o produto dos dados experimentais (X) com as concentrações (Y), freqüentemente chamado de covariância. Em termos físicos, o PLS assume que existem erros em ambas as matrizes, as quais são de igual importância. Existem muitas maneiras de expressar este fato e uma conveniente pode ser:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P} + \mathbf{E} \quad (4)$$

$$\mathbf{c} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{q} + \mathbf{f} \quad (5)$$

onde: X representa as medidas experimentais e, c as concentrações; T representa a matriz em ambas as equações; E é a matriz de erro para a matriz X e f é um vetor dos erros da matriz c ; P são os *loadings* e q é um vetor análogo aos *loadings* (BRERETON, 2007).

A regressão baseada em PLS segue as etapas de calibração (na qual são utilizados os espectros de absorção das amostras do conjunto de calibração pra a construção de um modelo matemático que melhor ajuste os dados espectrais aos valores de referência do parâmetro desejado); a validação interna (que avalia o erro de previsão de amostras que pertencem ao conjunto de calibração, também conhecida como validação cruzada); e validação externa (na qual se avalia o poder de previsão do modelo construído utilizando amostras externas ao conjunto ou que não participaram da etapa de calibração). Esse último conjunto de amostras é

conhecido também como conjunto de validação (SCAFI, 2005; FERREIRA et al., 1999).

A etapa de validação é extremamente importante, pois os resultados dessa etapa indicarão se o modelo construído é adequado ou não para efetuar a determinação do parâmetro desejado (CARNEIRO, 2008).

O procedimento na validação cruzada (*Cross-Validation*) se dá removendo uma amostra ou um determinado grupo de amostras da matriz de dados original, o modelo de calibração é estabelecido nessa matriz e a partir desse modelo as propriedades do conjunto removido são previstas, repetindo para cada amostra removida do conjunto ou para cada pequeno grupo de amostras (SAMISTRARO, 2008).

Os parâmetros comumente utilizados para avaliar a eficácia dos modelos construídos são o PRESS – *Prediction Residual Error Sum of Square* (EQUAÇÃO 6), o SECV – *Standard Error of Cross Validation* (EQUAÇÃO 7) e o SEP - *Standard Error of Prediction* (EQUAÇÃO 8), onde a diferença entre estes dois últimos erros está no fato de o SECV levar em conta o número de componentes principais utilizados (ASTM E1655, 2000; PARREIRA, 2003).

$$PRESS = \sum (Y - Y_j)^2 \quad (6)$$

$$SECV = \sqrt{\sum \frac{(Y_i - Y_j)^2}{(n - k - 1)}} \quad (7)$$

$$SEP = \sqrt{\sum \frac{(Y_i - Y_j)^2}{n}} \quad (8)$$

onde:

Y_i é o valor previsto para a amostra i utilizando o modelo;

y_i é o valor medido para a amostra i ;

k é o número de fatores utilizados;

n é o número de amostras do conjunto de calibração.

Ainda pode-se avaliar a habilidade de previsão de um modelo através do coeficiente de correlação (R^2) e pela relação de desempenho do desvio (RPD), obtida pela relação entre o desvio dos dados obtidos por análise convencional pelo erro padrão da validação cruzada. Fornecendo uma padronização do erro padrão da previsão e tornando possível a comparação de diferentes propriedades (WILLIANS; SOBERING, 1993).

Outro critério a ser analisado na modelagem são as amostras anômalas ou *outliers*, que se caracterizam como elementos muito diferentes ou que apresentam erros grosseiros quando comparados à maioria dos dados (CARNEIRO, 2008). Para a detecção de amostras anômalas usa-se duas grandezas complementares: *leverage* e resíduos de *Student*.

A análise do gráfico dos resíduos de *Student versus leverage* para cada amostra é a melhor maneira de se determinar amostras anômalas. Um valor de *leverage* pequeno indica que a amostra em questão influencia pouco na construção do modelo de calibração. Amostras com altos resíduos, mas com pequena *leverage* provavelmente tem algum erro no valor da concentração, que deve, de preferência, ser medida novamente. Outra opção será a exclusão de tal amostra do conjunto de calibração. Amostras com resíduos e *leverage* altos devem ser sempre excluídas e o modelo de calibração reconstruído (CÔCCO, 2008).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 PROCEDÊNCIA DOS PAINÉIS COLADOS DE MADEIRA

A Figura 8 representa a procedência dos painéis colados lateralmente e os ensaios aplicados para a análise das amostras.

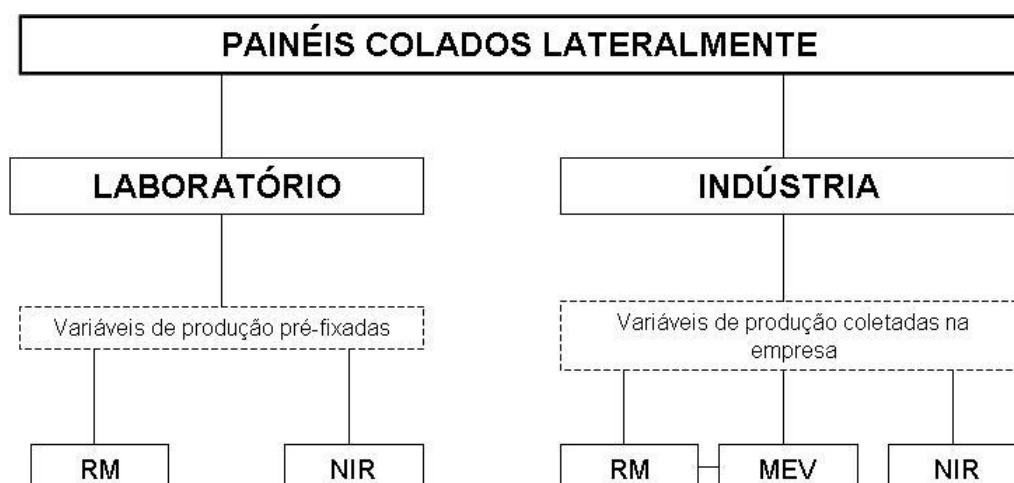


FIGURA 8 – FLUXOGRAMA DE PROCEDÊNCIA DAS AMOSTRAS E ENSAIOS
FONTE: O autor (2008)

4.1.1 Laboratório

Os painéis de madeira colados lateralmente em *Pinus taeda* L., foram produzidos no Laboratório de Aplicações para a Madeira, da empresa National Starch & Chemical Industrial Ltda, utilizando-se variáveis de processo controladas e pré-fixadas, e colados através do uso de prensa de alta frequência Maquimóvel PAF 1200, para o adesivo PVAc e de prensa fria tipo carrossel Metalúrgica América, para os adesivos EPI e PU.

Foram usados três tipos de adesivos, sendo um adesivo (PVAc), denominado Hyper-Lok 42-245A, um adesivo EPI, denominado Super-Lok 40-3184

que foi catalisado a 15% base peso com Hardener 72-7357 e um adesivo PU, denominado Purbond HB 514, comercialmente utilizados no segmento da madeira e móveis.

Os lotes de adesivos usados na produção dos painéis colados foram identificados e baseado no laudo de análise emitido pelo fabricante foram classificados quanto a viscosidade, teor de sólidos e pH (QUADRO 4).

ADESIVO	Viscosidade (cPs)	Teor de sólidos (%)	pH
Hyper-Lok 42-245A	4000	45	3,6
Super-Lok 40-3184	10800	51	7,5
Purbond HB 514	6000	100	7,0

QUADRO 4 - PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ADESIVOS UTILIZADOS NOS PAINÉIS PREPARADOS EM LABORATÓRIO
 FONTE: O autor (2008)

As variáveis de processo utilizadas para a colagem dos painéis de madeira foram controladas, sendo: a superfície da madeira foi preparada através do uso de lixadeira TECMATIC, com grão 50; as peças de madeira a serem coladas foram classificadas no sentido radial e tangencial; a gramatura média aplicada foi de 200 g/m²; a pressão de colagem foi de 07 kgf/cm²; o tempo de montagem e o tempo de prensagem variaram conforme o tipo de produto (PVAc, EPI ou PU) e de acordo com as recomendações do fabricante.

4.1.2 Indústria

Os painéis colados lateralmente de madeira *Pinus* spp. foram coletados em nove empresas do Sul do Brasil. As amostras comerciais foram coletadas aleatoriamente no processo produtivo, coladas com diferentes tipos de adesivos, de um mesmo fabricante e, cujas variáveis de processo foram identificadas individualmente segundo a ficha de classificação (APÊNDICE I).

Os lotes de adesivos usados na produção dos painéis colados foram identificados e, conforme o laudo de análise emitido pelo fabricante, foram classificados quanto à viscosidade, teor de sólidos e pH (QUADRO 5).

ADESIVO		Viscosidade (cPs)	Teor de sólidos (%)	pH
PVAc	Média	4685	44,11	3,85
	CV (%)	22,23	2,97	4,12
	Mínimo	3295	42,04	3,49
	Máximo	6710	46,49	4,11
EPI	Média	11195	48,17	7,36
	CV (%)	11,25	0,02	0,37
	Mínimo	8600	48,15	7,3
	Máximo	11800	48,17	7,37
PU	Média	6348	100	7,0
	CV (%)	17,54	0	0,0
	Mínimo	5000	100	7,0
	Máximo	8000	100	7,0

QUADRO 5 - PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ADESIVOS UTILIZADOS NOS PAINÉIS COLETADOS NA INDÚSTRIA

FONTE: O autor (2008)

Quanto ao teor de umidade da madeira, medido em percentual, os painéis foram avaliados através de medidor capacitivo ou resistivo, da marca Digisystem, previamente a colagem, conforme o equipamento disponível no controle da empresa.

Na aplicação dos adesivos PVA_c e EPI foi identificado o uso de rolos ranhurados e rolos de espuma. Os rolos de espuma utilizados de forma manual, neste caso, o operador passa manualmente o rolo de espuma sobre a superfície da madeira a ser colada; de forma semi-mecanizada, na qual a peça de madeira é passada manualmente sobre o rolo aplicador e, mecanizada, onde o operador alimenta a peça de madeira em um rolo aplicador fixo com eixo giratório. Estes tipos de aplicações de adesivo para a produção de painéis colados lateralmente variaram conforme a disponibilidade tecnológica nas indústrias. A Figura 9 ilustra o rolo aplicador e aplicação do adesivo na linha de cola de forma semi-mecanizada.



FIGURA 9 - APLICAÇÃO SEMI-MECANIZADA DE ADESIVO PVAc
 FONTE: O autor (2007)

Na aplicação do adesivo PU foi identificado o uso de um sistema automatizado, constituído de um aplicador fechado, formado por uma bomba de membrana, mangueiras de alimentação, válvula de controle e cabeçote aplicador tipo filete. Este tipo de adesivo, de elevada reatividade com a umidade, não permite aplicá-lo em sistemas expostos ao ambiente.

A gramatura aplicada foi determinada pela diferença de massa, em balança digital Toledo, antes e depois da aplicação do adesivo em função da área a ser colada de uma peça coletada aleatoriamente no setor de colagem, cuja unidade é gramas por metro quadrado (EQUAÇÃO 7).

$$G = \frac{(P_{s/c} - P_{c/c})}{A} \quad (7)$$

onde:

G = gramatura, g/m²;

$P_{s/c}$ = massa sem cola, g;

$P_{c/c}$ = massa com cola, g;

A = área a ser colada, m².

O tempo de montagem foi determinado pelo uso de cronômetro Nokia 6110, em segundos, sendo considerado do momento inicial da aplicação do adesivo até o fechamento da prensa.

A pressão de prensagem e o tempo de prensagem foram coletados de acordo com a especificação da empresa em função das características do painel e velocidade de produção, medidos em kgf/cm^2 e em segundos, respectivamente.

A prensa utilizada na confecção dos painéis foi identificada como (1) alta frequência Maquimóvel e (2) prensa fria tipo carrossel.

Os produtos a serem confeccionados com os painéis colados foram identificados como almofadas e componentes de portas (FIGURA 10), móveis e molduras largas para a construção civil, para o uso interior quando produzidos com adesivo PVA_c e para o uso externo quando produzidos com adesivos EPI ou PU.

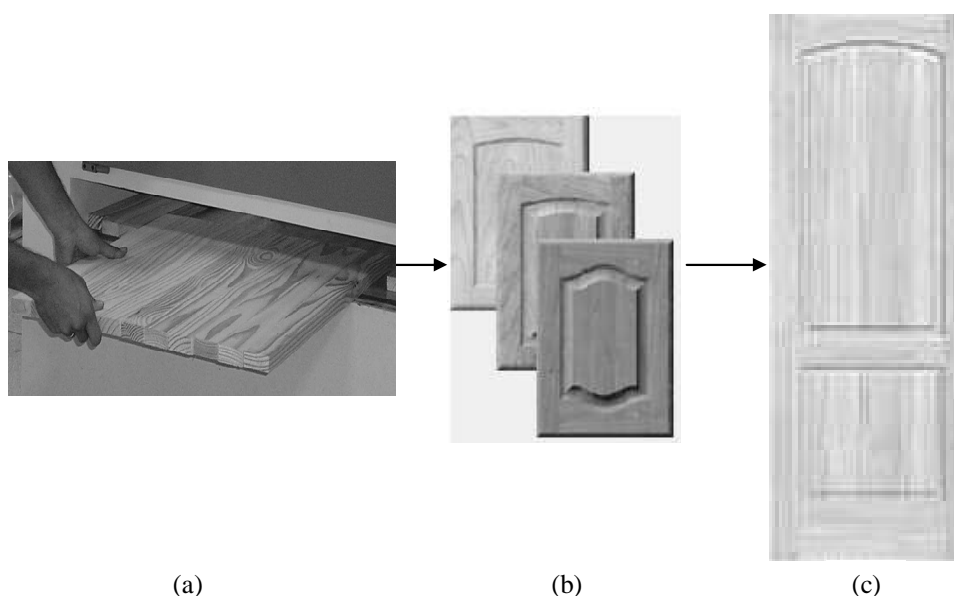


FIGURA 10 – (A) PAINEL COLADO LATERALMENTE, (B) ALMOFADAS DE PORTAS E (C) PORTA DE MADEIRA PINUS
FONTE: O autor (2008)

De acordo com a ficha de classificação dos painéis colados lateralmente, provenientes da linha de produção, foram identificados seis tipos de adesivos PVA_c , um adesivo EPI e três adesivos PU aplicados à colagem dos painéis.

As amostras de adesivos PVA_c foram identificadas com as letras A, B, C, D, E e F, a amostra G foi identificada como um adesivo EPI, bi-componente (PVA_c + Difenilmetano-4,4'-diisocianato [3-(2,3-epóxi)propóxi] propil] trimetóxisilano) e as amostras H, I e J representam os adesivos PU (Diisocianato de difenilmetano (isômeros e homólogos)). A amostragem dentro de cada tipo de adesivo foi aleatória

devido ao tipo de produto final produzido pela empresa analisada no momento das coletas.

4.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA DA LINHA DE COLA (RM)

Devido à restrição do tamanho dos painéis amostrados na indústria, todos os corpos-de-prova foram dimensionados de acordo com a norma europeia EN 205 - “*Adhesives – Wood adhesives for non-structural applications – Determination of tensile shear strength of lap joints*”, aplicada a determinação da resistência de adesivos de uso não estrutural, sendo iguais a 10 x 20 x 150 mm, conforme FIGURA 11.

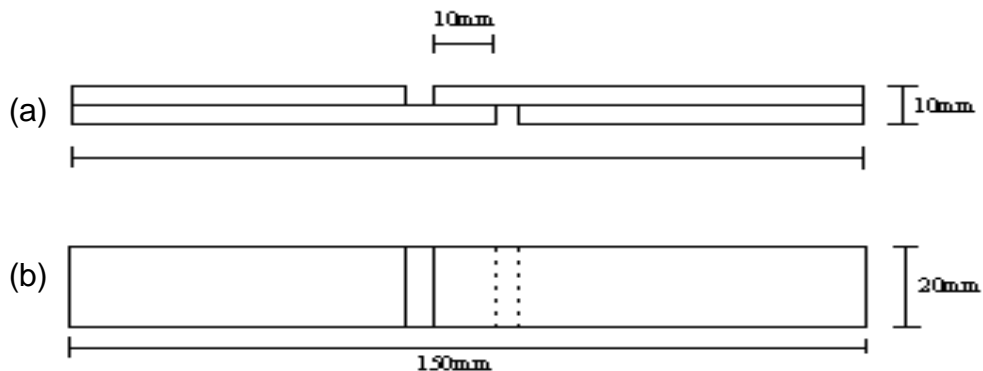


FIGURA 11 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO CORPO-DE-PROVA: (a) VISTA LATERAL E (b) VISTA SUPERIOR
 FONTE: O autor (2008)

As etapas de condicionamento para a determinação da resistência a tração de cisalhamento foram baseadas na norma europeia EN 204 – “*Classification of thermoplastic wood adhesives for non-structural applications*”. Os corpos-de-prova provenientes dos painéis colados em laboratório e dos painéis coletados na indústria foram analisados nas etapas de condicionamento descritas no Quadro 06 para cada tipo de adesivo.

ETAPA	DESCRIÇÃO DO CONDICIONAMENTO	ADESIVOS ANALISADOS
SECO	Cisalhamento com $10\% \pm 2\%$ de teor de umidade da madeira	PVAc, EPI e PU
ÁGUA	Cisalhamento após 04 dias em imersão em água fria (20°C)	PVAc, EPI e PU
FERVURA	Cisalhamento após 06 horas em água fervente e 02 horas em água fria (20°C)	EPI e PU

QUADRO 6 - DESCRIÇÃO DAS ETAPAS DE CONDICIONAMENTO E DOS ADESIVOS ANALISADOS EM CADA ETAPA

FONTE: O autor (2008)

Os corpos-de-prova retirados da linha de cola dos painéis colados lateralmente foram tracionados em máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL 10000, com célula de carga de 500 kgf e os dados de resistência ao cisalhamento foram computados através do programa TESC, específico do equipamento de ensaio.

A classificação visual da região de cisalhamento foi aplicada como um método de verificação de falha na madeira. Estas variáveis são inversamente proporcionais, ou seja, quando se identifica 0% de falha na madeira se tem 100% de falha no adesivo. Pelo auxílio de lupa, com aumento de 1,6 vezes e, de câmera digital SONY WS-75 foi possível realizar a caracterização macroscópica da região de cisalhamento quanto ao percentual de falha na madeira.

Através do programa estatístico STATGRAPHICS Plus 5.1 foi possível realizar a análise estatística descritiva, a análise de variância e teste de médias por método de Tuckey para a resistência em função dos tipos de adesivos, das etapas de condicionamento e análise de correlação entre as propriedades dos adesivos, a resistência ao cisalhamento e as variáveis de produção.

4.2.1 Laboratório: tamanho amostral

Foram preparados 360 corpos-de-prova para a determinação da resistência ao cisalhamento da linha de cola dos painéis colados lateralmente preparados em laboratório sendo 120 corpos-de-prova para cada tipo de adesivo (PVA_c, EPI e PU), divididos em 30 corpos-de-prova para cada face (radial e tangencial) e 30 corpos-de-prova para cada etapa de condicionamento (cisalhamento à seco e à úmido).

4.2.2 Indústria: tamanho amostral

Devido a aleatoriedade das coletas da indústria, foram preparados 330 corpos-de-prova para as amostras de painéis colados com adesivo PVA_c, onde 100 corpos-de-prova foram destinados a comparação de médias, sendo 50 corpos-de-prova destinados para cada etapa de condicionamento (cisalhamento à seco e à úmido). Para as amostras de painéis colados com adesivos EPI e PU foram preparados 194 corpos-de-prova, divididos aproximadamente em 50 corpos-de-prova por etapa de condicionamento aplicado (cisalhamento à úmido e após fervura).

