UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

SABRINA NICOLETI CARVALHO DOS SANTOS

Análise estrutural e de superfície de madeiras submetidas a tratamento térmico e degradadas pelo fungo *Pycnoporus sanguineus*.

São Carlos

2015

SABRINA NICOLETI CARVALHO DOS SANTOS

Análise estrutural e de superfície de madeiras submetidas a tratamento térmico e degradadas pelo fungo *Pycnoporus sanguineus*.

Versão Corrigida

Original na Unidade

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

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Débora Gonçalves

São Carlos

2015

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

N237a Nicoleti Carvalho dos Santos, Sabrina
Análise estrutural e de superfície de madeiras
submetidas a tratamento térmico e degradadas pelo fungo
Pycnoporus sanguineus / Sabrina Nicoleti Carvalho dos
Santos; orientadora Débora Gonçalves. São Carlos,
2015.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

1. Madeira. 2. Análise dinâmico-mecânica. 3.
Tratamento térmico. 4. Ângulo de contato. 5. Raios x.
I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **SABRINA NICOLETI CARVALHO DOS SANTOS**.

Título da dissertação: "Análise estrutural e de superfície de madeiras submetidas a tratamento térmico e degradadas pelo fungo *Pycnoporus sanguineus*".

Data da defesa: 17/07/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

Profa. Dra. **Debora Gonçalves (Orientador)**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

APROVADA

Profa. Dra. **Raquel Gonçalves**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADA

Prof. Titular **Francisco Antonio Rocco Lahr**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

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

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

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Paulo Sergio Lima Segantine**

Dedicatória

Ao meu pai José Carlos e minha mãe Ana (em memória)
Por todo apoio, paciência e amor.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Debora Gonçalves por me aceitar orientar, proporcionar os estudos com madeiras e por todo apoio.

A CAPES pelo suporte financeiro e a CNPq e Fapesp pelos equipamentos fundamentais para a realização deste trabalho.

À Analine por não medir esforços em ajudar quando precisei, além de todas as discussões sobre trabalho e conversas do dia-a-dia, e o início de uma amizade.

À Profa. Dra. Débora Balogh por me ensinar e auxiliar com as medidas de DMA e ao técnico Bruno Bassi por me ensinar a medida de ângulo de contato, além das breves discussões.

Ao Níbio Mangerona por me socorrer com amostras que sempre faltavam, resolvendo o mais rápido que podia e as secretárias do grupo de Polímeros Rosângela e Simone.

Aos funcionários da seção técnica do IFSC, os técnicos do LaMEM pelo cortes das madeiras até que se tornassem amostras, os técnicos Celso e Claudio da Criogenia e ao secretário Victor do Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGrCEM) por toda assistência.

Ao Prof. Dr. Francisco Antônio Rocco Lahr por algumas vezes reservar um tempo na sua agenda para tirar algumas dúvidas.

Aos meus amigos Vinicius, Everton e Silvana por todos os momentos de descontração, discussões sobre ciência e conversas do cotidiano.

Ao Tiago Botari por toda convivência, conselhos, auxílios, ensinamentos e disposição para me ouvir, obrigada por querer participar da minha vida.

Ao meu pai José Carlos por sempre acreditar que eu sou capaz, e todos os dias me mostrando que a vida é difícil, mas com esforço, dedicação e força de vontade conseguimos alcançar o nosso objetivo, muito obrigada pai por sempre estar ao meu lado.

Aos meus irmãos Bruno, Julia e Nicolas por todas as descontrações que a vida nos proporcionou.

As amigadas que fiz ao longo desses dois anos no grupo de Polímeros, destaque ao pessoal da sala 20b e agregados que me aturaram com muitas discussões sobre ciência e papos jogados fora, Cris Daikuzono, Nathalia Aprile, Gustavo Valente, Raphael Caface, Tiago Santiago, Heveline Follmann, Livia Maria e Giovana Rosso em especial a Fran Araújo, por momentos de alegria, tristeza, diversão compartilhada, com sua paciência em me escutar e

apoiar quando necessitei. E à minha amiga Michelle Requena que mesmo nos desencontros sempre presente.

As pessoas que direta e indiretamente participaram da minha vida e do meu trabalho muito obrigada.

Por fim, a Deus, pela minha vida e por me permitir ter chegado até aqui.

RESUMO

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

Neste trabalho, analisou-se como o tratamento térmico e a degradação pelo fungo de podridão branca influenciaram as propriedades dos componentes das amostras de madeira das espécies *Araucaria* sp., *Pinus* sp., *Erismia* sp. e *Hymenaea* sp.. Essas amostras foram cortadas em diferentes planos de corte e submetidas inicialmente a um teor de umidade de equilíbrio de 12%. As caracterizações das amostras foram realizadas empregando a técnica de ângulo de contato, medidas de perda de massa (somente para amostras degradadas pelo fungo), a análise dinâmico-mecânica (DMA) e difração de raios X. Para as amostras degradadas pelo fungo, o valor de perda de massa foi maior para a espécie *Pinus* sp. e menor para *Hymenaea* sp.. Os difratogramas de raios X apontaram que o corte transversal apresentou um caráter mais amorfo em relação ao corte longitudinal. As medidas de ângulo de contato mostraram que com o aumento da temperatura de tratamento térmico a superfície se tornou mais hidrofóbica. O mesmo comportamento foi verificado para amostras submetidas à degradação pelo fungo. De forma que, tanto o tratamento térmico quanto a degradação pelo fungo, ocasionaram um aumento de grupos não-polares presentes na superfície. Já nas medidas de DMA foi observado que o módulo de armazenamento (E') diminuiu com o aumento da temperatura. E o grau de mobilidade das cadeias poliméricas foi analisado por meio das temperaturas de transições vítreas das hemiceluloses e lignina (T_g), bem como, as relaxações secundárias através do fator de perda ($\tan \delta$). Esses resultados possibilitam uma maior elucidação sobre como o tratamento térmico e a degradação fúngica afetam diferentes tipos de amostras de várias espécies de madeira, essas informações são relevantes para a utilização e preservação dessas madeiras.

Palavras-chave: Madeira. Análise dinâmico-mecânica. Tratamento térmico. Ângulo de contato. Raios x.

ABSTRACT

SANTOS, S. N. C. **Structural analysis and surface of wood heat-treated and degraded by the fungus *Pycnoporus sanguineus***. 2015. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

The present dissertation addresses the analysis of the influence of heat treatment and degradation by white rot fungus on the properties of the components of wood species *Araucaria* sp., *Pinus* sp., *Erismia* sp. and *Hymenaea* sp. Samples were cut at different cutting plans and initially subjected to 12% equilibrium moisture content. They were then characterized by a contact angle technique, weight loss measurements (for samples degraded by the fungus), dynamic mechanical analysis (DMA) and X-ray diffraction. The mass loss values of samples degraded by the fungus were higher for *Pinus* sp. and lower for *Hymenaea* sp. The X-ray diffraction showed the transversal cut had an amorphous character in relation to the longitudinal cut. According to the contact angle measurements, showed that with increasing heat treatment temperature over the surface became hydrophobic. The same behavior was observed for samples submitted to degradation by fungus. In order, that both heat treatment and degradation by the fungus, caused an increase of non-polar groups on the surface. The DMA measurements showed the storage modulus (E') decreases with increasing temperature. The degree of mobility of the polymer chains was analyzed through glass transition temperatures of hemicelluloses and lignin (T_g) and the secondary relaxations were assessed through the loss factor ($\tan \delta$). The results enabled greater elucidation on how the heat treatment and fungal degradation affect different types of samples of various wood species. Such information is relevant for the use and preservation of woods.

Keywords: Wood. Dynamic-mechanical analysis. Heat treatment. Contact angle. X-ray.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração das moléculas de celulose e a estrutura das microfibrilas ⁽²⁰⁾	25
Figura 2 - Imagens das estruturas anatômicas das (a) coníferas e (b) folhosas com seus elementos estruturais, adaptado ⁽¹⁹⁾	28
Figura 3 - Estrutura macroscópica da madeira; (a) elementos presentes na madeira, adaptado ⁽²⁸⁾ e (b) anéis de crescimento, adaptado ⁽²⁹⁾	29
Figura 4 - Desenho dos três planos ortogonais da madeira, adaptado ⁽³⁰⁾	30
Figura 5 - Regimes de molhamento.....	36
Figura 6 - (a) Esquema de uma gota depositada sobre uma superfície sólida e (b) Interfaces vapor/líquido/sólido.....	37
Figura 7 - Ensaio dinâmico-mecânico no modo de oscilação forçada, adaptado ⁽⁷¹⁾	41
Figura 8 - Exemplo de comportamento dinâmico-mecânico, curvas de E' e $\tan \delta$, incluindo as transições primárias α' e α_c , as transições secundárias γ e β e a transição vítrea α para um típico material polimérico, adaptado ⁽⁷⁵⁾	44
Figura 9 - Método de preparação do ágar nutriente e aplicação do fungo sobre as amostras.	47
Figura 10 - Amostras de madeiras em temperatura ambiente (25 °C) e tratadas em diferentes temperaturas: 100 °C, 140 °C e 180 °C em dois cortes diferentes nas seções: longitudinal (L) e transversal (T).....	50
Figura 11 - Amostras submetidas ao ataque do fungo <i>Pycnoporus sanguineus</i> após um período de quatro meses.	51
Figura 12 - Amostras de madeira após desenvolvimento dos fungos.	52

Figura 13 - Difrátogramas de raios X das amostras de madeiras com corte na direção longitudinal: A - <i>Araucaria</i> , P - <i>Pinus</i> , E - <i>Erismia</i> e H - <i>Hymenaea</i>	55
Figura 14 - (a) Estrutura da parede celular, cadeias de celulose em uma matriz de hemiceluloses e lignina ⁽⁹¹⁾ ; (b) Representação da ação do calor sobre material lignocelulósico, adaptado ⁽⁹²⁾	56
Figura 15 – Difrátogramas de raios X das amostras de madeiras com corte na direção longitudinal: A - <i>Araucaria</i> , P - <i>Pinus</i> , E - <i>Erismia</i> e H - <i>Hymenaea</i>	57
Figura 16 – Difrátogramas das amostras degradadas pelo fungo de podridão branca, <i>Pycnoporus sanguineus</i> , A – <i>Araucaria</i> , P – <i>Pinus</i> , E – <i>Erismia</i> e H – <i>Hymenaea</i>	58
Figura 17 - Imagens das gotas depositadas sobre a superfície das amostras a (a) 25°C e (b) termorretificadas a 180 °C em dois planos de corte: longitudinal e transversal.	59
Figura 18 - Ângulos de contato das amostras: A - <i>Araucaria</i> , P - <i>Pinus</i> , E - <i>Erismia</i> e H - <i>Hymenaea</i> em função das temperaturas de tratamento térmico. Solvente: água.	60
Figura 19 - Ângulos de contato das amostras: A - <i>Araucaria</i> , P - <i>Pinus</i> , E - <i>Erismia</i> e H - <i>Hymenaea</i> em função das temperaturas de tratamento térmico; solvente: diiodometano.	61
Figura 20 - Energia livre de superfície das quatro amostras na seção de corte longitudinal em temperatura ambiente e quando tratadas a diferentes temperaturas. T = energia de superfície total.....	63
Figura 21 - Energia livre de superfície das quatro amostras na seção de corte transversal em temperatura ambiente e quando tratadas a diferentes temperaturas. T = energia de superfície total.....	64
Figura 22 - Imagens das gotas em equilíbrio sobre a superfície das amostras degradadas pelo fungo <i>Pycnoporus sanguineus</i>	64