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras dos corpos-de-prova da linha de cola dos painéis colados lateralmente coletados na indústria foram submetidas à análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após os ensaios destrutivos, com o objetivo de avaliar a morfologia da região de fratura.

Foi utilizado um equipamento PHILIPS XL 30 Series com feixe de 20 kV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do LACTEC/UFPR. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro no BALTEC, do Centro Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Paraná, depositadas em uma câmara de vácuo antes da observação.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

4.3.1 Espectros dos adesivos

Cerca de 10 gramas dos adesivos PVAc (A, B, C, D, E e F), EPI (G) e PU (I e J) foram coletadas para a análise no infravermelho próximo, utilizando espectrofotômetro de infravermelho próximo, NIR 900 PLS, marca FEMTO, pertencente ao Laboratório de Anatomia da Madeira e Qualidade da Madeira, do Centro de Ciências Florestais e da Madeira. A aquisição dos espectros deu-se no modo de refletância difusa ($\log 1/R$) na faixa de comprimento de onda de 1100 a 2500 nm com varreduras em 01 em 01 nm, pelo método de cubeta fixa, através do software FemWin900.

4.3.2 Espectros da madeira

Foram analisadas 10 amostras de madeira de *Pinus* spp utilizando espectrofotômetro de infravermelho próximo, NIR 900 PLS, marca FEMTO, pertencente ao Laboratório de Anatomia da Madeira e Qualidade da Madeira, do Centro de Ciências Florestais e da Madeira. A aquisição dos espectros deu-se no modo de refletância difusa ($\log 1/R$) na faixa de comprimento de onda de 1100 a 2500 nm com varreduras em 01 em 01 nm, pelo método de cubeta fixa, através do software FemWin900.

4.3.3 Espectros dos painéis colados lateralmente

As amostras de painéis colados lateralmente, utilizadas para a obtenção dos espectros foram as duas partes resultantes do corpo-de-prova testado nos ensaios

destrutivos de resistência ao cisalhamento, dos painéis colados em laboratório e dos painéis coletados na indústria (FIGURA 12).

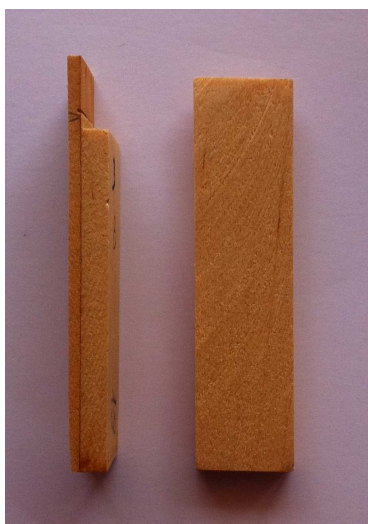


FIGURA 12 – CORPOS DE PROVA UTILIZADOS NA OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NIR
FONTE: O autor (2008)

Os espectros das amostras de painéis colados foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho próximo, NIR 900 PLS, marca FEMTO (FIGURA 13), pertencente ao Laboratório de Anatomia da Madeira e Qualidade da Madeira, do Centro de Ciências Florestais e da Madeira. Coletados na face longitudinal da madeira, na posição perpendicular ao feixe de luz, com corpos-de-prova de dimensões médias de 03 x 20 x 74 mm. A aquisição dos espectros deu-se no modo de refletância difusa ($\log 1/R$) na faixa de comprimento de onda de 1100 a 2500 nm com varreduras em 01 em 01 nm, através do software FemWin900.

Para as amostras dos painéis colados lateralmente preparadas em laboratório, os espectros foram obtidos pelo método de cubeta em coarse 1, onde o feixe de luz efetua uma varredura da superfície da amostra, penetrando no máximo a 4 mm. Enquanto que para as amostras coletadas na indústria, os espectros foram obtidos pelo método de cubeta fixa, onde o feixe de luz incide apenas em um determinado ponto (central) da amostra.



(a)

(b)

FIGURA 13 - (A) ESPECTROFOTÔMETRO FEMTO NIR 900 E (B) AMOSTRA POSICIONADA PARA AVALIAÇÃO DO ESPECTRO
FONTE: O autor (2008)

4.3.4 Análise dos dados

Para o tratamento dos dados foi utilizado o programa quimiométrico Unscrambler 9.7 da CAMO A. S. A e os procedimentos citados na norma ASTM E1655 -05.

Visando identificar a distinção entre os materiais analisados foram coletados 28 espectros das amostras de adesivos (em estado líquido), da madeira de *Pinus* spp. e dos painéis colados lateralmente. Os dados foram analisados através da Análise de Componentes Principais (PCA) para as 28 amostras dos distintos materiais, sendo 09 amostras de adesivos (1 a 9), 10 amostras de madeira de *Pinus* spp (10 a 19) e 09 amostras de painéis colados lateralmente (20 a 28).

A técnica de PCA foi aplicada a matriz de dados dos espectros de 360 amostras, oriundas dos painéis colados lateralmente preparados em laboratório e, à matriz de dados dos espectros de 255 amostras, oriundas dos painéis colados lateralmente coletados na indústria, ambos plotados por 1401 comprimentos de onda, obtidos na região de infravermelho próximo (1100 a 2500 nm). Os dados foram analisados com base nos gráficos de *scores* e *loadings* obtidos após a modelagem.

A regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) foi aplicada a matriz de dados das amostras de painéis colados lateralmente preparadas em laboratório, usando toda a região espectral (1100 a 2500 nm) com o objetivo de correlacionar os espectros com a resistência mecânica da linha de cola obtida pelo método destrutivo. Aplicou-se a validação externa, onde 270 amostras foram usadas para a construção do modelo de calibração pelo método da validação cruzada e 90 amostras foram usadas para a predição.

A seleção do modelo foi baseada no coeficiente de correlação (R^2) na análise do erro padrão de validação (SECV - Erro Médio de Validação Cruzada, do inglês "*Square Error of Cross Validation*"), do erro padrão de predição (SEP – Erro Médio de Predição, do inglês, "*Square Error of Prediction*") e na análise da relação de desempenho do desvio (RPD).

Os dados espectrais foram analisados sem tratamento e após a aplicação de pré-tratamentos. Foram testados os pré-tratamentos de normalização - aplicado pra uniformizar os dados espectrais; alisamento – aplicado à redução de ruídos espectrais; correção do espalhamento multiplicativo (MSC) – aplicado para as correções das variações do espalhamento de luz.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DOS PAINÉIS COLADOS NA INDÚSTRIA

Através da análise da ficha de classificação dos painéis colados lateralmente, coletados na indústria, foi possível identificar que os painéis colados com adesivos PVA_c foram produzidos em prensa de alta frequência, enquanto que os painéis colados com adesivo EPI e PU foram colados em prensa fria.

A Tabela 1 descreve as condições de produção dos painéis colados em função do tipo de adesivo conforme a análise da ficha de classificação das amostras.

TABELA 1 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA AS VARIÁVEIS DE PROCESSO DE COLAGEM

ADESIVO	N° cps		TU (%)	G (g/m²)	TM (seg)	P (kgf/cm²)	TP (seg)
PVA_c	335	Média	10,16	183,4	162,1	6,35	174,2
		CV (%)	8,06	10,99	45,45	17,20	21,85
		Mínimo	09	140	40	04	80
		Máximo	12	243	300	11	300
EPI	100	Média	10,08	193,5	157,9	07	1561,6
		CV (%)	6,71	1,63	16,88	00	31,74
		Mínimo	09	192	133	07	540
		Máximo	11	200	210	07	1800
PU	100	Média	11,20	204,4	60,2	6,78	1346,09
		CV (%)	13,65	5,20	72,2	6,11	105,93
		Mínimo	09	190	30	06	360
		Máximo	14	220	140	07	3600

FONTE: O autor (2008)

NOTA: N° cps = número de corpos-de-prova; TU = teor de umidade da madeira; G = gramatura; TM = tempo de montagem; P = pressão de prensagem; TP = tempo de prensagem.

A média do teor de umidade da madeira variou entre 10 e 11% (TABELA 1), com baixo coeficiente de variação observado entre os diferentes tipos de adesivos, comprovando que o teor de umidade da madeira é um parâmetro bem controlado

pelos fabricantes para a colagem dos painéis. Tienne (2006, p.7) cita que as faixas de umidade de melhor adesão para madeira estão entre 6-14% e valores abaixo do valor inferior requerem uma formulação específica do adesivo.

Marra (1992, p.185) afirma que os adesivos que solidificam com a perda de água toleram melhor baixos teores de umidade (6 a 8%). Enquanto que os adesivos que solidificam somente por reações químicas toleram maiores teores de umidade da madeira (8 a 12%).

A pressão de prensagem média aplicada na colagem dos painéis colados de madeira variou de 6 a 7 kgf/cm² (TABELA 1), com o maior coeficiente de variação observado para as amostras coladas com adesivo PVA_c. Devido a maior amostragem com este tipo de adesivo há diversidade de dimensões dos painéis e de processos de produção distintos entre as empresas avaliadas.

Os tempos de montagem e prensagem foram os parâmetros de maior variação, pois foram influenciados pelo tipo de adesivo (PVA_c, EPI ou PU), pelo tipo de prensa utilizada (alta frequência ou prensa fria) e pelas especificações de cada produto.

Os resultados médios observados para o tempo de montagem dos painéis com adesivos PVA_c, em prensa de alta frequência, foi de 40 a 300 segundos e, para os adesivos EPI e PU variou de 30 a 210 segundos, em prensa fria (TABELA 1).

O tempo de prensagem foi influenciado pelo tipo de adesivo e tipo de prensa utilizada, assim variando de 80 a 300 segundos para os adesivos PVA_c colados em alta frequência e, de 360 a 3600 segundos para os adesivos EPI e PU colados em prensa fria. Isso indica que a colagem de painéis em alta frequência com adesivos PVA_c requer menor tempo de prensagem devido a aceleração da cura promovida pela energia dielétrica fornecida.

No processo de colagem dos painéis, o tempo de prensagem com adesivos PU apresentou o maior coeficiente de variação, aproximadamente 105%, isso se deve a recomendação de uso dos produtos avaliados, pois através da ficha de coleta das amostras identificou-se um produto com necessidade de 3 minutos e outro com 60 minutos de prensagem para a realização da colagem dos painéis.

Devido a elevada correlação observada entre as variáveis de processo (TABELA 13 – APENDICE II), foi possível aplicar análise fatorial, com o objetivo de redução dos dados e identificação das variáveis de maior peso. Assim, conforme a

Tabela 2 é possível afirmar que cinco fatores principais explicam 89,9% da variação acumulada nos dados originais.

TABELA 2 - RESULTADOS PARA A EXTRAÇÃO DOS COMPONENTES PRINCIPAIS

Fator	Autovalor	% Variância	% Variância Acumulada
1	3,4263	42,829	42,829
2	1,3451	16,815	59,664
3	0,9314	11,643	71,288
4	0,8503	10,629	81,917
5	0,6395	7,994	89,910
6	0,4350	5,438	95,349
7	0,2602	3,253	98,602
8	0,1118	1,398	100,000

FONTE: O autor (2008)

Analisando as cargas fatoriais da matriz não-rotacionada dos cinco fatores principais (TABELA 14 – APENDICE II) observou-se que a máquina utilizada (prensa fria e prensa de alta frequência) e o tipo de adesivo (PVAc, EPI e PU) influenciaram na determinação do Fator 1; o teor de umidade influenciou na determinação do Fator 2; o tempo de montagem destacou-se no Fator 3; a pressão e o teor de umidade foram determinantes no Fator 4; e a pressão, a gramatura e o tempo de prensagem influenciaram na determinação do Fator 5. Com base nos valores de comunalidade, obtidos da matriz não-rotacionada, o tempo de montagem, a pressão, a gramatura e o teor de umidade da madeira são as variáveis que explicam a variância total em relação às outras variáveis incluídas na análise.

Visando melhorar a distribuição da variância entre os fatores, foi aplicada a rotação ortogonal pelo método VARIMAX, que fornece uma simplificação das colunas da matriz fatorial (TABELA 3), proporcionando uma interpretação mais clara da associação entre variável-fator.

TABELA 3 - MATRIZ FATORIAL ROTACIONADA VARIMAX DA ANÁLISE DE COMPONENTES

Variáveis	Fatores					Comunalidade
	1	2	3	4	5	
Etapa	0,89307	0,07022	-0,21358	0,08212	-0,00737	0,85492
Gramatura	0,20289	0,00575	-0,00384	0,93277	0,21394	0,95852
Máquina	0,77513	-0,33892	0,23988	0,33106	0,04886	0,88525
Pressão	0,07984	-0,06126	-0,10657	0,19818	0,94806	0,95960
TM	-0,12914	0,96948	-0,00625	-0,00403	-0,06177	0,96045
TU	0,05090	-0,01044	0,93965	-0,00863	-0,12219	0,90065
TADH	0,68654	-0,40687	0,21866	0,45005	0,00412	0,88894
TP	0,69256	-0,13595	0,44019	0,00950	0,30414	0,78449

FONTE: O autor (2008)

NOTA: TM = tempo de montagem; TU= teor de umidade da madeira; TADH= tipo de adesivo; TP = tempo de prensado.

Avaliando a matriz rotacionada VARIMAX observou-se uma melhor explicação do Fator 1 pela influência da etapa, da máquina, do tempo de prensado e do tipo de adesivo; do Fator 4 pela influência da gramatura e do Fator 5 pela influência da pressão. Com base nos valores de comunalidade, as variáveis: tempo de montagem, pressão, gramatura, pressão e teor de umidade se confirmaram como as variáveis que explicam a variância total em relação às demais variáveis analisadas.

5.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA DA LINHA DE COLA

5.2.1 Laboratório

Na Tabela 4 são apresentados os valores de resistência média da linha de cola determinada em função do tipo de adesivo (PVA_c, EPI e PU), da etapa de condicionamento (tração a seco e tração a úmido) e da orientação da peça (radial e tangencial).

TABELA 4 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA DA RESISTÊNCIA POR TIPO DE ADESIVO, ETAPA DE CONDICIONAMENTO E ORIENTAÇÃO DA PEÇA

ADESIVO		RESISTÊNCIA (MPa)			
		SECO		IMERSÃO EM ÁGUA	
		RADIAL	TANGENCIAL	RADIAL	TANGENCIAL
PVAc	N°cps	30	30	30	30
	Média	9,10	7,21	1,54	1,91
	CV (%)	16,6	26,3	30,1	19,6
	Mínimo	6,3	3,23	0,70	1,34
	Máximo	12,2	11,71	2,54	2,75
EPI	N°cps	30	30	30	30
	Média	8,67	7,63	3,57	2,91
	CV (%)	15,4	25,2	20,9	35,9
	Mínimo	6,26	4,54	2,0	0,41
	Máximo	10,75	12,61	5,16	5,18
PU	N°cps	30	30	30	30
	Média	9,61	8,43	3,50	4,08
	CV (%)	17,8	22,3	19,7	15,9
	Mínimo	5,98	2,65	2,18	2,82
	Máximo	12,74	11,23	5,09	5,24

FONTE: O autor (2008)

NOTA: cps = corpos-de-prova

Os painéis colados com adesivo PVA_c, no sentido radial, apresentaram resistência ao cisalhamento média à seco de 9,1 MPa e à úmido de 1,5 MPa, sendo que o coeficiente de variação foi de 30% para os corpos-de-prova tracionados a úmido. Enquanto que no sentido tangencial, a resistência média obtida para os painéis colados com adesivo PVA_c em tração a seco foi de 7,20 MPa, com coeficiente de variação de 26% e em tração a úmido foi de 1,9 MPa, com coeficiente de variação de 19%.

Os resultados encontrados por Özçiğci e Yapici (2007) avaliando a resistência da colagem de *Pinus sylvestris* na posição tangencial, foram de 14,52 MPa para o adesivo PVA_c, e 11,71 MPa para o adesivo poliuretano, no ciclo de tração a seco conforme a norma europeia EN 204.

A resistência da linha de cola para os painéis colados com adesivos EPI e PU em tração a seco foram bastante similares, diferindo pelo alto coeficiente de variação observado para as peças coladas no sentido tangencial.

Através da aplicação da análise de variância e do teste de médias pelo método de Tuckey, a 95% de confiabilidade, foi possível observar uma diferença significativa da resistência da linha de cola em função do tipo de adesivo (PVA_c, EPI

e PU), da orientação da peça (radial e tangencial) e da etapa de condicionamento (seco e água), conforme exemplifica a Tabela 15, Tabela 16 e Tabela 17 do Apêndice II, respectivamente.

O percentual de falha na madeira foi outro critério avaliado visualmente nos corpos-de-prova. A Tabela 5 apresenta as médias observadas para o percentual de falha na madeira, das amostras preparadas em laboratório, em função do tipo de adesivo, da etapa de condicionamento e da orientação da peça.

TABELA 5 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA DA FALHA NA MADEIRA POR TIPO DE ADESIVO, ETAPA DE CONDICIONAMENTO E ORIENTAÇÃO DA PEÇA

ADESIVO		RESISTÊNCIA (MPa)			
		SECO		IMERSÃO EM ÁGUA	
		RADIAL	TANGENCIAL	RADIAL	TANGENCIAL
PVAc	N° cps	30	30	30	30
	Média	49,67	39,0	3,6	6,3
	CV (%)	82,1	81,9	85,8	67,3
	Mínimo	10	5	1	1
	Máximo	100	100	10	20
EPI	N° cps	30	30	30	30
	Média	81,3	49,6	6,0	20,5
	CV (%)	29,5	80,1	38,8	89,6
	Mínimo	10	5	1	1
	Máximo	100	100	10	100
PU	N° cps	30	30	30	30
	Média	44,0	53,3	6,37	17,5
	CV (%)	86,5	70,3	62,48	55,5
	Mínimo	10	10	2	10
	Máximo	100	100	20	50

FONTE: O autor (2008)

NOTA: N° cps = número de corpos-de-prova

As médias observadas para o percentual de falhas na madeira, na etapa de imersão em água, foram inferiores aos valores observados na etapa a seco para todos os tipos de adesivos, demonstrando uma vulnerabilidade dos adesivos quanto expostos a umidade para a madeira de pinus.

5.2.2 Indústria

Na Tabela 6 são apresentados os valores de resistência média da linha de cola determinada em função do tipo de adesivo (PVA_c, EPI e PU) e da etapa de condicionamento, considerando as amostras de PVA_c randomicamente coletadas para comparação com os demais resultados.

TABELA 6 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA DA RESISTÊNCIA POR TIPO DE ADESIVO E ETAPA DE CONDICIONAMENTO

ADESIVO		RESISTÊNCIA (MPa)		
		SECO	IMERSÃO EM ÁGUA	FERVURA
PVA _c	Nº cps	50	51	*
	Média	5,50	2,41	*
	CV (%)	30,6	30,9	*
	Mínimo	2,1	1,1	*
	Máximo	10,6	3,7	*
EPI	Nº cps	*	50	51
	Média	*	4,87	4,19
	CV (%)	*	24,1	25,5
	Mínimo	*	1,9	1,7
	Máximo	*	7,9	6,4
PU	Nº cps	*	43	50
	Média	*	4,76	3,60
	CV (%)	*	37,5	29,4
	Mínimo	*	1,9	1,8
	Máximo	*	8,9	5,5

FONTE: O autor (2008)

NOTA: cps = corpos-de-prova; * quantidade de corpos-de-prova insuficientes

Os painéis colados com adesivo PVA_c apresentaram resistência média a tração em seco de 5,50 MPa e a tração em úmido de 2,41 MPa, com coeficientes de variação de aproximadamente 30%, considerando gramatura média de 176 g/m² e pressão média aplicada de 6 kgf/cm².

Vital, Maciel e Della Lucia (2006) na avaliação da resistência ao cisalhamento de dois adesivos comerciais de poli(acetato) de vinila, de média e alta viscosidade, aplicados a madeira de *Pinus elliottii*, encontraram valores de tensão de ruptura iguais a 54,09 kgf/cm² e 56,44 kgf/cm², respectivamente, conforme a norma ASTM D2339 -1998.