Figura 23 - Valores (a) do ângulo de contato e (b) componentes dispersivas, polares e totais das amostras degradadas pelo fungo com corte longitudinal.	65
Figura 24 - Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras no plano de corte longitudinal; A – <i>Araucaria</i> , P – <i>Pinus</i> , E – <i>Erismia</i> e H - <i>Hymenaea</i>	67
Figura 25 - Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras no plano de corte transversal; A – <i>Araucaria</i> , P – <i>Pinus</i> , E – <i>Erismia</i> e H - <i>Hymenaea</i>	67
Figura 26 - Influência da temperatura no fator de perda ($\tan \delta$) das amostras no plano de corte longitudinal; A – <i>Araucaria</i> , P – <i>Pinus</i> , E – <i>Erismia</i> e H – <i>Hymenaea</i> . T_t = temperatura de termorretificação.....	68
Figura 27 - Influência da temperatura no fator de perda ($\tan \delta$) das amostras no plano de corte transversal; A – <i>Araucaria</i> , P – <i>Pinus</i> , E – <i>Erismia</i> e H – <i>Hymenaea</i> . T_t = temperatura de termorretificação.....	69
Figura 28 - (a) Módulo de armazenamento (E') e (b) fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para as amostras degradadas pelo fungo <i>Pycnoporus sanguineus</i> ; A - <i>Araucaria</i> , P - <i>Pinus</i> , E - <i>Erismia</i> e H - <i>Hymenaea</i>	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição média dos constituintes da madeira em coníferas e folhosas ⁽²⁰⁾	24
Tabela 2 - Classificação da resistência natural de madeiras submetidas ao ataque de fungos apodrecedores em ensaio acelerado em laboratório de acordo com a referência ⁽⁸¹⁾	48
Tabela 3 - Valores de perda de massa em gramas, porcentagem e classificação da resistência natural.	53
Tabela 4 - Tamanhos de cristalito (D) obtidos por DRX para amostras termorretificadas e degradadas (corte longitudinal) do plano (002).....	58
Tabela 5 - Temperaturas correspondentes aos picos e ombros observados nas curvas de $\tan \delta$ para diferentes amostras de madeira.....	70

Sumário

RESUMO	11
ABSTRACT	13
LISTA DE FIGURAS	15
LISTA DE TABELAS	19
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	21
CAPÍTULO 1 – REVISÃO DA LITERATURA.....	22
1.1. A MADEIRA	22
1.2. DESCRIÇÃO DAS ESPÉCIES ESTUDADAS	22
1.2.1. <i>Araucaria</i> sp. (<i>Araucaria angustifolia</i>)	22
1.2.2. <i>Pinus</i> sp. (<i>Pinus</i>).....	23
1.2.3. <i>Erismia</i> sp. (Cambará)	23
1.2.4. <i>Hymenaea</i> sp. (Jatobá)	24
1.3. ELEMENTOS CONSTITUINTES DA MADEIRA	24
1.4. COMPONENTES ESTRUTURAIS DA MADEIRA	24
1.4.1. Celulose.....	24
1.4.2. As hemiceluloses	25
1.4.3. Lignina.....	26
1.4.4. Extrativos	26
1.5. COMPONENTES MICROSCÓPICOS DA MADEIRA	27
1.6. COMPONENTES MACROSCÓPICOS DA MADEIRA	28
1.7. DURABILIDADE NATURAL DA MADEIRA.....	30
1.8. UMIDADE	32
1.9. TRATAMENTO TÉRMICO	33
1.10. TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	34
1.10.1. Difração de Raios X (DRX).....	34
1.10.2. Ângulo de contato	36
1.10.3. Análise dinâmico-mecânica	39
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS	45
2.1. MATERIAIS	45
2.2. CONTROLE DA UMIDADE E DENSIDADE	45

2.3.	PREPARAÇÃO DO MEIO DE CULTURA E APLICAÇÃO DO INOCULO DO FUNGO NAS AMOSTRAS.....	46
2.4.	MEDIDAS DE PERDA DE MASSA	47
2.5.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	48
2.6.	ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE	48
2.7.	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	48
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO		50
3.1.	IMAGENS DAS AMOSTRAS DE MADEIRA	50
3.2.	ANÁLISE DE PERDA DE MASSA	52
3.3.	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	53
3.4.	ÂNGULO DE CONTATO.....	59
3.5.	CÁLCULOS DAS ENERGIAS DE SUPERFÍCIE.....	62
3.6.	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	66
CONCLUSÕES		72
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....		74
REFERÊNCIAS		75

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

As árvores possuem um papel fundamental no desenvolvimento humano e têm extrema importância econômica e ambiental. Por ser um material de origem orgânica, está sujeita a degradações por diferentes tipos de agentes; biológicos, ambientais e climáticos. A biodegradação da madeira é causada pelos organismos xilófagos, que atacam os polímeros constituintes e o utilizam para sua fonte de nutrição, dessa forma a classificação da durabilidade da madeira é estabelecida por sua habilidade em resistir à ação de qualquer agente degradante.