Os painéis colados com adesivo EPI, na condição de gramatura e pressão média de 193 g/m² e de 7 kgf/cm², respectivamente, apresentaram resistência ao cisalhamento médio à úmido de 4,87 MPa e após fervura de 4,19 MPa. Para os painéis colados com adesivo PU, na condição de gramatura e pressão média de 204 g/m² e de 6,7 kgf/cm², respectivamente, a resistência ao cisalhamento à úmido foi de 4,76 MPa e após fervura de 3,60 MPa.

Jesus, Calil Jr e Chierice (2000) avaliando a resistência ao cisalhamento de um adesivo poliuretano a base de mamona, para a madeira de *Pinus caribea var hondurensis*, encontraram o maior valor de resistência na menor pressão aplicada, sendo a resistência ao cisalhamento de 10,94 MPa à pressão de 0,4 MPa.

Os valores de resistência à umidade observados para os painéis colados com adesivo EPI foram superiores aos valores citados como referência pela norma EN 204 para a madeira de *Fagus sylvatica*, que em ambas as etapas deve ser superior ou igual a 4 MPa (EUROPEAN NORMATIVE, 2000). Enquanto que o adesivo PU apresentou valor de resistência da linha de cola inferior ao citado no ciclo de fervura para a madeira referenciada na norma.

Uysal (2005) avaliando a resistência da colagem em madeira de *Pinus sylvestris*, encontrou valores médios para o adesivo PVA_c de 4,15 N/mm² e para o adesivo D-VTKA (poliuretano) de 5,55 N/mm², em teste de resistência a fervura.

De acordo com os resultados, a resistência a umidade dos adesivos EPI e PU foram superiores aos valores da resistência dos adesivos PVA_c, com menor coeficiente de variação médio (24,8%) para o adesivo EPI quando comparado com os adesivos PU (33,4%) e PVA_c (38,9%).

Considerando-se os valores médios de resistência mecânica após a imersão em água, etapa de condicionamento comum para os três tipos de adesivos, foi possível identificar o comportamento pelo diagrama de tensão x alongação (Figura 14), no qual observa-se a menor alongação na ruptura dos adesivos PVA_c quando comparados com os adesivos EPI e PU.

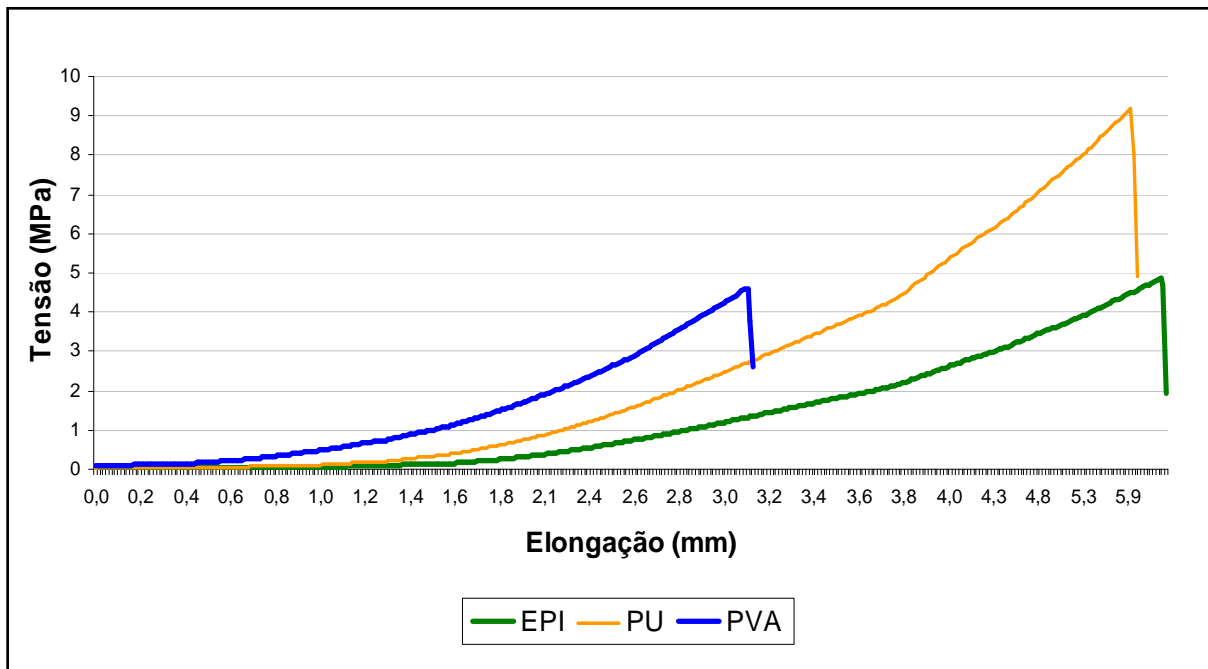


FIGURA 14 – DIAGRAMA TENSÃO POR ELONGAÇÃO DA LINHA DE COLA, DAS AMOSTRAS INDUSTRIAIS, COM DIFERENTES TIPOS DE ADESIVOS E APÓS IMERSÃO EM ÁGUA

FONTE: O autor (2008)

Devido a grande amostragem de painéis colados com adesivo PVAc, os dados de resistência ao cisalhamento, em imersão em água, foram analisados separadamente em função da resistência por produto e observou-se que existe diferença significativa entre as médias dos diferentes produtos de adesivos PVAc avaliados (TABELA 7), a um nível de 95% de confiança.

TABELA 7 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DA RESISTÊNCIA APÓS IMERSÃO EM ÁGUA DOS PAINÉIS COLADOS COM ADESIVO PVAc POR TIPO DE PRODUTO

Adesivo	Freqüência	RM ¹ (MPa)	²	Erro Padrão (S)	Limite Inferior	Limite Superior
A	77	1,10	a	0,10796	0,9511	1,2514
B	79	1,64	b	0,10659	1,4960	1,7925
C	78	1,77	b	0,10727	1,6251	1,9235
D	60	1,88	b	0,12231	1,7132	2,0534
E	20	2,47	c	0,21184	2,1753	2,7646
F	21	2,86	d	0,20674	2,5790	3,1542
TOTAL	335	1,72				

FONTE: O autor (2008)

NOTA: ¹ RM = resistência mecânica da linha de cola; ² Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre si (Tuckey P > 0,05)

As médias de resistência ao cisalhamento da linha de cola das amostras A, B, C e D, para a madeira de pinus, foram inferiores aos critérios mínimos apresentados na norma EN 204 para a classificação da durabilidade dos adesivos termoplásticos em nível D3. Tal fato pode ter diversas causas principalmente relacionada com a preparação da superfície da madeira a ser colada, controle na gramatura aplicada, presença de lenho inicial/tardio e orientação das peças (radial/tangencial). Estas últimas não são controladas na indústria de painéis colados lateralmente e podem comprometer o desempenho do adesivo (KOLLMANN; KUENZI; STAMM, 1975; MARRA, 1992; ALBUQUERQUE; LATORRACA, 2000).

Para a avaliação da resistência da linha de cola também deve ser considerado a espécie de madeira usada, pois a classificação da durabilidade conforme as normas europeias EN 205 e EN 204 são realizadas com a madeira de *Fagus sylvatica*, que apresenta propriedades anatômicas, químicas, físicas e mecânicas distintas quando comparada com a madeira de *Pinus taeda* L.

O produto A foi o produto de menor resistência da linha de cola, enquanto que os produtos E e F apresentaram maior resistência da linha de cola e, as médias obtidas destes produtos diferiram significativamente, a 95% de confiança das demais médias. Cabe lembrar, que os adesivos PVAc avaliados cumprem requerimento de classificação de durabilidade para o nível D3, conforme as especificações do fabricante.

A Tabela 8 apresenta as médias observadas para o percentual de falha na madeira, das amostras industriais, em função do tipo de adesivo e da etapa de condicionamento.

TABELA 8 - ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA DO PERCENTUAL DE FALHA NA MADEIRA, DAS AMOSTRAS INDUSTRIAIS, POR TIPO DE ADESIVO E ETAPA DE CONDICIONAMENTO

ADESIVO		FALHA NA MADEIRA (%)		
		SECO	IMERSÃO EM ÁGUA	FERVURA
PVAc	N°cps	50	51	*
	Média	82,8	27,8	*
	CV (%)	23,97	101,28	*
	Mínimo	30,0	0,0	*
	Máximo	100,0	90,0	*
EPI	N°cps	*	50	51
	Média	*	85,0	75,1
	CV (%)	*	19,49	25,53
	Mínimo	*	50,0	40,0
	Máximo	*	100,0	100,0
PU	N°cps	*	43	50
	Média	*	44,8	32,6
	CV (%)	*	75,96	62,15
	Mínimo	*	0,0	0,0
	Máximo	*	100,0	70,0

FONTE: O autor (2008)

NOTA: cps = corpos de prova; * quantidade de corpos-de-prova insuficientes

A avaliação visual do percentual de falha na madeira após a aplicação de um ensaio destrutivo é um critério dependente da capacitação técnica do avaliador, porém é um indicador de possíveis alterações no processo industrial que afetaram a linha de cola.

Percentual de falha na madeira variando entre 0% e 25% pode indicar baixa resistência do adesivo e/ou deficiência no processo de aplicação, tais como superfície lisa e fechada, baixa gramatura aplicada, entre outras; entre 50% - 75% podem indicar uma situação mais adequada de processo de colagem e propriedades do adesivo; entre 75% e 100%, têm-se propriedades de adesão mais fortes, porém deve-se considerar na avaliação, a geometria do corpo-de-prova e a característica da madeira (presença de lenho de baixa resistência). A Figura 15 apresenta a classificação de 0, 25, 50 75, e 100%, realizada para a região de fratura dos corpos-de-prova provenientes dos painéis coletados na indústria.





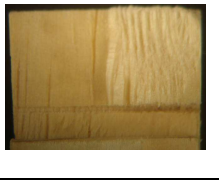
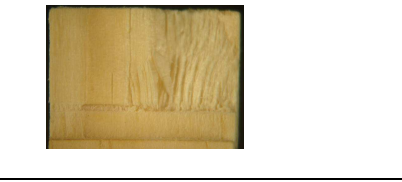

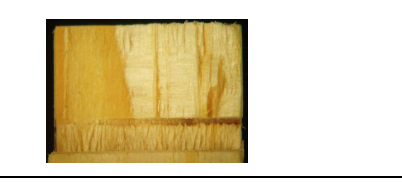


Falha na Madeira	Observação da região de fratura	
0%		
25 %		
50%		
75 %		
100%		

FIGURA 15 - CLASSIFICAÇÃO VISUAL DA REGIÃO DE FRATURA DOS CORPOS DE PROVA DE MADEIRA *Pinus* spp.
 FONTE: O autor (2008)

5.2.2.1 Microscopia eletrônica de varredura

Através da análise de MEV na região de cisalhamento das amostras coladas com adesivo PVA_c, com gramatura média de 180 g/m², foi possível observar variação na distribuição do adesivo aderido na superfície dos traqueídeos, atribuída ao contraste entre as regiões mais claras, indicando a presença do adesivo PVA e as regiões mais escuras, a estrutura da parede celular da madeira.

A variação na distribuição do adesivo influenciou a resistência ao cisalhamento, conforme pode ser observado na Figura 16a há menor concentração do adesivo do que observado na Figura 16b. Este comportamento pode ser atribuído a variação no processo de produção observado entre as amostras, principalmente

relacionado com a pressão de colagem, pois a amostra de baixa resistência mecânica foi produzida com pressão de 07 kgf/cm² enquanto que a amostra de alta resistência foi produzida com pressão de 05 kgf/cm².

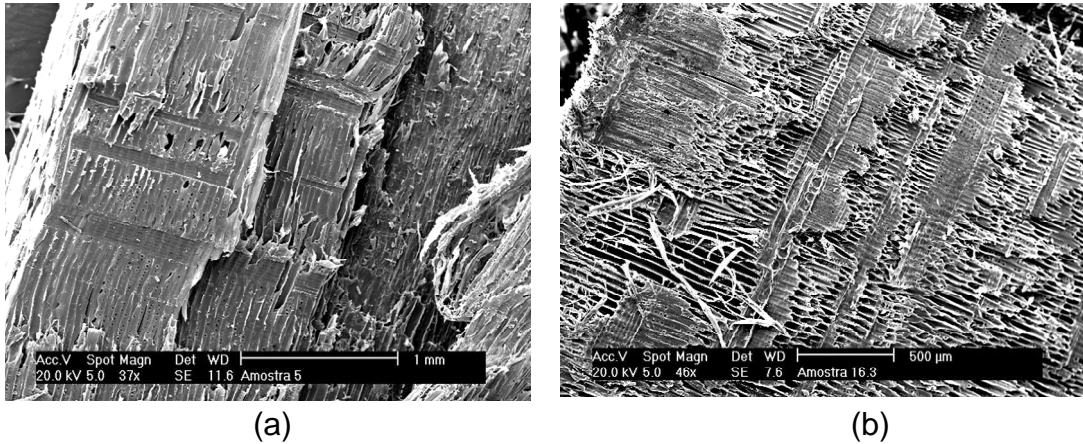


FIGURA 16 - FOTOMICROGRAFIAS DA REGIÃO DE CISALHAMENTO PARA O ADESIVO PVAc, (a) AMOSTRA DE MENOR RESISTÊNCIA E (b) AMOSTRA DE MAIOR RESISTÊNCIA

FONTE: O autor (2008)

Para as amostras coladas com adesivo EPI foi possível observar elevado índice de fratura dos traqueídeos na região de cisalhamento quando comparado com o adesivo PU, conforme demonstrado na Figura 17.

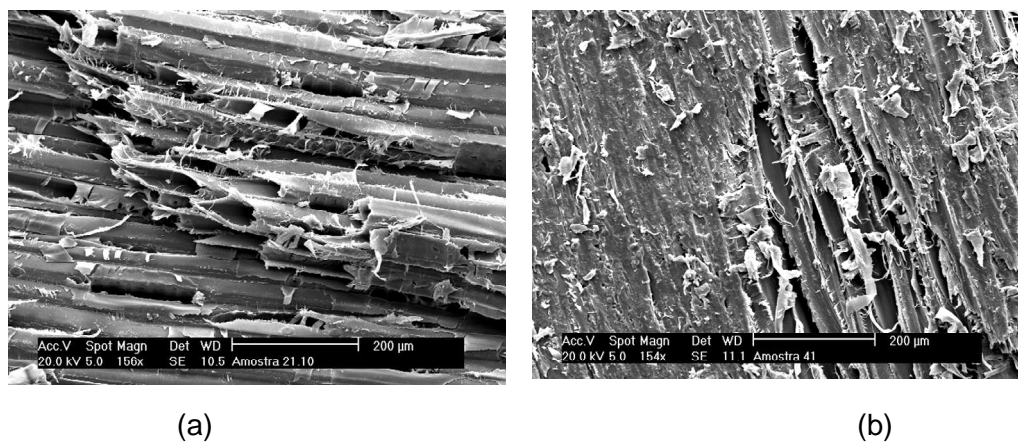


FIGURA 17 - FOTOMICROGRAFIAS DA REGIÃO DE CISALHAMENTO DAS JUNTAS COLADAS COM (a) ADESIVO EPI E (b) ADESIVO PU

FONTE: O autor (2008)

A distribuição dos adesivos PVA_c e PU nas paredes celulares foi diferenciado. O PVA_c espalhou melhor na superfície dos traqueídeos do que o PU. Neste último, observou-se uma camada espessa sobre a parede celular, como um filme mais claro, indicado pela seta na Figura 18b. Analisando as variáveis de produção das amostras foi possível identificar variação na gramatura e na pressão, sendo que a pressão aplicada no adesivo PU foi inferior a do PVA_c. Enquanto que a gramatura do PVA_c foi superior a do PU.

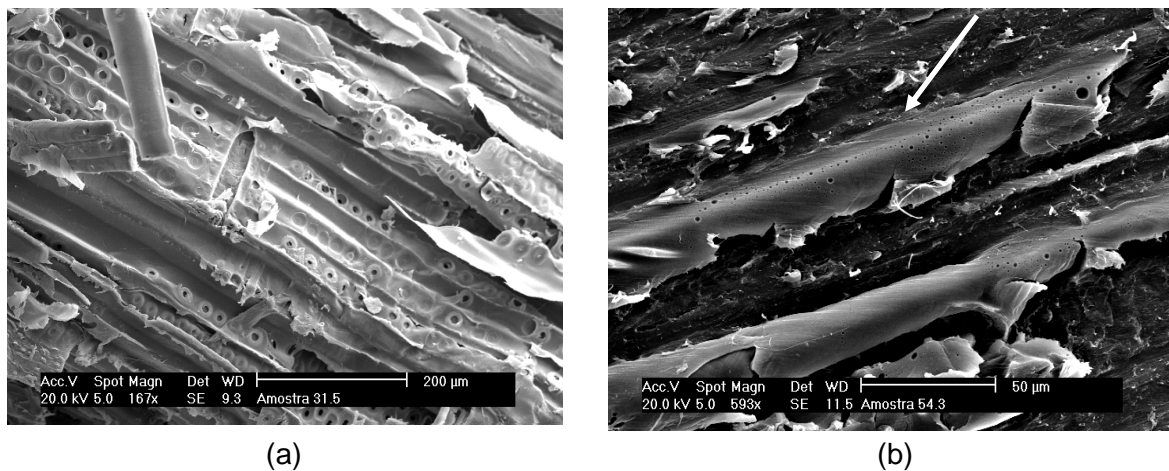
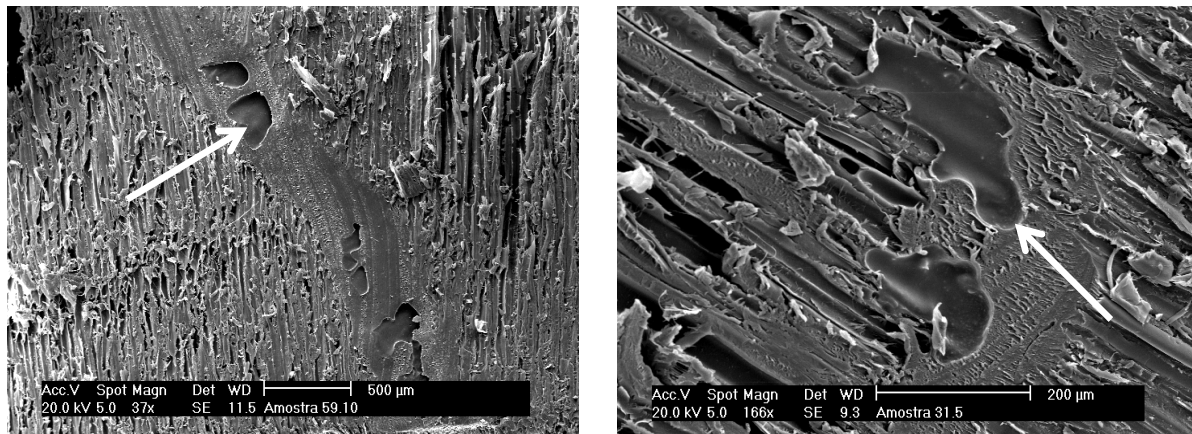


FIGURA 18 – FOTOMICROGRAFIAS DA REGIÃO DE CISLHAMENTO DAS JUNTAS COLADAS COM (a) ADESIVO PVA_c E (b) ADESIVO PU
 FONTE: O autor (2008)

Também foi observado a presença de vazios nas juntas coladas com PU, indicado por seta na Figura 19a, bem como a formação de bolsa, provavelmente de adesivo nas juntas coladas com PVA_c, localizadas em regiões da linha de cola contendo amassamento das fibras, conforme ilustra a Figura 19b. Ainda foi possível observar regiões de amassamento das fibras, provavelmente oriundo do processo de preparo da superfície a ser colada, o que interfere na capacidade de penetração dos adesivos.