Visando maior vida útil de utilização da madeira, diferentes preservativos são empregados para a sua preservação com o objetivo de desacelerar sua degradação, protegendo contra os agentes e melhorando a sua durabilidade. Os preservativos são processos que preservam temporariamente ou em longo prazo, o método principal de preservação é pelo uso de biocidas, que são produtos químicos tóxicos ⁽¹⁾. Outro tipo de preservação de madeiras alternativo e não tóxico tem sido muito utilizado na Europa, conhecido como termorreificação ⁽²⁾.

O objetivo desse trabalho foi analisar como os componentes químicos das amostras de madeiras das espécies *Araucaria* sp., *Pinus* sp., *Erismia* sp. e *Hymenaea* sp. foram influenciados quando submetido ao tratamento térmico e ao ataque de um fungo causador de podridão branca, e a resposta dessa influência foram analisadas por meio de técnicas como ângulo de contato, análise dinâmico-mecânica (DMA), difração de raios X e para amostras degradadas pelo fungo foi realizado o cálculo de perda de massa.

Capítulo 1 – Revisão da Literatura

1.1. A madeira

A madeira é um material renovável, heterogêneo e que apresenta tecidos formados por células com paredes espessas, formas e tamanhos variáveis dentro de uma espécie de madeira ⁽³⁾. O termo madeira refere-se ao xilema secundário formado por divisão celular no câmbio vascular, tanto nas Gimnospermas quanto nas Angiospermas ⁽⁴⁾. As madeiras apresentam uma estrutura anatômica altamente complexa, anisotrópica e higroscópica e encontram aplicação em diferentes setores da nossa sociedade. Uma árvore é constituída por macromoléculas naturais conhecidas como celulose, hemiceluloses e lignina, além de substâncias de baixa massa molar, tais como os extrativos e as cinzas.

1.2. Descrição das espécies estudadas

Os botânicos classificam as árvores como vegetais superiores de alta complexidade anatômica e fisiológica dentro da divisão das fanerógamas. As espécies consideradas arbóreas são as Gimnospermas e as Angiospermas dicotiledôneas ⁽⁵⁾.

Neste trabalho, foram utilizadas as espécies *Araucaria* sp. (*Araucaria angustifolia*) e *Pinus* sp., que se enquadram no grupo da Gimnospermas, na classe das coníferas, e que são conhecidas na literatura internacional como *softwoods*, ou seja, madeiras moles ⁽⁵⁾. As espécies *Erismia* sp. (Cambará) e *Hymenaea* sp. (Jatobá) pertencem ao grupo das Angiospermas dicotiledôneas, que são conhecidas como “folhosas” e *hardwoods* (madeiras duras) ⁽⁵⁾.

1.2.1. *Araucaria* sp. (*Araucaria angustifolia*)

A espécie *Araucaria angustifolia* é nativa do Brasil, sendo conhecida normalmente como Pinheiro-do-paraná, Pinho ou *Araucaria* dentre as dezoito espécies do gênero *Araucaria* L. Jussieu. A ocorrência das espécies do gênero *Araucaria* L. Jussieu é restrita a países tais como Austrália, Papua-Nova Guiné, Nova Caledônia, Vanuatu, Ilha Norfolk, Brasil, Chile e Argentina ⁽⁶⁾.

No Brasil, além da *Araucaria*, outras espécies do mesmo gênero são encontradas na área da Mata Atlântica, região classificada como floresta Ombrófila Mista, nos estados do Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Minas Gerais e São Paulo. Originalmente, a floresta de Araucária se estendia por uma área aproximada de 20 milhões de hectares. Porém, houve uma grande exploração de sua madeira e hoje existe uma porcentagem de apenas 2 a

4% de área de cobertura original. Essa forte exploração de madeira ocorreu durante a segunda metade do século XX, o que colocou a *Araucaria* na lista oficial das espécies da flora brasileira ameaçadas de extinção ^(7; 8).

A *Araucaria* é uma árvore que atinge uma altura de 10 m a 35 m, mas que pode chegar a 50 m na idade adulta. A sua madeira apresenta baixa densidade, sendo pouco estável quando exposta ao tempo, e é indicada para uso em construção em geral, em móveis, tábuas para forro, palitos de fósforo, lápis, dentre outros materiais ⁽⁷⁾.

1.2.2. *Pinus* sp. (Pinus)

O gênero *Pinus* sp. compreende cerca de 90 espécies de madeiras e é encontrado no hemisfério norte, sendo popularmente conhecido como *Pinus* ou pinheiro-americano. A diversidade das espécies *Pinus* é grande em regiões dos Estados Unidos, México, América Central e Ásia ⁽⁹⁾. No Brasil, essas espécies vêm sendo introduzidas há mais de um século, inicialmente para fins ornamentais. No começo de 1950, teve início o plantio de *Pinus* no país com o propósito de suprir a necessidade de madeira em escala comercial. O *Pinus* brasileiro é uma madeira de reflorestamento e uma das melhores alternativas para uso no mercado nacional, que antes era abastecido pelo Pinheiro-brasileiro (*Araucaria Angustifolia*) ⁽¹⁰⁾. O plantio de *Pinus* ocorre em diversos estados brasileiros, principalmente nas regiões Sul e Sudeste ⁽¹¹⁾.

Comercialmente, a madeira de *Pinus* é de grande interesse, pois apresenta rápido crescimento (cerca de oito anos), o que permite a produção de peças em curto espaço de tempo. Por ser de rápido crescimento, não se distingue no seu tronco o cerne do alborno ⁽¹²⁾. É também uma madeira macia (*softwood*) e, portanto, fácil de ser trabalhada, mas com baixa resistência ao ataque de fungos e que demanda tratamento superficial. Em linhas gerais, é uma madeira muito utilizada para várias finalidades, tais como construção civil, mobiliário, paisagismo, área industrial, produção de celulose, fabricação de embalagens e outros usos ⁽¹²⁾.