(a)

(b)

FIGURA 19 – (a) PRESENÇA DE VAZIOS NO ADESIVO PU E (b) PRESENÇA DE BOLHAS NO ADESIVO PVA_c NAS REGIÕES DE AMASSAMENTO DAS FIBRAS
 FONTE: O autor (2008)

5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

5.3.1 Espectros dos adesivos

A análise dos espectros dos adesivos comerciais estudados permitiu identificar diferenças nas bandas espectrais de cada produto avaliado, conforme ilustra a Figura 20. Distinguem-se as variações nos espectros, os adesivos PU (I e J), pois as bandas de absorção foram distintas em relação aos adesivos PVA_c e EPI.

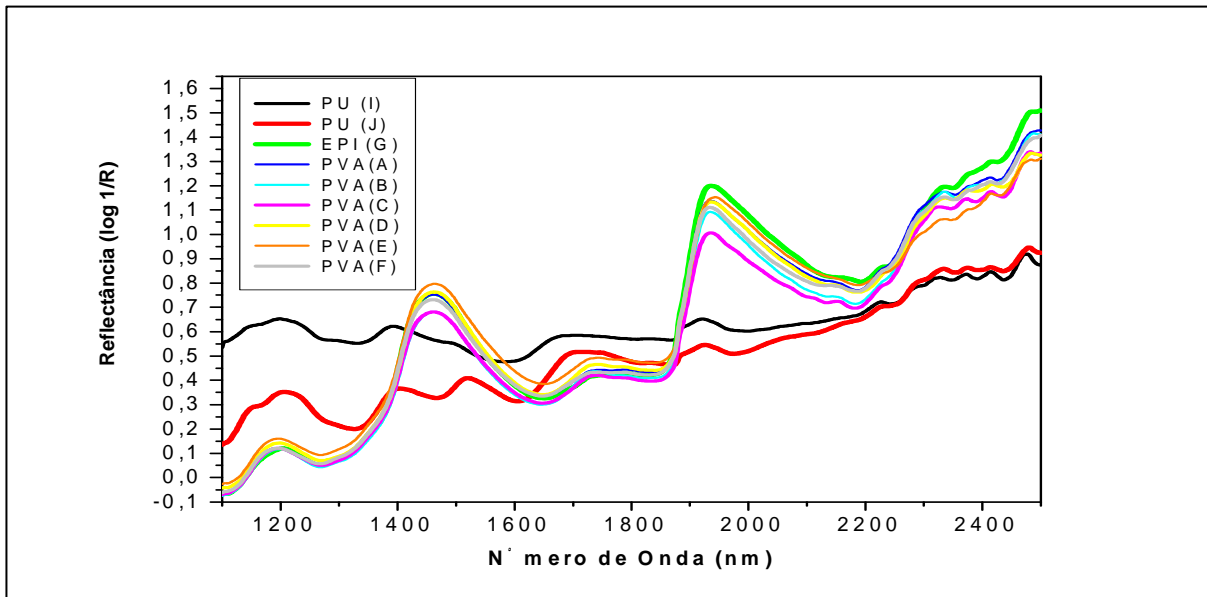


FIGURA 20 – ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO DOS ADESIVOS PVAc, EPI E PU
 FONTE: O autor (2008)

Como os adesivos PVAc, constituem a maior amostragem estudada, os dados espectrais foram analisados separadamente. Observou-se a sobreposição dos espectros, ou seja, todos os adesivos comerciais avaliados apresentam o mesmo perfil, indicando que se trata do mesmo composto (FIGURA 21). As bandas de maior destaque estão na região entre 1463 e 1934 nm (dois picos de maiores intensidades), os quais representam a região do primeiro harmônico do grupo OH e a banda de combinação da água. Essas bandas estão na faixa das mencionadas por Kasprzyk e Proszyk (2004) para um adesivo do tipo PVAc (Winacet DP-50, Dwory S.A.), as quais são 1434 e 1928 nm.

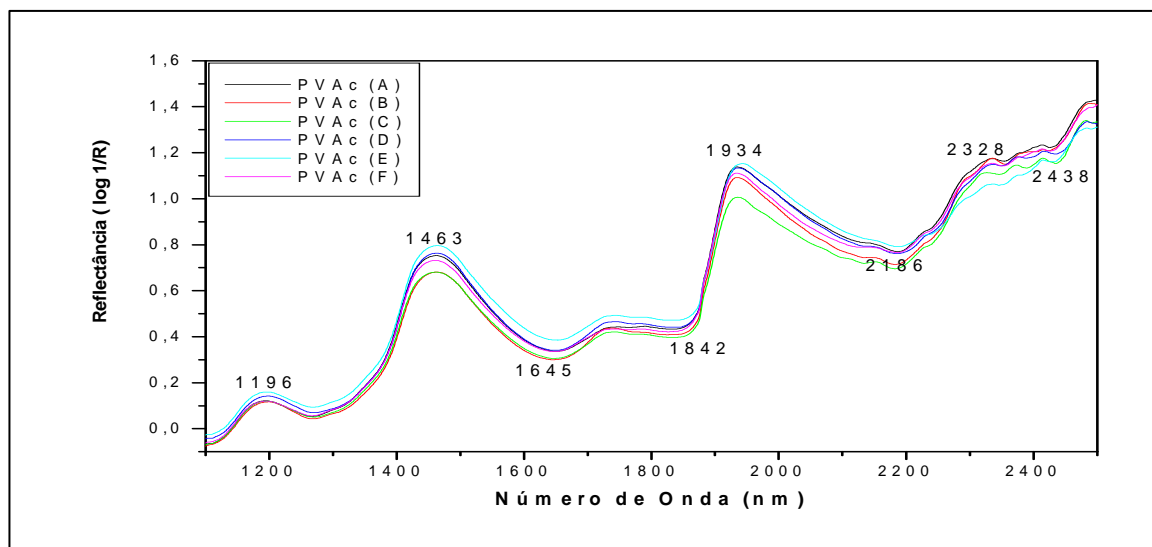


FIGURA 21: ESPECTROS NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA OS ADESIVOS PVA_C
 FONTE: O autor (2008)

Comparando os adesivos EPI e PU, observa-se comportamento espectral distinto (FIGURA 22). Isso se deve ao fato que um adesivo EPI é bi-componente (PVAc + isocianato). Constituído em sua maior parte por poli (acetato de vinila), cujos picos na região de 1462 e de 1932 nm são característicos e, em menor proporção pelo endurecedor base isocianato (N=C=O). Já os adesivos PU, avaliados neste estudo, são mono-componente, constituídos por isocianatos.

Na Figura 22 pode-se observar que o espectro relativo ao adesivo EPI diferencia-se dos demais nas bandas de 1400 a 1600 nm (pico em 1462 nm) as quais estão relacionadas ao primeiro harmônico dos grupos OH, CH, CH₂ e CH₃ e primeira combinação de harmônicos de CH, CH₂ e CH₃. A partir de 1900 nm (picos em 1932, 2189, 2338 e 2433 nm), refere-se à região do primeiro harmônico dos grupos OH (água), RCO₂H e RCO₂-R', as bandas de combinação de CHO, CC, CH+CH, CH+CC, CH, CH₂ e CH₃ e o segundo harmônico do C=O.

As diferenças entre os espectros relativos aos adesivos PU (I e J), demonstradas na Figura Z, na região de 1100 a 1500 nm (pico em 1212 nm) estão relacionadas provavelmente devido à reatividade com a água (tipo I mais reativo que o tipo J). No tipo J há uma maior definição das bandas (02 ombros), as quais estão relacionadas ao segundo e terceiro harmônicos dos grupos CH (segundo harmônico), CH₂ e CH₃ bem como a combinação destes harmônicos, além do primeiro harmônico de OH (umidade do ar), CONH₂, RNH₂, CONHR (geralmente

formadas nas reações de poliuretanas, originando grupos uréia, biureto, alofanatos), CH e CH₂. Os picos na região de 1600 a 1800 nm refere-se ao primeiro harmônico CH, CH₂ e ArCH. Na região 1900 a 2100 nm refere-se ao segundo harmônico C=O (grupo isocianato e demais funções químicas para uréia, uretana, biureto e alofanato) e primeiro harmônico dos grupos OH (água), RCO₂H, RCO₂-R', CONH₂ CONH₂(R). Na região de 2200 a 2500 têm-se as bandas de combinações RNH₂, CHO, CC, NH, CH+CH, CH+CC, CH, CH₂.

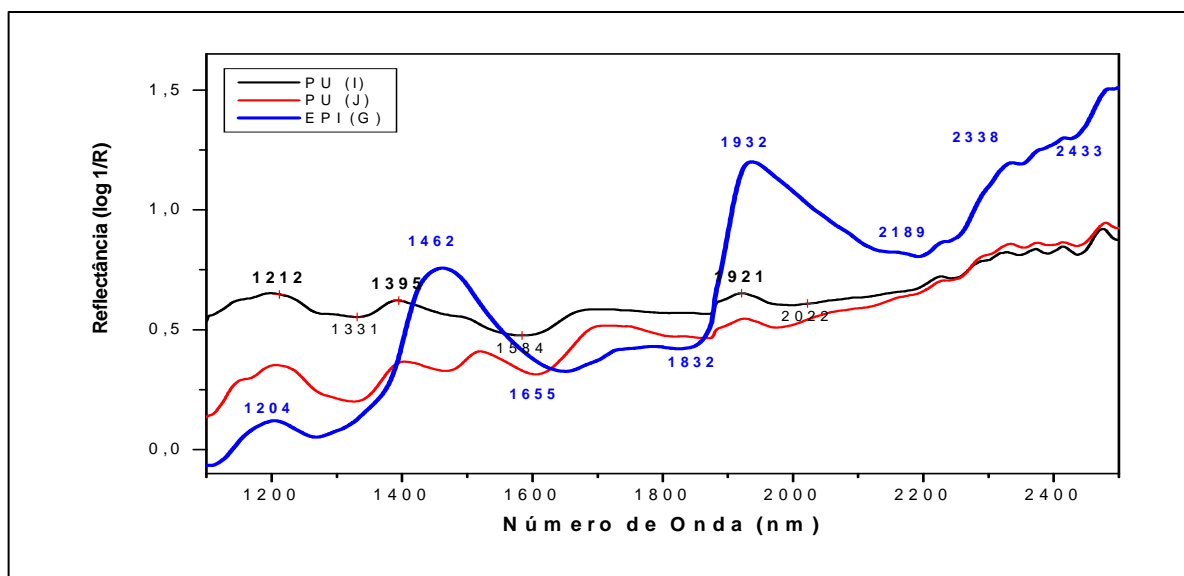


FIGURA 22 – ESPECTROS DOS ADESIVOS EPI (G) E PU (I E J)
 FONTE: O autor (2008)

5.3.2 Espectros dos painéis colados lateralmente

Na análise comparativa entre os espectros da madeira, os adesivos PVA_C, EPI e PU e os painéis colados lateralmente, é possível discriminar as diferenças entre as regiões características de cada componente, conforme demonstra a FIGURA 23, sendo mais demarcadas nas regiões a partir de 2200 nm. Os espectros dos painéis colados lateralmente, para todos os tipos de adesivos, são similares ao espectro da madeira, pois esta prevalece em maior porção nas amostras avaliadas.

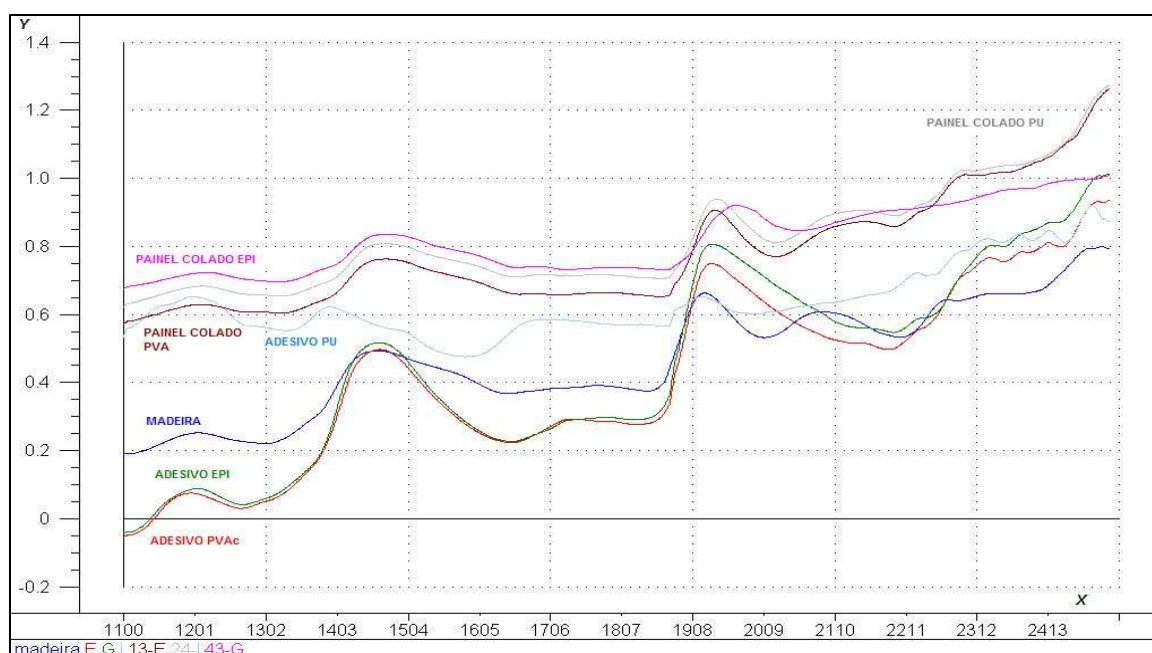


FIGURA 23 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA A MADEIRA, ADESIVOS (PVA_c, EPI E PU) E PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE
 FONTE: O autor (2008)

5.3.3 Análise de Componentes Principais (PCA)

5.3.3.1 Distinção entre adesivo, madeira e painéis colados lateralmente

A análise de PCA foi aplicada a matriz de dados contendo os 28 espectros das amostras, sem pré-tratamento, para observar a distinção entre os materiais analisados – adesivo, madeira de *Pinus* spp e painéis colados lateralmente.

A Figura 24 apresenta o diagrama de *scores* da primeira e segunda componente principal, onde é possível observar a formação de três grupos distintos, ou seja, os materiais analisados (adesivos, madeira de *Pinus* spp e painéis colados lateralmente) agruparam-se distintamente em função de suas características químicas. A componente principal 1 (PC1) e a componente principal 2 (PC 2) explicam 99% da variância dos dados em X.

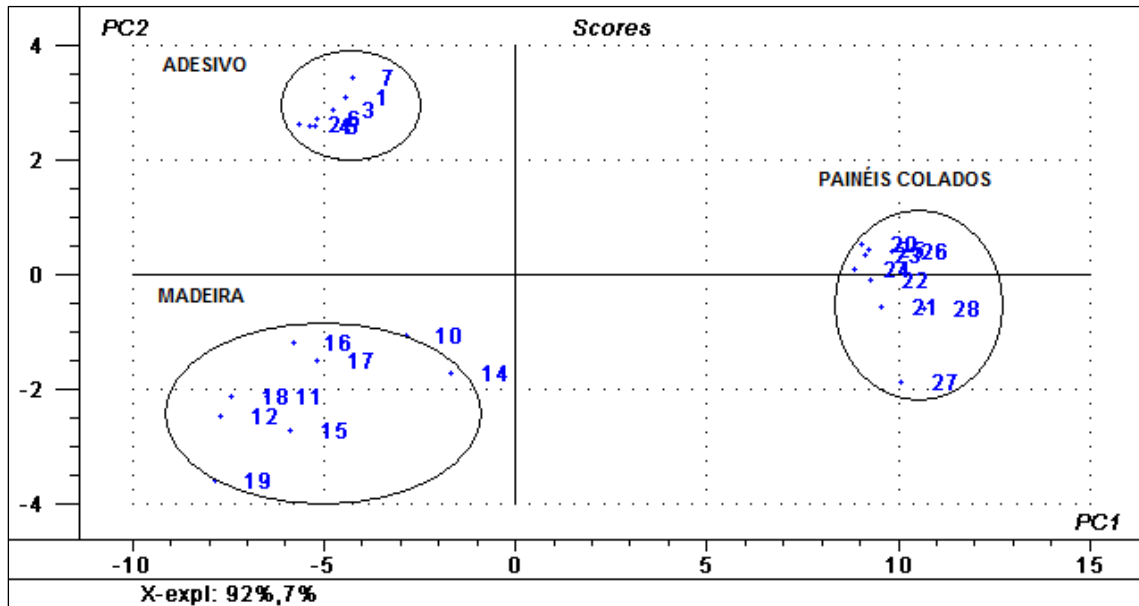


FIGURA 24 - DIAGRAMA DE SCORES PARA AS AMOSTRAS DE ADESIVO, MADEIRA DE *Pinus* spp E PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE
 FONTE: O autor (2008)

Pela análise do gráfico de “loadings” observa-se o “peso” que cada componente principal recebeu no modelo (FIGURA 25).

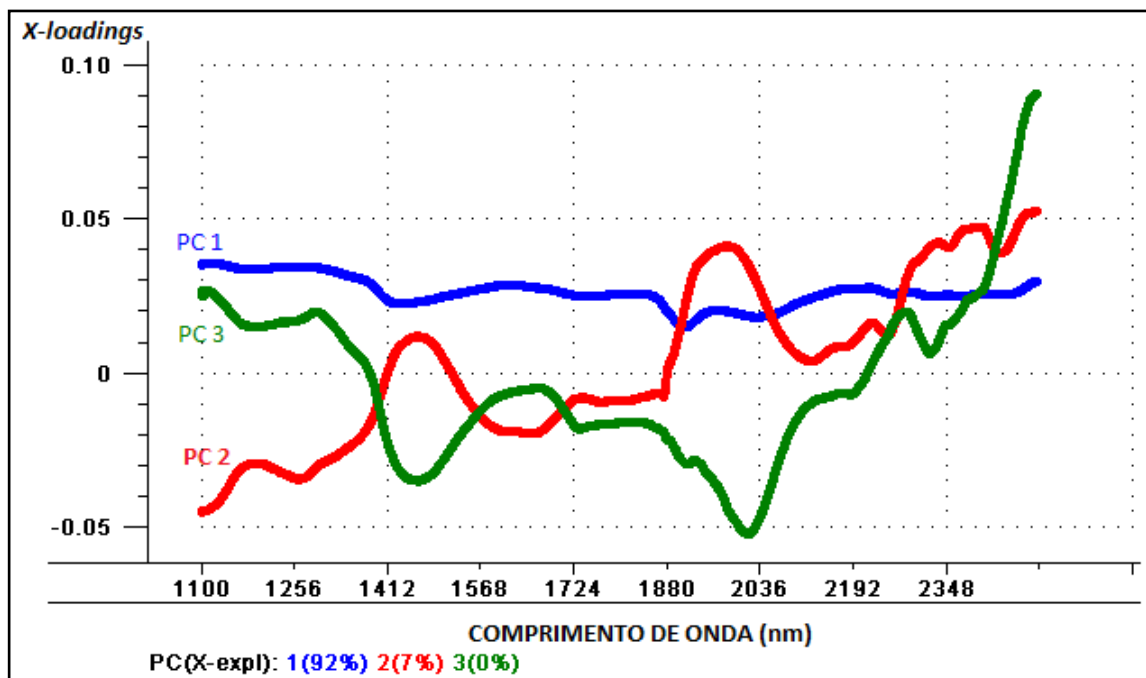


FIGURA 25 - GRÁFICO DE LOADINGS PARA AS AMOSTRAS DE ADESIVO, MADEIRA DE *Pinus* spp E PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE.
 FONTE: O autor (2008)

A PC 1 que explica 92% da variância total dos dados em X apresenta uma tendência a *loadings* com o mesmo peso, sugerindo que o modelo utilizou todos os comprimentos de onda do espectro para formá-la. Esta componente representa o conjunto de amostras de adesivo, pois observa-se que as outras componentes principais apresentam maiores variações nos pesos (afastamento de zero), em comprimentos de onda na região de 1460 e 1980 nm, regiões características da água, hemicelulose e lignina, relacionado aos outros dois conjuntos. A PC 2 explica 7% da variância total dos dados em X e apresenta uma tendência ao espectros da madeira de *Pinus* spp pois demonstra os maiores pesos (positivos) nos comprimentos de onda na região de 1460 e 1980 nm. A PC 3 explica 0,48% da variância total dos dados em X e apresenta uma tendência similar a PC 2, nos comprimentos de onda em 1460 e 1980 nm (com pesos negativos) e, além disso, apresenta um maior peso nos comprimentos de onda maiores que 2250 nm, regiões do espectro onde são identificadas as bandas de combinação de CH+CH, CH+CC, CH, CH₂, CH₃ e água. Isto sugere que as amostras de painéis estejam representados na PC 3.