1.2.3. *Erismia* sp. (Cambará)

A espécie nativa Cambará é da família *Vochysiaceae*, sendo encontrada na América do Sul e em quase em toda região Norte do Brasil com os nomes populares de Cedrinho, Cambará-rosa e Bruteiro ⁽¹³⁾. O nome Cambará foi introduzido para árvores nativas de São Paulo e esta espécie atinge grandes dimensões, podendo chegar de 40 m a 50 m ⁽¹⁴⁾.

Cambará é a madeira que substituiu o Pinheiro-do-paraná (*Araucaria*) e tem sido empregada principalmente em acabamentos e na construção civil. Porém, apresenta baixa durabilidade ao ataque de organismos xilófagos (fungos e insetos) ^(13; 15).

1.2.4. *Hymenaea* sp. (Jatobá)

O gênero *Hymenaea* apresenta diversas espécies em várias regiões do Brasil, com o nome mais conhecido de Jatobá. É uma árvore encontrada na Amazônia e na Mata Atlântica brasileira, desde o estado do Piauí até o Paraná ^(16; 17), e que apresenta grande porte, podendo chegar a medir até 40 m de altura ⁽¹⁸⁾.

O Jatobá é uma madeira muito pesada, com o cerne e o alburno distintos pela cor, dureza ao corte e com média a alta resistência ao ataque de fungos ⁽¹⁹⁾. Além disto, é considerada moderadamente fácil para se trabalhar e com estabilidade dimensional. Em 1799, um decreto imperial restringiu a exploração do Jatobá, sendo classificada como madeira de lei ⁽¹⁹⁾.

1.3. Elementos constituintes da madeira

Os produtos da fotossíntese constituem o que é a madeira seca; a partir das reações de fotossíntese ocorrem reações subsequentes que originam os açúcares, constituindo a estrutura anatômica das madeiras. Os componentes estruturais das madeiras são a celulose, as hemiceluloses e a lignina, que estão presentes em todas as árvores. Os extrativos e as cinzas são os componentes não estruturais de baixa massa molar presentes em menor quantidade na madeira. As proporções e as quantidades de celulose, as hemiceluloses, lignina e extrativos presentes nas madeiras diferem em todas as espécies e estão especificados na Tabela 1 ^(5; 20).

Tabela 1- Composição média dos constituintes da madeira em coníferas e folhosas ⁽²⁰⁾.

Componentes	Coníferas	Folhosas
Celulose	42±2%	45 ± 2%
Hemiceluloses	27±2%	30 ± 5%
Lignina	28±2%	20 ± 4%
Extrativos	5 ± 3%	3 ± 2%

1.4. Componentes estruturais da madeira

1.4.1. Celulose

A celulose é o componente principal da parede celular dos vegetais e o material orgânico mais abundante da natureza ^(21; 22). Caracteriza-se como um polímero linear de alta

massa molar, constituído por unidades de glicose e com cadeias longas sem ramificações. A celulose apresenta regiões cristalinas em grande parte do seu comprimento e que são interceptadas por regiões amorfas. As regiões amorfas são consideradas descontinuidades fragilizantes quando se avaliam fenômenos de ruptura da madeira diante de solicitações mecânicas ⁽²³⁾.

A estrutura e o tipo de ligação entre as unidades de glicose definem algumas propriedades importantes da madeira, tais como rigidez e resistência mecânica. Cada unidade de glicose contém três grupos -OH que colaboram para a ligação lateral das cadeias celulósicas por meio de ligações de hidrogênio. Um conjunto de cadeias de celulose forma as fibrilas, que se agrupam em microfibrilas, fazendo com que a celulose faça parte da parede celular. A Figura 1 ilustra a interação entre as moléculas de celulose e a estrutura das microfibrilas ^(20; 23).

Figura 1 - Ilustração das moléculas de celulose e a estrutura das microfibrilas ⁽²⁰⁾.

1.4.2. As hemiceluloses

Na parede celular da madeira são encontrados grupos de polissacarídeos denominados hemiceluloses ou polioses. Os principais constituintes das hemiceluloses são os açúcares pentoses (xilose e arabinose), hexoses (glicose, manose e galactose) e os ácidos urônicos ⁽³⁾. Em geral, as hemiceluloses apresentam um arranjo amorfo e, em alguns casos, grupos laterais e ramificações.

As hemiceluloses são os componentes mais higroscópicos da parede celular da madeira e que atuam como uma matriz onde estão imersas as cadeias de celulose. A associação de um grupo de cadeias de celulosas envolvidas por moléculas de polioses é chamada microfibrila que, em geral, apresenta uma uniforme distribuição por toda a parede celular ^(23; 24).

1.4.3. Lignina

A lignina é o terceiro componente fundamental da parede celular da madeira e apresenta uma estrutura aromática complexa, totalmente amorfa, ligada às hemiceluloses e presente na maioria das plantas. A composição química da lignina é diferente em todas as plantas, assim como a sua porcentagem média, que nas coníferas é de 15-35% e nas folhosas, 20% ^(20; 25). A lignina se forma a partir de reações de oxidação e de consecutivas reações de polimerização envolvendo ao menos os monômeros fenilpropanos, *p*-álcool cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico ⁽²³⁾.

A função biológica da lignina é muito complexa e cumpre pelo menos quatro atribuições importantes nas madeiras: confere rigidez às paredes celulares, torna a parede celular hidrofóbica, protege contra a degradação microbiana na madeira e une as diferentes células nos tecidos lenhosos ⁽²⁵⁾.

1.4.4. Extrativos

Além dos principais componentes estruturais da madeira, existem compostos inorgânicos e orgânicos de baixa massa molar que não fazem parte estrutural da parede celular ⁽²³⁾. Dentre as substâncias inorgânicas, estão os componentes minerais da madeira na forma de cinzas. As madeiras de clima temperado têm substâncias que são, em geral, compostas por potássio, cálcio e magnésio, e nas de clima tropical, por outros elementos em maior quantidade, tal como silício ⁽²³⁾. Dentre as substâncias orgânicas, que são conhecidas como extrativos, estão os compostos que podem ser extraídos da madeira e que apresentam uma composição que varia entre as famílias e gênero das árvores.

Alguns extrativos desempenham papel importante no metabolismo das células vivas (células de parênquimas) na árvore. Outros são produzidos para protegê-la contra fungos e insetos. A quantidade total de extrativos é geralmente uma pequena porcentagem na madeira; os extrativos estão presentes na casca, folhas e acículas, flores, frutos e sementes e quase sempre em quantidades proporcionalmente maiores do que nas partes mais internas da árvore ^(23; 25). A maioria dos extrativos está localizada no cerne, sendo a presença destes uma fonte de escurecimento desta parte da árvore ^(20; 25). Os extrativos são responsáveis por determinadas características da madeira, tais como cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento e propriedades abrasivas.

1.5. Componentes microscópicos da madeira

Analisado microscopicamente, o tronco de uma árvore é formado por milhões de células lenhosas individuais, que são diferentes em forma e tamanho conforme a função fisiológica na árvore ⁽²⁶⁾. O arranjo dessas células na madeira exerce um papel importante e influencia as suas propriedades físicas e mecânicas.

Em geral, a madeira apresenta células vivas que desempenham diversas funções, tais como sustentar a copa, conduzir água e nutrientes do solo à copa, armazenar materiais de reserva (principalmente carboidratos). Assim, a madeira é um material complexo devido à presença de diferentes tipos de células, que desempenham diferentes funções ⁽²⁰⁾.

No tronco, entre o lenho e a casca, existe o câmbio, que é uma camada microscópica de tecido meristemático, ou seja, capaz de dividir as células. Enquanto que algumas células do câmbio se reproduzem e mantêm o caráter meristemático, outras se transformam em tecido permanente, o que permite a renovação da casca e a produção das partes mais internas da madeira ⁽⁵⁾. As células originadas do câmbio são diferentes nas coníferas e nas folhosas.

As estruturas microscópicas das árvores são basicamente os traqueídes, os vasos, as fibras e os raios medulares. Os raios medulares são encontrados tanto nas coníferas quanto nas folhosas. As coníferas apresentam uma estrutura simples e pode ser verificada na Figura 2(a). Microscopicamente, as estruturas das árvores se diferenciam em:

- Traqueídes, traqueóides e traqueídeos: são células alongadas, com uma extensão orientada na direção do eixo longitudinal do tronco, com um comprimento de até 5,0 mm e diâmetro de 0,06 mm. Podem compor até 95% da madeira das coníferas e apresentam como função conduzir a seiva bruta, ser depósito de substâncias polimerizadas e conferir resistência mecânica ao material.
- Raios medulares (células radiais): são células longas e achatadas, dispostas horizontalmente da casca até a medula. Podem compor até 10% da madeira das coníferas e têm a principal função conduzir a seiva elaborada dos arredores do lenho em direção à medula.

A estrutura das folhosas pode ser vista na Figura 2(b) e quando observada microscopicamente apresenta pelo menos três componentes:

- Vasos (poros): são células longas, com comprimento até 1,0 mm e 0,3 mm de diâmetro, com uma seção transversal arredondada e vazada. Podem constituir até 50% da madeira de

folhosas e apresentam como função conduzir a seiva bruta e ser depósito de materiais polimerizados.

- **Fibras:** são células longas, com até 1,5 mm de comprimento, seção transversal arredondada e vazada, paredes relativamente grossas, o que reduz o espaço vazio interno. Podem constituir até 50% da madeira de folhosas, sendo as principais responsáveis pela resistência mecânica e rigidez.
- **Raios medulares (células radiais):** são células longas e achatadas, dispostas horizontalmente da casca até a medula, com a função principal de conduzir a seiva elaborada nos arredores do lenho em direção à medula.

Figura 2 - Imagens das estruturas anatômicas das (a) coníferas e (b) folhosas com seus elementos estruturais, adaptado ⁽¹⁹⁾.

1.6. Componentes macroscópicos da madeira

Alguns componentes da madeira são macroscópicos, com interessantes características visíveis a olho nu. Essas características auxiliam na identificação da madeira e fornecem informações sobre condições de cultivo e de propriedades físicas ⁽²⁷⁾.

O crescimento de uma árvore não ocorre de uma forma constante no decorrer dos anos, pois há muitos fatores que modificam o seu crescimento, tais como as estações do ano e a disponibilidade de luz, calor e água. Os anéis de crescimento se distinguem em duas partes: uma delas, mais clara e mais porosa, é a madeira desenvolvida em condições propícias de calor e água, a outra parte, mais escura e menos porosa, é a madeira desenvolvida em condições de menor disponibilidade de luz, calor e água como pode ser verificada na Figura 3(b) ⁽⁵⁾.