5.3.3.2 Laboratório

A análise por componentes principais (PCA) foi aplicada a matriz de dados contendo as 360 amostras de painéis colados lateralmente, preparadas em laboratório, e os 1401 espectros coletados na faixa de 1100 a 2500 nm, para a escolha do melhor pré-tratamento que discrimina a classificação dos grupos.

Na Tabela 9 foi possível observar que os dados sem pré-tratamento, após a suavização e normalização explicam a maior variância acumulada (aproximadamente 99%), entretanto o pré-tratamento MSC corrigiu os dados espectrais, distribuindo a variância entre as três componentes principais (91% de variância acumulada) e melhorando a discriminação do espectro em função dos demais pré-tratamentos analisados.

TABELA 9: ANÁLISE DA VARIÂNCIA DOS COMPONENTES PRINCIPAIS PARA AS AMOSTRAS PREPARADAS EM LABORATORIO

Componente Principal	Sem PT	Pré-Tratamentos		
		Suavização	Normalização	MSC
1	86,9	87,41	87,35	63,04
2	9,51	9,00	9,02	21,59
3	2,09	2,13	2,14	6,67
4	0,64	0,61	0,63	2,52
5	0,29	0,29	0,30	1,66
% Variância Acumulada	99,43	99,44	99,44	95,48

Onde: PT = pré-tratamento

Fonte: O autor (2008)

Pela Figura 26 observa-se a classificação dos grupos em função do tipo de adesivo (PVAc, EPI e PU) obtidos pela análise de componentes principais dos dados após o MSC, construídos em função das componentes principais 1 e 2. Observa-se que os adesivos EPI e PU estão agrupados devido à reatividade de compostos químicos formados na interação com a madeira e, em algumas amostras estão mescladas com o adesivo PVA. Como não foi possível observar a discriminação entre os grupos estudados, foi aplicada a análise de PCA em função da orientação da peça (radial e tangencial) e da etapa de condicionamento (seco e água).

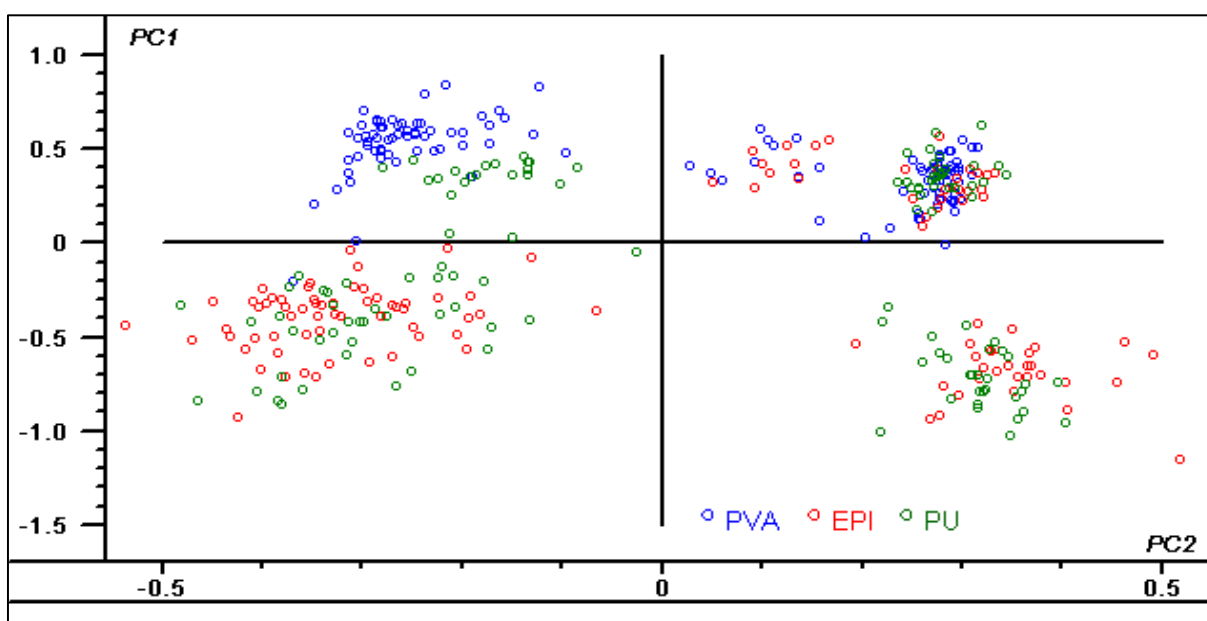


FIGURA 26 - DIAGRAMA DOS SCORES OBTIDOS PELA PCA PARA OS ADESIVOS (PVAc, EPI E PU)

FONTE: O autor (2008)

A Figura 27 apresenta o diagrama de scores obtido pela análise PCA aplicada a matriz de dados contendo 90 amostras dos painéis colados lateralmente, no sentido radial, tangencial e condicionados a seco, e os 1201 comprimentos de onda coletados no intervalo de 1200 a 2400 nm (excluindo os comprimentos de onda iniciais e finais para minimizar erros de leitura e ruídos originados pelo equipamento), após o pré-tratamento MSC e a retirada de três amostras anômalas.

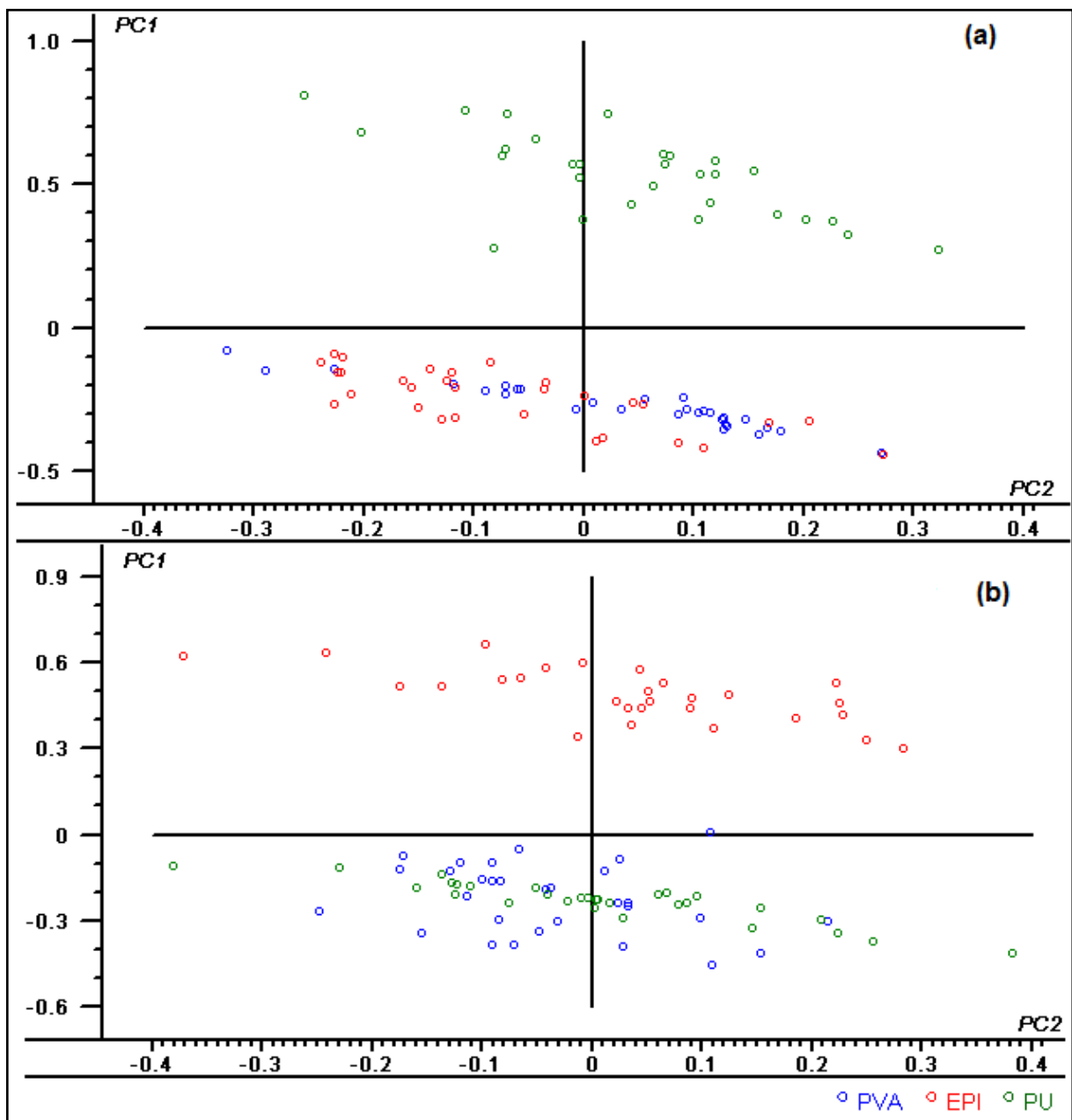


FIGURA 27 - (a) DIAGRAMA DOS SCORES PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO RADIAL E (b) DIAGRAMA DOS SCORES PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO TANGENCIAL, AMBOS CONDICIONADOS A SECO
 FONTE: O autor (2008)

Pela análise da Figura 27, observou-se a classificação de dois grupos distintos dos tipos de adesivos em função da orientação da peça, sendo que no sentido radial (FIGURA 27a) um agrupamento foi integralmente formado pelos painéis colados com adesivo PU e o outro agrupamento foi formado pelos painéis colados com adesivo PVA e EPI. Enquanto que no sentido tangencial (FIGURA 27b) um agrupamento foi integralmente formado pelos painéis colados com adesivo EPI e o outro agrupamento foi formado pelos painéis colados com adesivo PVA e PU. Entre os três adesivos, o PVA não apresentou mudança em seu comportamento estando em sentido radial ou tangencial, pois permaneceu no mesmo quadrante de classificação, enquanto que os outros alternaram, sugerindo mudanças que se refletem em seu espectro NIR, conforme muda a orientação da peça.

Segundo Marra (1992) a performance de colagem e o desempenho do adesivo apresentam resultados parcialmente dependentes das diferenças radial e tangencial. Este comportamento inverso entre o adesivo EPI e o adesivo PU em função da orientação da peça (radial e tangencial) pode ser justificado pelas propriedades físicas distintas que interferem na capacidade de penetração dos líquidos em função da orientação anatômica da madeira. O adesivo EPI apresentou viscosidade média (11195 cPs) superior a do adesivo PU (6348 cPs), assim quando aplicado no sentido tangencial formou uma camada mais espessa, pois teve sua permeabilidade reduzida, pois no sentido tangencial a permeabilidade dos líquidos é menor que no sentido radial. Já o adesivo PU, no sentido radial, apresentou uma maior penetração, diferenciando o comportamento da superfície e determinando a classificação da componente principal 1. Frazier e Ni (1998) citam que a interface de colagem entre madeira e adesivo isocianato (p-MDI) é promovida devido à baixa massa molar e a capacidade de penetração na madeira deste adesivo.

Através da análise de “loadings” (FIGURA 28) observa-se que a determinação das componentes principais tanto no sentido radial (FIGURA 28a) como no tangencial (FIGURA 28b), foram baseadas em valores próximos entre si dos comprimentos de onda, para as componentes PC 1 e PC 2, sendo distinto para a componente PC 3 e PC 4.

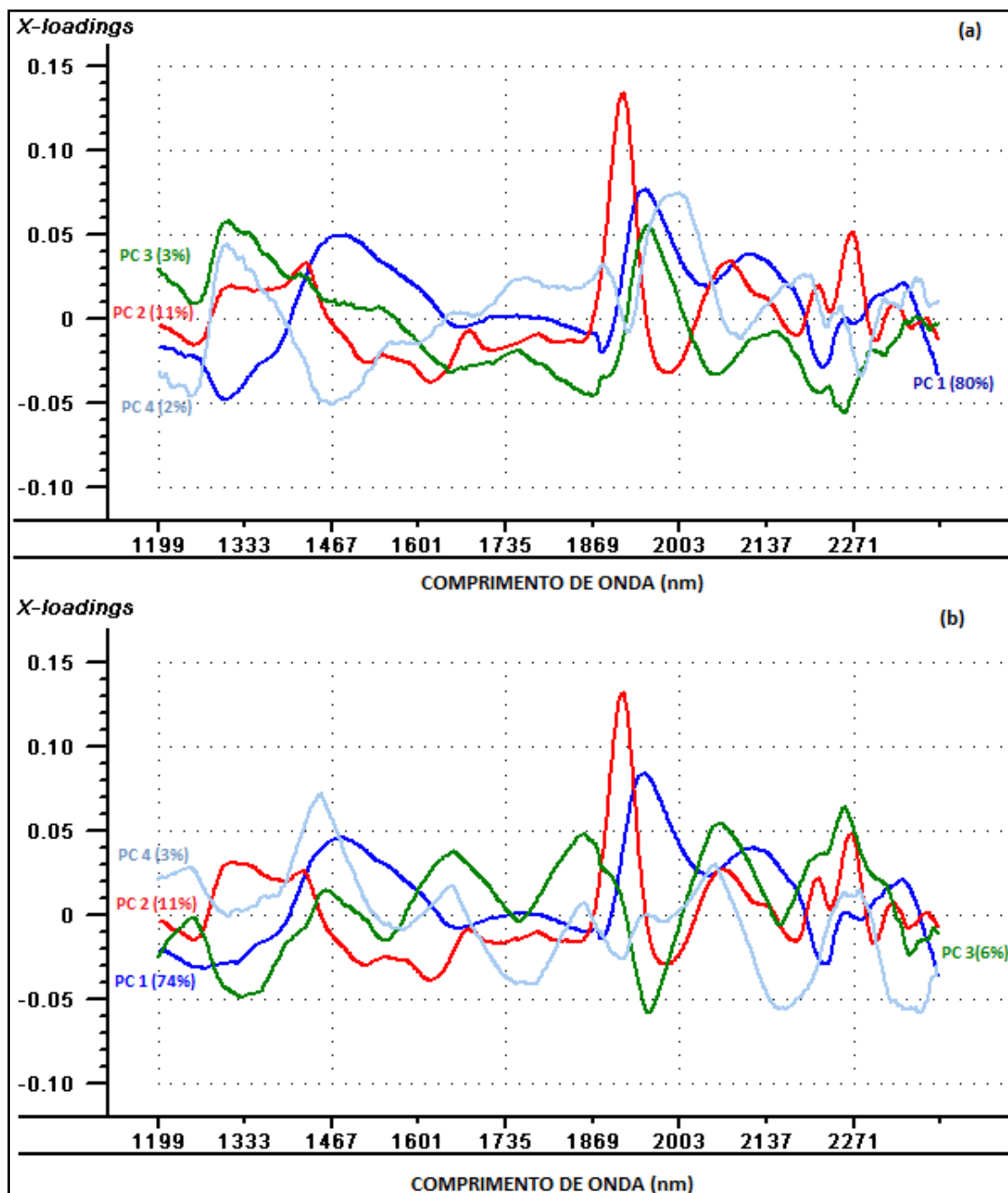


FIGURA 28: (a) GRÁFICO DOS *LOADINGS* PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO RADIAL E (b) GRÁFICO DOS *LOADINGS* PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO TANGENCIAL, AMBOS CONDICIONADOS A SECO
 FONTE: O autor (2008)

Na Figura 28a foi possível observar os '*loadings*' da PC 3 e da PC 4 na região de 1301 nm que pode ser atribuída aos harmônicos da primeira região de harmônico do grupo CH (CH, CH₂ e CH₃), na região de 1952 nm que pode ser atribuído ao segundo harmônico (ligação C=O) da região de primeiro harmônico e ao grupo CONH₂ e na região de 2260 nm pode ser atribuído a banda de combinação

dos grupos CH, CH₂ e CH₃. Tais regiões podem classificar os adesivos PVA e EPI, pois os picos observados foram mais intensos em relação ao espectro de madeira.

Na Figura 28b foi possível observar que o '*loading*' da PC 1 considerou os grupos funcionais presentes em compostos lignocelulósicos. Para a PC 2 observou-se um pico na região de 1914 nm que pode ser atribuído ao segundo harmônico (ligação C=O) da região de primeiro harmônico. Quando comparada a PC 1 esta região representou um peso maior na classificação dos grupos logo indicando uma maior concentração deste grupo nesta região provavelmente devido a presença do adesivo PU. Analisando o '*loading*' da PC 4 observou-se um pico na região de 1449 nm que pode ser atribuído às ligações dos grupos CONH₂ e CONHR além de um pico na região de 2160 nm que pode ser atribuído às ligações dos grupos CONH₂(R) e RNH₂, que contribuíram para as diferenças que levaram a discriminação dos grupos, devido a presença destas ligações no adesivo e na interação madeira-adesivo.

A Figura 29 apresenta o gráfico de *scores* obtido pela análise PCA aplicada a matriz de dados contendo 90 amostras dos painéis colados lateralmente, no sentido radial, tangencial e condicionados a úmido, e os 1201 espectros coletados no intervalo de 1200 a 2400 nm (excluindo os comprimentos de onda iniciais e finais para minimizar erros de leitura e ruídos originados pelo equipamento), após o pré-tratamento MSC e a retirada de cinco amostras anômalas.

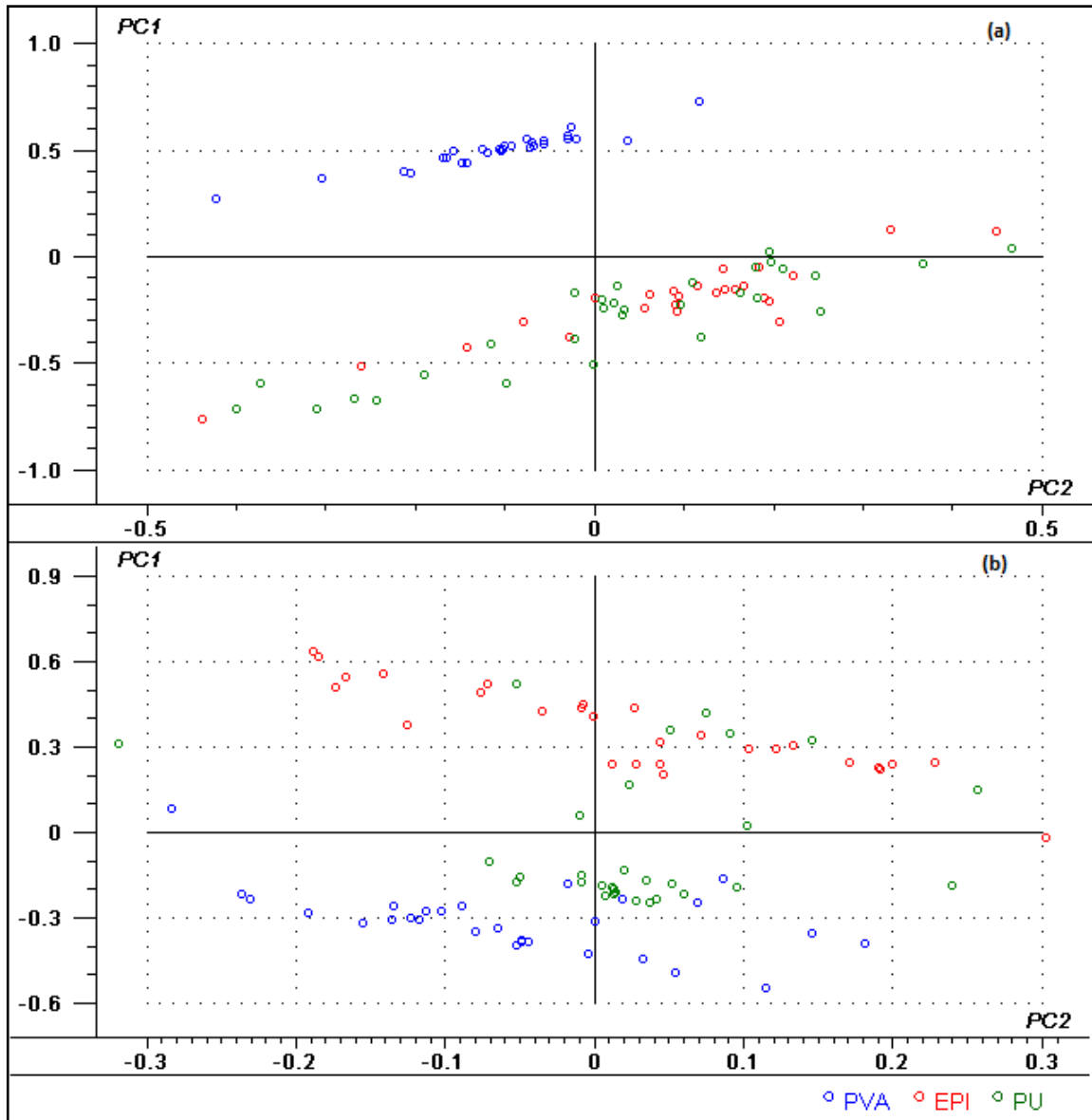


FIGURA 29: (a) DIAGRAMA DOS SCORES PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO RADIAL E (b) DIAGRAMA DOS SCORES PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO TANGENCIAL, AMBOS CONDICIONADOS A ÚMIDO
 FONTE: O autor (2008)

Pela análise da Figura 29 foi possível observar comportamento distinto do adesivo PVA em função da orientação da peça quando comparado com os adesivos EPI e PU. Tal comportamento está relacionado à natureza termoplástica do adesivo PVA, pois este quando exposto à água torna-se reversível, aumentando a capacidade de fluidez e penetração no sentido radial (FIGURA 29a) em relação ao sentido tangencial da madeira (FIGURA 29b). Enquanto que os adesivos EPI e PU mantiveram seu comportamento devido à sua natureza termofixa ou irreversível na

presença de água, independente do sentido de orientação da peça de madeira. Logo, o condicionamento à úmido interferiu no adesivo PVA.

Através da análise de “loadings” (FIGURA 30) foi necessária a utilização de cinco componentes principais para discriminar os grupos, pois a presença de água alterou o comportamento superficial das amostras.

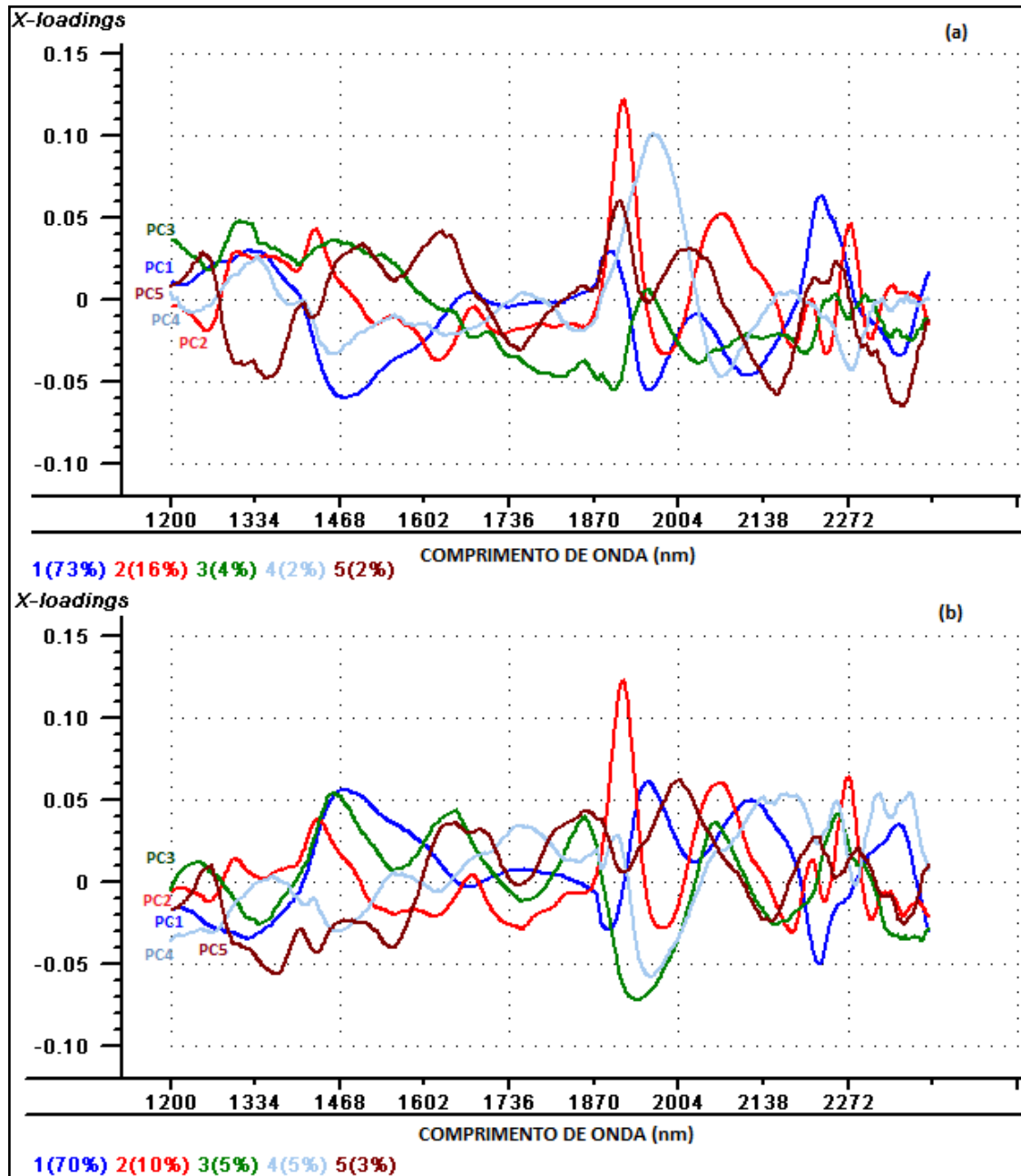


FIGURA 30: (a) GRÁFICO DOS *LOADINGS* PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO RADIAL E (b) GRÁFICO DOS *LOADINGS* PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE NO SENTIDO TANGENCIAL, AMBOS CONDICIONADOS A ÚMIDO
 FONTE: O autor (2008)

De acordo com a Figura 30 foi possível identificar a influência da água nos espectros dos painéis colados lateralmente, especificamente nas regiões entre 1400 a 1500 nm que representa a região de primeiro harmônico dos grupos OH, ArOH, ROH, NH, RNH₂, CONH₂, CONHR, e na região de 2200 a 2300 nm que representa a região de bandas de combinação dos grupos NH+OH, H₂O, CHO e CH₃.

Na análise da Figura 30a e 30b, foi possível observar a distinção no '*loading*' da PC 4 foi possível identificar um alargamento na banda correspondente a região de 1800 a 2000 nm que pode ser atribuída a região de primeiro harmônico de grupos OH, C=O e CONH₂, tais grupos possuem propriedades hidrofílicas assim logo após o condicionamento à úmido, podem ter ocorrido modificações como solubilização de extrativos da madeira, rearranjo estrutural do adesivo PVA, entre outros.

5.3.3.3 Indústria

A matriz de dados para a análise PCA foi obtida a partir de 255 amostras dos painéis colados lateralmente, coletados na indústria, e 1201 comprimentos de onda coletados no intervalo de 1200 a 2400 nm (excluindo os comprimentos de onda iniciais e finais para minimizar erros de leitura originados pelo equipamento).

Na Tabela 10 é possível afirmar que os dados sem pré-tratamento, após a suavização e normalização explicam a maior variância acumulada (aproximadamente 99%), entretanto o pré-tratamento MSC corrigiu os dados espectrais, distribuindo a variância entre as quatro componentes principais (96% de variância acumulada) e melhorando a discriminação dos *loadings* em relação aos demais pré-tratamentos analisados.

TABELA 10: ANÁLISE DA VARIÂNCIA DOS COMPONENTES PRINCIPAIS PARA AS AMOSTRAS COLETADAS NA INDÚSTRIA

Componente Principal	Sem PT	Pré-Tratamentos		
		Suavização	Normalização	MSC
1	66,51	69,75	91,07	66,48
2	28,98	26,07	3,91	21,49
3	1,83	1,98	1,83	5,19
4	0,93	0,88	1,31	2,91
5	0,74	0,57	0,55	0,99
% Variância Acumulada	98,99	99,25	98,67	97,06

Onde: PT = pré-tratamento

Fonte: O autor (2008)

Assim, após o pré-tratamento MSC e a retirada de 05 amostras anômalas, que melhorou a discriminação das componentes principais, elevando a variância acumulada para 97,72%, obteve-se o diagrama de scores formado entre componente principal 1 e componente principal 4 (FIGURA 31), onde é possível observar a heterogeneidade dos grupos em relação aos tipos de adesivos avaliados (PVA, EPI e PU), tal fato pode estar associado à aleatoriedade da procedência das amostras, à ausência de controle de variáveis como exemplo a espécie, orientação da peça na produção dos painéis colados lateralmente e às interações físico-químicas entre madeira e adesivo.

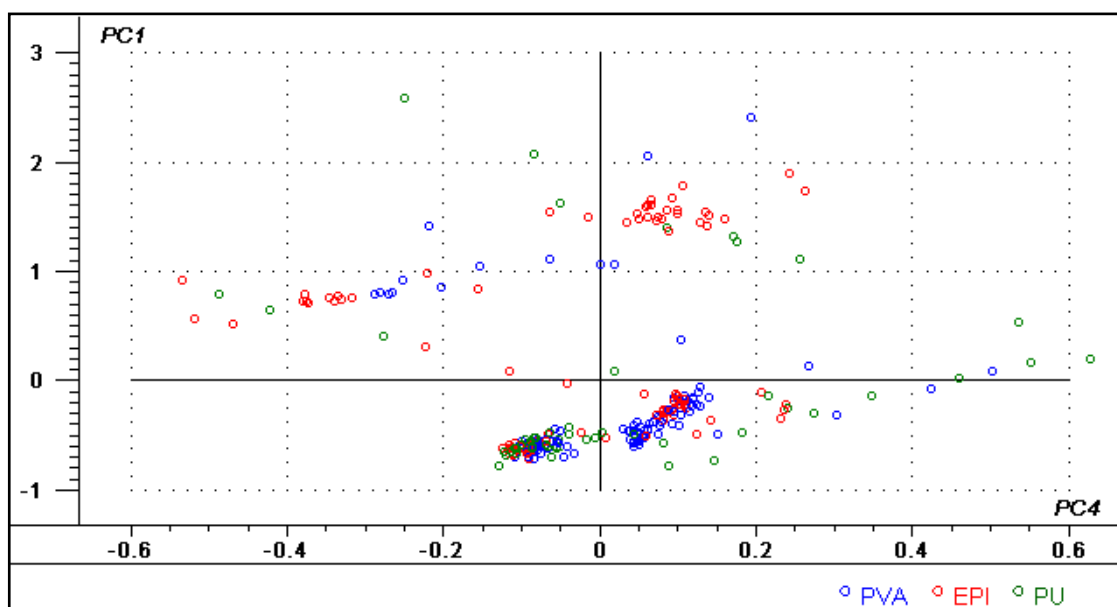


FIGURA 31 - DIAGRAMA DOS SCORES PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE COLETADOS NA INDÚSTRIA

FONTE: O autor (2008)

A grande dispersão das amostras de painéis colados lateralmente com adesivo PU pode ser explicada pela reatividade do isocianato em função da presença de água no substrato. As reações paralelas que ocorrem entre o isocianato e os grupos OH presentes na madeira formam diferentes tipos de ligações, tais como aminas, uréias, biuretos e alonafotos, assim uma mesma amostra de madeira pode ser colada com o mesmo adesivo PU e formar diferentes compostos em função da disponibilidade de OH na região de adesão.

Através da análise de PCA aplicada às amostras procedentes da indústria não foi possível discriminar um comportamento homogêneo em relação aos tipos de adesivos avaliados, devido ao excesso de variáveis não controladas pela indústria na colagem de painéis lateralmente.

5.3.4 Análise de regressão por mínimos quadrados parciais

5.3.4.1 Laboratório

Com o objetivo de produzir um modelo que relacione os dados espectrais com a resistência a tração de cisalhamento obtida pelo método destrutivo, aplicou-se a técnica da regressão por mínimos quadrados (PLS) à matriz de dados das amostras preparadas em laboratório (condições controladas), contendo 360 amostras x 1201 comprimentos de onda.

A Tabela 11 apresenta a análise estatística descritiva para o conjunto de validação externa (calibração e predição), onde 270 amostras foram utilizadas para a calibração e 90 amostras para a predição, este conjunto foi determinado manualmente e aleatoriamente.

TABELA 11: ANÁLISE ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA AS AMOSTRAS UTILIZADAS PARA CALIBRAÇÃO E PREDIÇÃO

		RESISTÊNCIA (MPa)
CALIBRAÇÃO	Nº cps	270
	Média	5,16
	Desvio Padrão	3,12
	CV (%)	60,58
	Mínimo	0,41
	Máximo	12,74
PREDIÇÃO	Nº cps	90
	Média	7,27
	Desvio Padrão	2,80
	CV (%)	38,47
	Mínimo	2,66
	Máximo	12,60

FONTE: O autor (2008)

NOTA: Nº cps = número de corpos-de-prova; CV = coeficiente de variação

A Tabela 12 apresenta os parâmetros estatísticos para calibração dos modelos por validação cruzada gerados pela regressão dos mínimos quadrados parciais e da predição por validação externa para cada pré-tratamento aplicado à matriz de dados.

TABELA 12: PARÂMETROS ESTATÍSTICOS PARA CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO EXTERNA DOS MODELOS OBTIDOS PARA RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO DA LINHA DE COLA

		Sem PT	Pré-Tratamento			
			Suavização	Normalização	MSC	
CALIBRAÇÃO	Nº amostras	260	260	260	254	
	Nº anômalas	10	10	10	16	
	Nº PC	05	05	04	04	
	Variância (%) X	Y	99,57	99,59	94,66	92,95
			79,30	79,71	78,38	78,97
	R ²	0,793	0,797	0,780	0,789	
	R	0,890	0,892	0,880	0,888	
	SECV	1,426	1,381	1,457	1,432	
	RPD	2,187	2,256	2,141	2,178	
PREDIÇÃO	Nº amostras	90	90	90	90	
	Nº anômalas	00	00	00	00	
	Nº PC	05	05	04	04	
	R ²	0,538	0,536	0,536	0,586	
	R	0,751	0,755	0,763	0,794	
	SEP	1,867	1,863	1,809	1,705	
	RPD	1,499	1,503	1,548	1,642	

FONTE: O autor (2008)

NOTA: Nº PC = número de componentes principais; R² = coeficiente de determinação; r = coeficiente de correlação; RMSECV = raiz quadrada do erro médio na calibração por validação cruzada; RPD = relação de desempenho do desvio; RMSEP = raiz quadrada do erro médio na predição por validação externa.

Com base na Tabela 12, o pré-tratamento utilizado na análise de regressão por mínimos quadrados parciais foi a correção do espalhamento multiplicativo (MSC), aplicado no intervalo de comprimento de onda de 1200 a 2400 nm (excluindo os comprimentos de onda iniciais e finais para minimizar erros de leitura originados pelo equipamento) e após a retirada de 16 amostras anômalas que apresentaram 'leverage' superior ao limite de 0,03.

O modelo MSC foi o escolhido, pois apresentou melhor calibração baseado em quatro componentes principais (PC), com o maior coeficiente de determinação e menor erro padrão médio de calibração em relação ao modelo após o pré-tratamento de normalização (equivalente em número de PCs).

A Figura 32 apresenta o diagrama dos 'scores' obtido pela análise PLS para a calibração por validação cruzada, aplicada a matriz de dados contendo 270 amostras dos painéis colados lateralmente e 1201 comprimentos de onda. Observa-se que o adesivo EPI está distintamente separado dos adesivos PVA e PU, discriminando a componente principal 1 (PC1), tal fato pode ser atribuído a maior resistência ao cisalhamento obtida nos ensaios destrutivos destes painéis colados lateralmente.

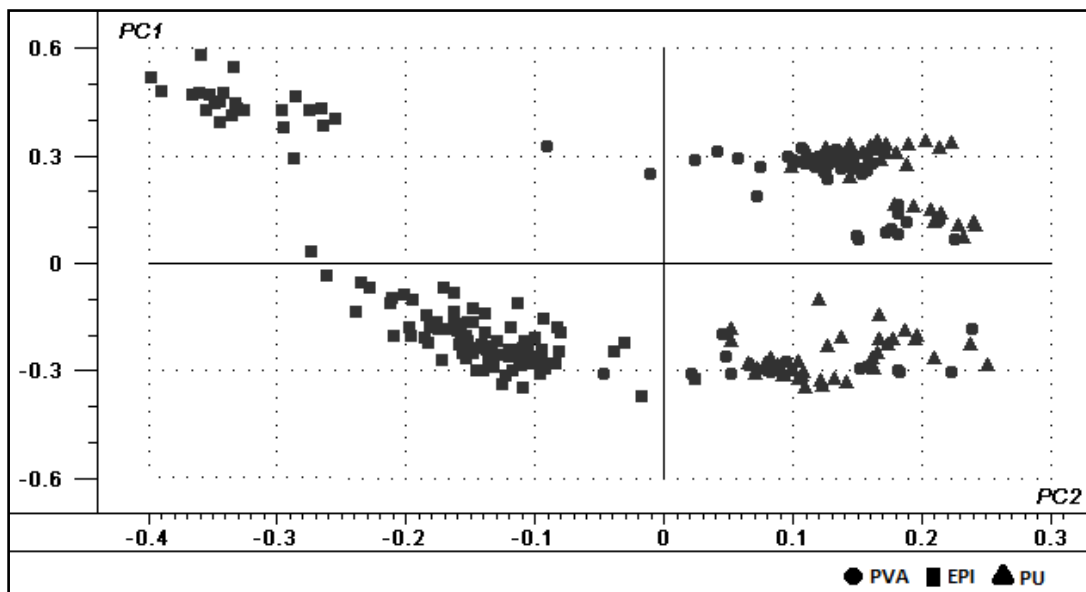


FIGURA 32 – DIAGRAMA DOS SCORES PARA OS PAINÉIS COLADOS LATERALMENTE PARA A CALIBRAÇÃO APLICADO AS AMOSTRAS PREPARADAS EM LABORATÓRIO
 FONTE: O autor (2008)

O modelo de calibração por validação cruzada ajustado em função dos espectros de infravermelho próximo, após o pré-tratamento MSC e eliminação das amostras anômalas, apresentou o coeficiente de determinação de 0,789 para a resistência a tração de cisalhamento da linha de cola, conforme ilustra a Figura 33. O valor da relação de desempenho do desvio (RPD) para o conjunto de amostras utilizadas na calibração por validação cruzada foi de 2,178 pois segundo Schimleck *et al.* (2003) um RPD maior que 1,5 é considerado satisfatório para leituras e predições preliminares.