Na parte central do tronco, encontra-se a medula, que resulta da primeira fase do crescimento vertical da árvore. Nela estão armazenadas as substâncias nutritivas da árvore e é por isso uma região vulnerável ao apodrecimento causado por fungos. A partir da medula, as camadas de crescimento se organizam concentricamente ⁽⁵⁾.

O alburno é localizado na parte mais externa da árvore e apresenta uma formação mais jovem de crescimento; é responsável pela condução da seiva bruta desde as raízes até as folhas, apresentando uma coloração mais clara em uma região com menor resistência à demanda biológica, o que demanda a aplicação de tratamentos preservativos ⁽⁵⁾.

Na parte mais interna do tronco, envolvido pelo alburno, encontra-se o cerne, que são camadas mais antigas da árvore e que tendem a atuar como depósitos de extrativos (resinas, taninos e outras substâncias fenólicas). O cerne pode exibir uma coloração mais escura do que o alburno e apresentar maior resistência à degradação ^(5; 20).

Revestindo todo o lenho, que é constituído pela medula, o cerne e o alburno, encontra-se a casca, que tem como função proteger a árvore contra ressecamento, ataques de fungos, lesões mecânicas e variações climáticas. A casca é constituída por uma fina película do câmbio vascular e que origina os elementos anatômicos que integram a casca (floema) e o lenho (xilema), como pode ser visto na Figura 3(a).

Figura 3 - Estrutura macroscópica da madeira; (a) elementos presentes na madeira, adaptado ⁽²⁸⁾ e (b) anéis de crescimento, adaptado ⁽²⁹⁾.

Para entender a natureza anisotrópica da madeira, é essencial considerar as suas três direções de corte: longitudinal, radial e tangencial ⁽⁵⁾. Essas três direções são encontradas em três planos ortogonais entre si: o transversal, que é perpendicular ao tronco da árvore, o longitudinal radial, que passa pelo eixo, e o longitudinal tangencial, que é paralelo ao eixo do tronco e que tangencia os anéis de crescimento que está representado na Figura 4 ⁽²⁴⁾.

Características físicas, tais como a higroscopicidade e resistência mecânica, são influenciadas pela direção de corte.

Figura 4 - Desenho dos três planos ortogonais da madeira, adaptado ⁽³⁰⁾.

1.7. Durabilidade natural da madeira

A madeira, quando aplicada em diferentes setores da sociedade, desde os mais sofisticados até os mais simples no meio rural, entra em contato com o ambiente, o que pode favorecer a degradação acelerada. A madeira é um material natural, biológico e que apresenta uma durabilidade interpretada por sua habilidade de resistir a agentes físicos e químicos do meio ambiente e a organismos xilófagos, sendo os fungos os maiores responsáveis pela degradação da madeira ⁽³¹⁾.

Os fungos são organismos que necessitam de compostos orgânicos como fontes de energia. Esses organismos xilófagos utilizam os componentes estruturais da madeira como fontes de alimento e a atacam em grandes proporções, pois se desenvolvem com rapidez e são encontrados em vários nichos ecológicos ^(32; 33). Para que o fungo se desenvolva sobre a madeira são necessárias condições básicas de nutrição, tais como fonte de energia, determinados teores de umidade e de oxigênio livre e condições propícias de temperatura e de pH ^(33; 34).

Os fungos atuam de diferentes formas na madeira e podem decompô-la totalmente ou somente manchá-la. São classificados de acordo com o tipo de ataque à madeira:

- Fungos emboloradores e/ou manchadores.

Os fungos emboloradores e/ou manchadores produzem manchas ou bolores na superfície das madeiras e se alimentam dos componentes existentes nas células recém-cortadas ou de resíduos nutritivos sobre a superfície das madeiras. Quando em presença do fungo, a madeira passa a apresentar uma coloração que a desvaloriza comercialmente. No

entanto, características importantes, tais como perda de massa e mecânicas, não são significativamente alteradas. Os fungos manchadores atacam apenas a madeira de alburno (e não cerne) de espécies mais vulneráveis ^(32; 33).

- Fungos apodrecedores.

Os fungos apodrecedores provocam alterações nas propriedades físicas e mecânicas das madeiras em consequência de processos de degradação das moléculas presentes nas paredes celulares. Os três tipos são:

- Fungos de podridão-branca

Os basidiomicetos são os principais agentes que causam a podridão-branca na madeira; agem na superfície da parede celular e fazem com que a madeira perca o seu aspecto natural e a sua cor original e se torne esbranquiçada. Por conta da degradação da lignina e destruição dos pigmentos, ocorre perda de massa e das propriedades mecânicas da madeira. Estes fungos são os únicos microrganismos que podem causar completa degradação da estrutura da madeira ^(25; 32; 33).

- Fungos de podridão-parda

Assim como nos fungos de podridão-branca, os agentes que causam a podridão parda são os basidiomicetos. A madeira quando atacada por esse fungo aparenta um aspecto de queimada, com uma coloração marrom em consequência da degradação das hemiceluloses e da celulose, sendo que o teor de lignina permanece relativamente inalterado. Esse tipo de fungo ocasiona perda de massa e diminuição da resistência da madeira devido ao processo de degradação da celulose e das hemiceluloses ^(25; 33).

- Fungos de podridão-mole

Os microrganismos responsáveis pela podridão-mole são os Ascomicetos, que atuam na superfície da madeira e não ultrapassam mais do que 2 cm de profundidade. Quando a madeira é úmida, a superfície atacada fica amolecida e quando seca, torna-se escurecida, áspera e com fissuras ao longo das fibras, o que acaba levando a uma diminuição de massa e perda de propriedades mecânicas ⁽³³⁾.