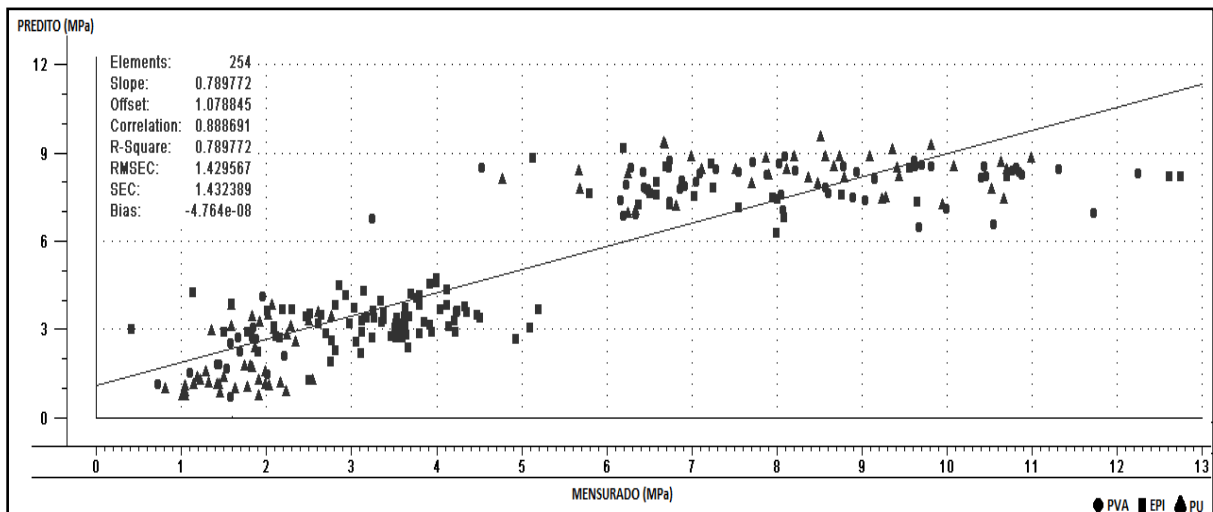


FIGURA 33 - MODELO DE CALIBRAÇÃO POR VALIDAÇÃO CRUZADA PARA A RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA
 FONTE: O autor (2008)

A partir do modelo de calibração construído na faixa espectral de 1200 a 2400 nm e baseado em quatro componentes principais foi realizada a previsão da resistência da linha de cola, com 90 amostras externas ao modelo. A Figura 34 ilustra os valores mensurados (X) *versus* os valores preditos (Y) onde a curva de regressão ajustada apresentou um coeficiente de determinação (R^2) de 0,586 para a resistência da linha de cola através dos espectros NIR, com o erro padrão de predição (SEP) de 1,70 MPa e relação de desempenho do desvio (RPD) de 1,64, sendo considerado satisfatório para predições preliminares.

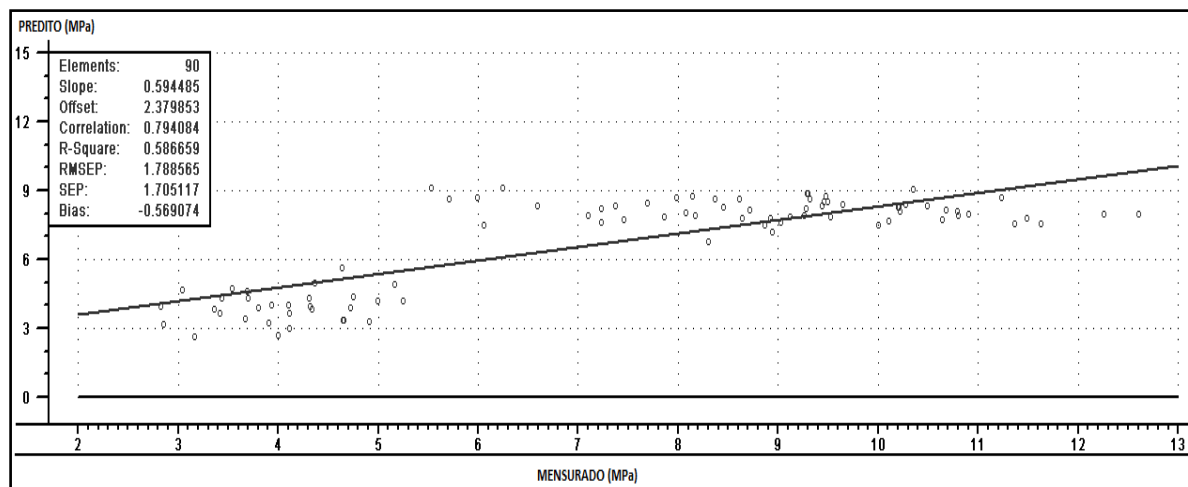


FIGURA 34 - GRÁFICO DE PREDIÇÃO ENTRE OS VALORES MENSURADOS E OS VALORES PREDITOS DE RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA
 FONTE: O autor (2008)

Pela análise da Figura 33 e da Figura 34, modelo de calibração e predição, respectivamente, foi possível observar que os dados analisados não se ajustaram linearmente ao modelo requerido, provavelmente devido à influência das variáveis utilizadas como orientação da peça (radial e tangencial) e etapa de condicionamento (seco e água), sendo necessário a utilização ou a combinação de pré-tratamentos para melhorar o ajuste dos dados espectrais aos valores de resistência mecânica da linha de cola.

5.3.4.2 Indústria

Os painéis colados lateralmente coletados na indústria originaram uma matriz de dados normalizada composta por 230 amostras (25 amostras anômalas foram excluídas) e 601 espectros da região de 1900 a 2500 nm, pois esta faixa espectral classificou os grupos na análise de PCA.

O modelo de calibração ajustado em função dos espectros de infravermelho próximo apresentou coeficiente de correlação de 0,22 para a resistência da linha de cola. Tal valor foi inferior quando comparado ao modelo ajustado para as amostras controladas, assim é possível afirmar que as análises de amostras da indústria não

possibilitaram uma calibração válida para controle de processo, sendo necessária a implantação de controle no processo industrial, principalmente preparação da superfície e controle de gramatura.

6 CONCLUSÕES

Avaliando os resultados obtidos é possível afirmar que:

- a espectroscopia de infravermelho próximo se mostrou como uma ferramenta apta a classificar painéis colados com diferentes tipos de adesivos, entretanto para aumentar a eficácia dessa ferramenta na pesquisa de amostras de painéis colados lateralmente oriundos da indústria é necessário o controle de alguns parâmetros, tais como:

- (a) procedência da madeira;
- (b) direção do corte, radial ou tangencial;
- (c) controle do teor de umidade da madeira na colagem;
- (d) linha de cola mais espessa;
- (e) controle da rugosidade da superfície;
- (f) utilizar toda a faixa espectral do NIR (14000 a 2500 nm);
- (g) usar corpos-de-prova com espessura inferior a 3 mm;
- (h) ter o mesmo número de amostra para diferentes tipos de adesivos;

- os espectros dos adesivos, da madeira e dos painéis colados lateralmente foram distintos, viabilizando a identificação da interação madeira-adesivo como um novo composto pela técnica de espectroscopia no infravermelho próximo;

- a análise por componentes principais permitiu a identificação das bandas de absorção que mais influenciaram na determinação dos grupos avaliados, além de possibilitar o agrupamento em função do tipo de adesivo, orientação da peça e condicionamento aplicado;

- a regressão por mínimos quadrados parciais é uma ferramenta capaz de estimar a resistência da linha de cola de painéis colados lateralmente com adesivos PVAc, EPI e PU;

- os modelos de calibração ajustados, por validação cruzada, para os painéis colados em laboratório apresentaram boas correlações, erro padrão de calibração e predição aceitáveis e relação de desempenho de desvio maior que 1,5;

- para os painéis coletados na indústria não foi possível ajustar um modelo de regressão pela técnica de regressão dos mínimos quadrados parciais, devido a elevada variação entre as amostras e o baixo controle de processo de produção;

- para a análise da resistência da linha de cola das amostras preparadas em laboratório, o adesivo de melhor desempenho a umidade foi o adesivo poliuretano (PU), seguida pela a emulsão polimérica de isocianato (EPI), e por fim os adesivo de poli(acetato de vinila) (PVA_c);
- para a análise da resistência da linha de cola das amostras coletadas na indústria, o adesivo de melhor desempenho a umidade foi a emulsão polimérica de isocianato (EPI), seguido pelo adesivo poliuretano (PU) e por fim os adesivo de poli(acetato de vinila) (PVA_c);
- a microscopia eletrônica de varredura aplicada à região de fratura demonstrou a distribuição entre os tipos de adesivos avaliados, sendo que o adesivo PVAc e o adesivo EPI tiveram maior arrebatamento de fibras frente ao adesivo PU.

7 RECOMENDAÇÕES

- Determinar as propriedades de superfície da madeira, tais como o ângulo de contato entre madeira e adesivo, a rugosidade superficial e a molhabilidade;
- Aumentar o controle de produção no processo de fabricação de painéis colados lateralmente na indústria, visando a rastreabilidade das amostras;
- Avaliar a técnica de espectroscopia de infravermelho na região do visível e do infravermelho médio devido à amplitude de compostos químicos e cores do filme para cada tipo de adesivo.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIMCI. **Estudo Setorial 2007** – Indústria de Madeira Processada Mecanicamente, Ano Base 2006, Associação Brasileira da Indústria de Madeira Mecanicamente Processada, Curitiba, 2007.

ABRAHÃO, C. P. **Estimativa de algumas propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla* por espectrometria**. 182 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Departamento de Engenharia Florestal – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

ACUNA, M. A. **Wood properties and use of sensor technology to improve optimal bucking and value recovery of Douglas-Fir**. 166 f. Tese (Doutorado em Filosofia em Engenharia Florestal) - Oregon State University, Oregon, 2006.

ALBUQUERQUE, C. E. C. de; LATORRACA, J. V. de F. Influência das características anatômicas da madeira na penetração e adesão de adesivos. **Revista Floresta e Ambiente**, Curitiba, v. 7, n. 1, p.158-166, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Annual Book of ASTM Standards** – Section 15, General Products, Chemical Specialties and End Use Products - Adhesives, v. 15.06, Madison, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis**. E1655, vol. 03.06. Pennsylvania: West Conshohocken, 2000.

ARMOUR, W. B.; PLAINFIELDS, N. J. **Water resistant polyvinyl acetate adhesive compositions**. US Patente 344701, 1969.

BANDEL, A. **Adhesivos y tecnología del encolado en la industria de la madera**. Rib&s – Milano, Milão, 1991.

BARILLARI, C. T. **Durabilidade da madeira do gênero *Pinus* tratada com preservantes: avaliação em campo de apodrecimento**. 79f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais – Tecnologia de Produtos Florestais), Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2002.

BEAL, F. C., Industrial applications and opportunities for nondestructive evaluation of structural wood members. **Maderas: Ciencia y tecnología**, Universidad del Bío-Bío. Chile, vol. 9, n.02, p.127-134, 2007.

BODIG, J. The Process of NDE Research for Wood and Wood Composites. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NONDESTRUCTIVE TESTING OF WOOD, 12, 2000. **Proceedings** ... Sopron: University of Western Hungary. Disponível em: <<http://www.ndt.net/article/v06n03/bodig/bodig.htm>>. Acesso em: 19/8/2008.

BODIG, J.; JAYNE, B. A. **Mechanics of Wood and Wood Composites**. Van Nostrand Reinhold Company, Nova York, 1982.

BRERETON, R. C. **Applied Chemometrics for Scientists**. John Wiley & Sons, Inglaterra, 2007.

BROWN, N. R.; FRAZIER, C. E. Cross-linking poly[(vinyl acetate)-co-*N*-methylolacrylamide] latex adhesive performance part I: *N*-methylolacrylamide (NMA) distribution. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 27, p. 547-553, 2007.

BROWN, N. R.; LOFERSKI, J. R.; FRAZIER, C. E. Cross-linking poly(vinyl acetate-co-*N*-methylolacrylamide) latex adhesive performance part II: Fracture mechanics and microscopic durability studies. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 27, p. 554-561, 2007.

BUCUR, V., **Nondestructive characterization and imaging of wood**. Springer-Verlag, Berlim, 2003.

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

BUSTOS, C.; BEAUREGARD, R.; MOHAMMAD, M.; HERNÁNDEZ, R. E. Structural performance of finger-jointed black spruce wood lumber with different joint configurations. **Forest Product Journal**, vol. 53, n.9, p.72-76, 2003.

CALDEIRA, A. F.; ROCHA, A. P. da; SANTOS, C. V. C.; FERREIRA, F. C.; PATELLI, J. E.; CALVOSA, P. S. P.; SACON, V. Online near infrared spectroscopy: innovation in the VCP wood yard. **NIR News**, v.19, n.4, p.4-6, 2008.

CARNEIRO, M. E. **Classificação de lâminas de madeira de *Pinus spp* por espectroscopia óptica**. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Centro de Ciências Agrárias – Universidade Federal do Paraná, 2008.

CARNEIRO, A. de C. O.; VITAL, B. R.; PIMENTA, A.S.; MORI, F.A., Reatividade dos taninos da casca de *Eucalyptus grandis* para produção de adesivos. **Revista Cerne**. Lavras, v. 07, n.01, p.001-009, 2001.

CASTELO, P. A. R. **Avaliação da qualidade da madeira de *Pinus taeda* em diferentes sítios de crescimento e espaçamentos, através do método não destrutivo de emissão de ondas de tensão**. 151 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Centro de Ciências Agrárias – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

CÔCCO, L.C. **Previsão de propriedades físico-químicas e composição química da gasolina a partir de espectros no infravermelho**. 828 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Centro de Ciências Agrárias – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CONNER, A. H. Wood: Adhesives. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. USA: Elsevier Science, 2001.

CORDEIRO, G. A. **Desenvolvimento de metodologias espectroscópicas multivariadas para quantificação de fármacos em formas farmacêuticas**. 97 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências Agrárias – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

COWAN, J. J.; LANDERS, A. G. **Method using NIR spectroscopy to monitor components of engineered wood products**. US 7,279,684 B2, 10Oct2007

CUNHA, A. B. **Produção de vigas estruturais de madeira avaliadas por meio de ensaios estáticos e dinâmicos**. 146 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Centro de Ciências Agrárias – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

DAS, S.; MALMBERG, M. J.; FRAZIER, C. E. Cure chemistry of wood/polymeric isocyanate (PMDI) bonds: Effect of wood species. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 27, p. 250-257, 2007.

DESSIPRI, E.; CHRYSIKOS, G. D.; GIONIS, V.; PAIPETIS, A.; KALOUSIS, G. **Use of NIR (Near-Infrared Spectroscopy) in composite panel production**. WO 02/051898 A1. 04Jul2002.

DESSIPRI, E.; MINOPOULOU, E.; CHRYSOSIKOS, G. D.; GIONIS, V.; PAIPETIS, A.; PANAYIOTOU, C. Use of FT-NIR spectroscopy for on-line monitoring of formaldehyde-based resin synthesis. **European Polymer Journal**, v. 39, p. 1533-1540, 2003.

DOSSA, D.; SILVA, H. D.; BELLOTE, A. F. J. **Produção e rentabilidade de pinus em empresas florestais**. Colombo: EMBRAPA, 2002. Comunicado Técnico, n. 82.

DURLO, M. A. Relação água-madeira. In: I SEMINÁRIO SOBRE SECAGEM DE MADEIRA. **Anais ...** Santa Maria: FATEC – UFSM, 1992, p. 35-46.

DURLO, M. A.; MARCHIORI, J. N. C. **Tecnologia da Madeira: Retratibilidade**. Santa Maria: FATEC - UFSM, 1992. Série Técnica, n.10

EUROPEAN STANDARD. EN-204. **Classification of thermoplastic wood adhesives for non-structural applications**. Bruxelas: CEN, 2001.

EUROPEAN STANDARD. EN 205. **Adhesives – Wood adhesives for non-structural applications – Determination of tensile shear strength of lap joints**. Bruxelas: CEN, 2002.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood. Chemistry, Ultrastructures, Reaction**. Walter de Gruyter, 2^oed.. Munique, 1989.

FERRAZ, A.; BAEZA, J.; RODRIGUEZ, J.; FREER, J.. Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis. **Bioresource Technology**. Elsevier Science Ltd., n.74, p.201-212, 2000.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O., Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**. São Paulo, vol. 22, n.5, p.724-731, 1999.

FOELKEL, C. E. B. Qualidade da madeira de eucalipto para atendimento das exigências do mercado de celulose e papel. In: CONFERÊNCIA IUFRO SOBRE SILVICULTURA E MELHORAMENTO DE EUCALIPTOS, 3, 1997, Salvador. **Anais ...** Salvador: EMBRAPA/ SIF/ IPEF, 1997. p.15-22.

FOTSING, J. A. M.; ALEXIS, M. Strength of some wood adhesives used in Cameroon. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.23, p. 297-291, 2003.

FRAZIER, C. E.; NI, J. On the occurrence of network interpenetration in the wood-isocyanate adhesive interphase. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.18, p. 81-87, 1998.

FRIHART, C. R. **Wood adhesion and adhesives**. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Editado por Roger M. Rowell. Boca Raton: CRC Prews, 2005.

GALLETI, S. R. Introdução a Microscopia Eletrônica. **Biológico**. São Paulo, v. 65, n. 1/2, p. 33-35, 2003.

GARCIA, A.; LOPES, M. Otimização da madeira através da colagem. **Revista da Madeira**, n.79, ano 13, p.64-65, 2004.

GARDNER, D. J.; ELDER, T. J.; FLOWERS, J. C.; WAAGE, S. K. Bonding flakeboard with filled and extended phenol-formaldehyde resin. Wood Adhesives 1990. In: SYMPOSIUM SPONSORED, USDA Forest Service, **Proceedings...USA**, 1990, p. 138-149.

GORNIK, E.; MATOS, J. L. M. Métodos não destrutivos para determinação e avaliação de propriedades da madeira. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, VII. **Anais ... São Carlos**, 2000. **CD-ROM**.

GORRY, P. A. General Least-Squares Smoothing and Differentiation by the Convolution (Savitzky-Golay) Method. **Analytical Chemistry**, 62, p.570-573, 1990.

GREEN, D. W.; WINANDY, J. E.; KRETSCHMANN, D. E. **Mechanical Properties of Wood**. Wood Handbook – Wood as an engineering material. Madison: Forest Products Laboratory, 1999.

GRUNWALD, D. **Polyurethane adhesives** - Wood Adhesion and Glued Products, COST Action E13 WG 1, Editado por Manfred Dunky, 2001.

HASELEIN, C. R.; PAULESKI, D. T. **Caderno didático da disciplina de tecnologia da madeira II: parte I**. Santa Maria: Imprensa Universitária - Universidade Federal de Santa Maria, 2003.

HE, G.; YAN, N. Effect of moisture content on curing kinetics of pMDI resin and wood mixtures. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.25, p.450-455, 2005.

HEIN, P. R. G.; CAMPOS, A. C. M.; FREITAS, M. P. de. Introdução à Espectroscopia de Infravermelho Próximo Aplicada às Ciências Florestais. In: SEMANA ACADÊMICA DE CURSOS 2008. **Anais ...** Lavra: Universidade Federal de Lavras, 2008. CD-ROM.

HEINRICH, H. **Other woodworking adhesives**. Wood Adhesion and Glued Products, COST Action E13 WG 1, Editado por Manfred Dunky, 2001.

HESPE, G. Durable wood adhesives based on reinforced emulsion polymers. Wood Adhesives 1990. In: SYMPOSIUM SPONSORED, USDA FOREST SERVICE, **Proceedings ...USA**, 1990, p. 121-123.

HESPE, G.; LIKLY, C. Adhesives for bonding overlays to wood-based panels. Wood Adhesives 1990. In: SYMPOSIUM SPONSORED, USDA Forest Service, **Proceedings ...USA**, 1990, p. 166-168.

HIUKKA R.A. Multivariate approach to the analysis of pine needle samples using NIR. **Chemo Intell Lab Sys**; n.44, p.395–401, 1998.

HORI, R.; SUGIYAMA, J. A combiner FT-IR microscopy and principal component analysis on softwood cell walls. **Carbohydrate Polymers**, n. 52, p. 449-453, 2003.

IWAKIRI, S.; KEINERT JR., S.; ALBUQUERQUE, C. E. C. de. **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF – UFPR, 2005.

JESUS, J.M.H.de; CALIL JR, C.; CHIERICE, G.O. Resistência ao cisalhamento do adesivo poliuretano à base de mamona: parâmetros de colagem. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 7, 2000, São Carlos. **Anais ...** São Carlos: EESC - USP, 2000. CD-ROOM.

JOHNSON, A. R.; WICHEM, W. D. **Applied Multivariate Statistical Analysis**. 4. ed.. Nova Jersey: Prentice Hall, 1998.

JONES, P. D.; SCHIMLECK, L. R.; PETER, G. F.; DANIELS, R. F.; CLARK III, A. Nondestructive estimation of wood chemical composition of sections of radial wood strips by diffuse reflectance near infrared spectroscopy. **Wood Science Technology, Springer-Verlag**, n.40, p.709-720, 2006.

KASPRZYK, H.; PROSZYK, S. Quantitative analysis with the aid of NIR spectroscopy of some components used for production of PVAC wood adhesives. **Folia Forestalia Polonica, Seria B**, v.35, p.37-47, 2004.

KEINERT JR., S. **Empenamento em painéis de madeiras sólidas**. Curitiba: FUPEF - UFPR, 1989. Boletim Técnico, n.1.

KELLEY, S.S.; ROWELL, R.M.; DAVIS, M.; JURICH, C.K. & IBACH, R. Rapid analysis of the chemical composition of agricultural bers using near infrared spectroscopy and pyrolysis molecular beam mass spectrometry. **Biomass & Bioenergy**, v. 27, p. 77 – 88, 2004.

KLOCK, U. **Qualidade da madeira juvenil de *Pinus maximinoi* H. E. Moore**. 347 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Centro de Ciências Agrárias – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2000.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNADEZ, J. A. **Química da Madeira**. 3. ed.. Curitiba: FUPEF - UFPR, 2006.

KOLLMANN, F.F.P.; CÔTÉ JR. W. A. **Principles of Wood Science and Technology** – I Solid Wood. Nova York: Springer-Velag, 1968.

KOLMANN, F.F.P.; KUENZI, E. W.; STAMM, A .J. **Principles of Wood Science and Technology** – II Wood Based Material. Nova York: Springer-Verlag, 1975.

LOPES, M.; GARCIA, A. Adesivos para a colagem de madeira com fins estruturais. **Revista da Madeira**, n.84, ano 14, p.26-27, 2004.

MARCHIORI, J. N. **Dendrologia das gimnospermas**. Santa Maria: UFSM, 1996.

MARRA, A. A., **Technology of Wood Bonding** – Principles in Praticce. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

MARTENS, H.; TORMOD, N. **Multivariate Calibration**. Nova York: John Wiley & Sons, 1996.

MBACHU, R. A.; CONGLETON, T. G. **NIR spectroscopy monitoring of resin-loading during assembly of engineered wood product**. WO 2004/045816 A2. Jul.03.2004.

MELO, A. V. de; CARRASCO, E.V.M. Análise de adesivos em madeira laminada colada. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, IX, 2004, Cuiabá. **Anais ...** Cuiabá, 2004. CD-ROM.

MENDES, L.M.; ALBUQUERQUE, C.E.C.; IWAKIRI, S. Qualidade dos sarrafos para a produção de compensados sarrafeados. In: 5 CONGRESSO E EXPOSIÇÃO INTERNACIONAL SOBRE FLORESTAS – FOREST 99, Curitiba, 1999. **Anais ...** Curitiba: BIOSFERA, 1999.

MESSERSCHIMDT, I. **Análise quantitativa por espectroscopia no infravermelho médio empregando técnicas de reflectância e calibração multivariada**. 149 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1999.

MILLER, R. B. Structure of wood. In: Wood Handbook: Wood as an Engineering Material. **Madison: Forest Products Laboratory**, cap. 2, p.2-4, 2009.

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

NEWMAN, S.; SOULIA, M.; ABER, J.; DEWEY, B.; RICCA, A. Analyses of forest foliage I: laboratory procedures for proximate carbon fractionation and nitrogen determination. **J. Near Infrared Spectroscopy**, v.2, p.5–14, 1994.

NIELSEN, I. R. **Avaliação da madeira comercial do híbrido de *Eucalyptus urophylla* X *Eucalyptus grandis* na confecção de vigas laminadas coladas**. 165 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 1998.

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** 160 f. Tese (Doutorado em

Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2005.

OLIVEIRA, M. P.; DANTAS, W. C. V. Evolução dos adesivos ecologicamente corretos para o setor madeireiro. In: II SEMINÁRIO DE PRODUTOS SÓLIDOS DE MADEIRA DE EUCALIPTO. Viçosa, 2003. **Anais ...** Viçosa: SIF - UFV, 2003.

OLIVEIRA JUNIOR, S. F.; AZAMBUJA, M.; DIAS, A. A. Análise da viabilidade de aplicação de adesivos alternativos em emenda dentada estrutural para espécie *Eucalyptus grandis*. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, X, São Pedro. **Anais ...** São Pedro, 2006. CD-ROM.

ÖZÇİFÇİ, A.; YAPICI, F. Effects of machining method and grain orientation on the bonding strength of some wood species. **Journal of Materials Processing Technology**, 2007.

OTTO, M. **Chemometrics, Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry**. New York: Wiley-Vch, 1999.

PAGEL, H. F.; LUCKMANN, E. R. A new isocyanate containing wood adhesive. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 40. Nova York: John Wiley & Sons, 1984, p.191-202.

PANSHIN, A. J.; DE ZEEUW, C. **Textbook of wood technology**. Nova York: McGraw-Hill, 1980.

PARREIRA, T. F. **Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada**. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamental, practical aspects and analytical applications. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.14, n.2, p.198-219, 2003.

PIZZI, A. **Wood Adhesives Chemistry and Technology**. Nova York: Marcel Dekker, 1983.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesive technology**. Nova York: Marcel Deckker, 1994.

POPPI, R. J. Calibração Multivariada em Química. IN: ESCOLA DE VERÃO EM QUIMIOMETRIA, 3, 2004, Rio de Janeiro. **Anais ...** Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <www.puc-rio.br/sobrepuc/depto/quimica/docs/esc_ver_puc_21.ppt>. Acesso em 06/09/2008.

PRADA, O. J. **Pré-fabricação e comportamento de vigas “I” em madeira.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

QUORIN, N. S. R. **Diagnóstico de amostras de madeira por tomografia de raio X.** 128f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Setor de Tecnologia – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.

RIALS, T. G.; KELLEY, S. S.; SO, C-L. Use of advanced spectroscopic techniques for predicting the mechanical properties of wood composites. **Wood and Fiber Science**, v. 34, n.3, p.398-407, 2002.

ROCHA, W. X. **As reações de polimerização – polímero de adição.** Química, 2007. Disponível em: <<http://www.mundovestibular.com.br/articles/775/1/AS-REACOES-DE-POLIMERIZACAO---POLIMEROS-DE-ADICAO/Paacutegina1.html>>. Acesso: 15/02/2008.

ROSS, R. J.; BRASHAW, B. K.; PELLERIN, R. F. Nondestructive evaluation of wood. **Forest Products journal**, v.48, n.1, p.14-19, 1998.

SALA, O., **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho.** São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 1996.

SAMISTRARO, G. **Propriedades químicas e físicas da polpa e papel kraft por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR).** 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias – Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least square procedures. **Analytical Chemistry**, v.36, p.1627-1639, 1964.

SCHEIKL, M.; DUNKY, M. Measurement of dynamic contact angles of wood for determination of its surface tension and the penetration of liquids into the wood surface. **Holzforschung**, n.52, p.89-94, 1998.

SCHIMLECK, L.; WRIGHT, P.; MICHELL, A.; WALLIS, A. Near Infrared spectra and chemical compositions of *E. globulus* and *E. nitens* plantation woods. **Appita J.**, v.50, n.1, p.40–6, 1997.

SCHIMLECK, L.R.; MORA, C.; DANIELS, R.F. Estimation of the physical wood properties of green *Pinus taeda* radial samples by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal Forestry Resource**, v.33, p. 2297-2305, 2003.

SELBO, M.L. Adhesive bonding of wood. Technical bulletin. **USDA / Forest Service**, n.1512, p.1-122, 1975.

SERPA, P. N.; VITAL, B. R.; DELLA LUCIA, R. M.; PIMENTA, A. S. Avaliação de algumas propriedades da madeira de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Pinus elliottii*. **Revista Árvore**, v. 27, n.5, p. 723-733, 2003.

SHIMIZU, J. Y. **Cultivo do Pinus – Espécies**. Disponível em:

<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Pinus/CultivodoPinus/03_especies_mais_plantadas_no_brasil.htm>. Acessado em 10 de agosto de 2008.

SILVA, D. A.; TOMASELLI, I.; IWAKIRI, S. Influência da umidade na resistência da linha de cola e estabilidade dimensional do compensado utilizando resina de alta reatividade. **Revista Scientia Forestalis**, n.54, p. 69-80, 1998.

SILVA, T.da; MUÑIZ, G. I. B.; CARNEIRO, M. E.; SILVA JUNIOR, F.G. da; Espectroscopia no infravermelho próximo para a predição de propriedades físico-químicas da madeira de *Eucalyptus spp*. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, XI, Londrina, 2008. **Anais ...** Londrina, 2008. CD-ROM.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed.. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2006.

SINGH, A.; DAWSON, B.; RICKARD, C.; BOND, J.; SINGH, A. Light, Confocal and Scanning Electron Microscopy of Wood-Adhesive Interface. **Microscopy and Analysis**, v. 22, n.3, p.5-8, 2008.

SIQUEIRA, K. P. de. Variabilidade da massa específica de *Pinus taeda* L. em diferentes classes de sítio. 43 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, 2004.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry - Fundamentals And Applications**. 2. ed.. San Diego: Academic Press, 1993.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A., **Princípios de análise instrumental**. 5. ed.. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SMITH, M. J.; DAI, H.; RAMANI, K. Wood-thermoplastic adhesive interface – method of characterization and results. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.22, p.197-204, 2002.

SO, C-L.; LEBOW, S. T.; GROOM, L. H.; RIALS, T.G. The application of near infrared (NIR) spectroscopy to inorganic preservative-treated wood. **Wood and Fiber Science**, v.36, n. 3, p. 329-336, 2004.

SO, C- L.; VIA, B. K.; GROOM, L. H.; SHIMLECK, L. R.; SHUPE, T. F.; KELLEY, S. S.; RIALS, T. G., Near infrared spectroscopy in the forest products industry. **Forest Products Journal**, v. 54, n. 3, p.6-16, 2004.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York: J. Wiley & Sons, 1994.

TAIZ, L.; ZIEGER, E. **Fisiologia Vegetal**. Porto Alegre: Artmed, 2004.

TANOBE, V. O. de A. **Caracterização de fibras de esponjas de *Luffa cylindrica* para utilização em compósitos com matriz polimérica**. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2003.

TIENNE, D. L. da C. **Qualidade da adesão de juntas coladas expostas a condições de serviços externo e interno**. 68 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

TS 5430. **Classification of adhesives according to bond strength used at wood industries**. Institute of Turkish Standard, 1988.

TOMASELLI, I.; KLITZKE, R. J. **Secagem da Madeira**. Lages: Fundação Hugo Simas - UFPR, 2000.

TOMASELLI, I.; SCHEFFLER, L. F.; MEDEIROS, A. S. **Produtos Florestais e as exportações**. Curitiba: STCP, 2003-2004. Informativo, n. 7.

TOMASELLI, I.; SIQUEIRA, J. D. P. **O apagão e o Brasil florestal 2020**. Curitiba: STCP, 2004-2005. STCP Informativo, n. 8.

UMEMURA, K.; TAKAHASHI, A.; KAWAI, S., Durability of isocyanate resin adhesives for wood I: Thermal properties of isocyanate resin cured with water. **Journal Wood Science**, v.44, p.204-210, 1998.

USDA FOREST SERVICE. ***Pinus taeda***. Disponível em:
<<http://www2.fpl.fs.fed.us/techsheets/SoftwoodNA/htmlDocs/pinustaeda.html>>.
Acessado em: 10 de agosto de 2008.

USDA FOREST SERVICE. ***Pinus elliottii***. Disponível em:
<<http://www2.fpl.fs.fed.us/techsheets/SoftwoodNA/htmlDocs/pinuselliottii.html>>.
Acessado em: 10 de agosto de 2008.

UYSAL, B. Bonding strength and dimensional stability of laminated veneer lumbers manufactured by using different adhesives after the steam test. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, n. 25, p.395-403, 2005.

VÁSQUEZ, G.; GONZÁLEZ-ÁLVAREZ, J.; SUEVOS-LÓPEZ, F.; ANTORRENA, G. Effect of veneer side wettability on bonding quality of *Eucalyptus globulus* plywoods prepared using a tanin-phenol-formaldehyde adhesive. **Bioresource Technology**, n. 87, p. 349-353, 2003.

VICK, C. B. **Adhesive bonding of wood materials**. Wood Handbook: Wood as an Engineering Material. Madison: Forest Products Laboratory, 1999.

VILAR, W. **Química e tecnologia dos poliuretanas**. Disponível em:
<<http://www.poliuretanas.com.br>>. Acesso em: 02/07/2007.

VITAL, B. R.; MACIEL, A. da S.; DELLA LUCIA, R. M. Qualidade de juntas coladas com lâminas de madeira oriundas de três regiões do tronco de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Pinus elliottii*. **Revista Árvore**, SIF, v.30, n.4, p. 637-644, 2006.

WENDLER, S. L.; FRAZIER, C. E. The effects of cure temperature and time on the isocyanate-wood adhesive bondline by ^{15}N CP/MAS NMR. **International Journal Adhesion & Adhesives**, v.16, n.3, p.179-186, 1996.

WINANDY, J. E. **Wood properties**. Encyclopedia of Agricultural Science, vol. 4, p. 549-561. Orlando: Academic Press, 1994.

ZHOU, X; FRAZIER, C. E. Double labeled isocyanate resins for the solid-state NMR detection of urethane linkages to wood. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v.21, p.259-264, 2001.

ZOBEL, B. J.; JETT, J. B. **Genetics of Wood Production**. Syracuse: Springer-Verlag, 1995.

APÊNDICE II

ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS

TABELA 13 – ANÁLISE DE CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS AVALIADAS PARA OS PAINÉIS COLADOS DE MADEIRA DE *PINUS* spp.

	RM	TADH	VIS	TS	pH	TU	MAQ	G	TM	PR	TP
RM	1										
TADH	,140*	1									
VIS	,323**	,254**	1								
TS	,041	,888**	-,184**	1							
pH	,239**	,816**	,719**	,461**	1						
TU	,076	,389**	,075	,451**	,171**	1					
MAQ	,301**	,830**	,582**	,608**	,844**	,373**	1				
G	,085	,765**	,145*	,646**	,675**	,071	,595**	1			
TM	-,140*	-,658**	,017	-,702**	-,416**	-,282**	-,576**	-,671**	1		
PR	,346**	,406**	,457**	,208**	,560**	,043	,438**	,569**	-,495**	1	
TP	,392**	,465**	,645**	,255**	,579**	,461**	,619**	,186**	-,310**	,386**	1

FONTE: O autor (2008)

* significativa a 95% de confiança

** significativa a 99% de confiança

NOTA: RM= resistência; TADH = tipo de adesivo; VIS = viscosidade; TS = teor de sólidos; pH = potencial de hidrogênio; TU = teor de umidade da madeira; MAQ = prensa utilizada; G = gramatura; TM = tempo de montagem; PR = pressão; TP = tempo de prensagem

TABELA 14: MATRIZ FATORIAL NÃO-ROTACIONADA DA ANÁLISE DE COMPONENTES

Variáveis	Fatores					Comunalidade
	1	2	3	4	5	
Etapa	0,65627	-0,12670	0,34793	-0,49675	0,20087	0,85492
Gramatura	0,57302	-0,49342	0,19030	0,27001	-0,52685	0,95852
Máquina	0,92436	0,13121	0,03169	-0,10379	-0,04258	0,88525
Pressão	0,35256	-0,65181	-0,17573	0,47042	0,39781	0,95960
TM	-0,46089	-0,13745	0,84005	0,13555	0,07127	0,96045
TU	0,22418	0,75398	0,14936	0,50837	-0,03390	0,90065
TADH	0,92083	0,07801	-0,03992	-0,05787	0,17317	0,88894
TP	0,76023	0,22387	0,11274	0,13570	0,35397	0,78449

FONTE: O autor (2008)

NOTA: TM = tempo de montagem; TU= teor de umidade da madeira; TADH= tipo de adesivo; TP = tempo de prensado

TABELA 15 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA (MPa), DAS AMOSTRAS DE LABORATÓRIO, EM FUNÇÃO DO TIPO DE ADESIVO, ORIENTAÇÃO DA PEÇA E ETAPA DE CONDICIONAMENTO

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Quadrado Médio	F-calc	Valor-P*
Adesivo	128,45	2	64,2251	32,13	0,0000
Orientação	36,5702	1	36,5702	18,30	0,0000
Etapa	2749,3	1	2749,3	1375,45	0,0000
Resíduo	709,588	355			
Total	3623,9	359			

FONTE: O autor (2008)

NOTA: *Diferença significativa a 95% de nível de confiança

TABELA 16 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA A INTERAÇÃO DA RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA (MPa), DAS AMOSTRAS DE LABORATÓRIO, EM FUNÇÃO DO TIPO DE ADESIVO, ORIENTAÇÃO DA PEÇA E ETAPA DE CONDICIONAMENTO

Fonte de variação	Soma dos Quadrados	GL	Quadrado Médio	F-calc	Valor-P*
Adesivo (A)	128,47	2	64,24	37,15	0,0000
Sentido (B)	36,47	1	36,57	21,15	0,0000
Etapa (C)	2749,15	1	2749,15	1589,88	0,0000
A*B	5,44	2	2,72	1,574	0,20875
A*C	38,91	2	19,45	11,25	0,0000
B*C	49,01	1	49,01	28,34	0,0000
A*B*C	14,41	2	7,21	4,16	0,01626
Resíduo	601,75	348	1,73		
Total	3623,70	359			

FONTE: O autor (2008)

NOTA: *Diferença significativa a 95% de nível de confiança

TABELA 17 - TESTE DE MÉDIAS POR TUCKEY PARA A RESISTÊNCIA DA LINHA DE COLA, DAS AMOSTRAS DE LABORATÓRIO, EM FUNÇÃO DO TIPO DE ADESIVO, ORIENTAÇÃO DA PEÇA E ETAPA DE CONDICIONAMENTO.

Variáveis	Frequência	Média	
Tipo de Adesivo			
PVAc	120	4,947	a
EPI	120	5,697	b
PU	120	6,410	c
Orientação			
Radial	180	5,366	a
Tangencial	180	6,004	b
Etapa			
Água	180	2,921	a
Seco	180	8,448	b

FONTE: O autor (2008)

NOTA: Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si (Tuckey $P > 0,05$)