Estudos sobre os mecanismos de degradação de madeiras são importantes não somente para que seja possível sugerir aplicações mais viáveis para a madeira, mas também para prevenir gastos excessivos com manutenção e substituição de peças. Neste caso, deve-se

buscar eliminar o desmatamento de florestas nativas e promover o uso de espécies de reflorestamento mais resistentes à degradação biológica e de crescimento rápido ⁽³⁵⁾.

Duas madeiras de reflorestamento mais conhecidas e viáveis economicamente são *Pinus* e *Eucalyptus*, mas essas espécies apresentam nenhuma ou moderada resistência ao ataque aos organismos xilófagos e necessitam de tratamentos de superfície ⁽³⁶⁾.

Para aumentar a durabilidade da superfície da madeira, várias metodologias têm sido empregadas a partir do uso de compostos químicos ou de barreiras contra o ataque de organismos xilófagos ⁽³⁴⁾. A aplicação de fungicidas e inseticidas é o método mais utilizado para o controle da degradação em madeiras; contudo, o controle químico pode aumentar a resistência de fungos aos preservativos. Além disto, devem-se levar em conta possíveis riscos de produtos químicos e das madeiras tratadas no meio ambiente e para a saúde humana ⁽³⁶⁾.

Os preservantes de madeiras mais tradicionais são relativamente eficientes como materiais protetores de superfícies, porém, podem causar danos ao meio ambiente, já que muitos deles são à base de metais. Os preservantes de madeiras são geralmente classificados de acordo com a solubilização em óleo ou em água. Dentre os oleossolúveis, o mais conhecido é o creosoto, e entre os hidrossolúveis, o arseniato de cobre cromatado (CCA) ⁽³⁴⁾.

Os preservantes naturais apontam como uma alternativa no tratamento e na preservação de madeiras, já que não agredem o meio ambiente, porém, podem apresentar como limitação a viabilidade econômica. Hoje há uma busca por preservantes naturais de madeiras a partir do uso de extratos de plantas de madeiras ^(36; 37). Dos extratos já estudados, podem ser citados os óleos essenciais de plantas aromáticas de sementes e de madeira, tais como o tanino, corantes, resinas, ceras e ácidos graxos.

Outro tipo de tratamento alternativo e que objetiva a preservação da madeira é a termorreificação, que não demanda aplicação de produtos químicos prejudiciais ao meio ambiente.

1.8. Umidade

Uma propriedade física de grande relevância em madeiras é a umidade. Ou seja, é importante controlar e determinar o teor de umidade das madeiras, que irá influenciar as suas características de resistência, rigidez, dureza, condutividade térmica e resistência ao apodrecimento ⁽²⁶⁾.

Em uma árvore viva, as células recém-formadas, assim como a parede celular, nascem em um ambiente com água. Neste caso, as células da madeira atuam como canais de

transporte de água e de sais minerais do solo, a partir das raízes, por meio do alburno, até os ramos e folhagens. Como consequência, a água e as substâncias formadas pela fotossíntese circulam das folhas até as raízes ^(5; 38). Quando sob alto teor de umidade, diz-se que a madeira está saturada ou “verde”, ou seja, quando viva ou recém-cortada, apresenta alto teor de umidade, em um estado de saturação das moléculas de água no interior dos elementos anatômicos (lúmen) e nas paredes ⁽⁵⁾.

Depois de cortada, a madeira permanece exposta ao meio-ambiente e perde constantemente umidade. Inicialmente, ocorre a evaporação das moléculas de água dos lúmens e dos espaços intercelulares e que são denominadas águas livres ou de capilaridade. Até ser atingido o ponto de saturação das fibras (PSF), a evaporação de moléculas livres de água acontece rapidamente. Quando a madeira atinge o PSF, apenas moléculas de água permanecem no interior das paredes celulares, principalmente celulose e hemiceluloses; essas são conhecidas como águas de impregnação ou de adesão. Em geral, o teor de umidade de madeiras cortadas varia entre 20% e 30%, mas a NBR 7190/1997 ⁽³⁹⁾ – Projeto de Estruturas de Madeira adota como valor de referência um teor de 25% no PSF ⁽⁵⁾.

A evaporação da água livre na madeira não interfere na estabilidade dimensional nem tampouco nos valores numéricos correspondentes às propriedades de resistência e de elasticidade da madeira. Depois do PSF, a evaporação continua, porém, a uma velocidade menor, até alcançar o teor de umidade de equilíbrio (UE), que depende da espécie, temperatura e umidade relativa do ar (URA). A NBR 7190/1997 trabalha com UE = 12%, condição alcançada em 20 °C e URA = 65% ⁽⁵⁾.

Abaixo do PSF ocorrem alterações consideráveis na resistência mecânica e nas características físicas e elétricas da madeira. Outra característica pouco desejável da madeira e que é notada abaixo do PSF é a instabilidade dimensional. A madeira varia de dimensão enquanto ocorre a evaporação de água, conforme se espera em outros tipos de materiais, que se reduzem dimensionalmente ao perderem umidade e que se incham ao absorverem. Essa variação dimensional é maior na direção tangencial da madeira ^(26; 40; 41).

Para se determinar o teor de umidade da madeira existem vários métodos experimentais e podem ser citados os cinco mais importantes: método por secagem, destilação, titulação, método higrométrico (da utilização de elementos higroscópicos) e medidores elétricos de umidade ⁽²⁶⁾.

1.9. Tratamento térmico

Conforme mencionado anteriormente, a madeira é um material natural, composto por três componentes principais, a celulose, as hemiceluloses, a lignina e, em menor proporção, extrativos. O comportamento desses componentes da madeira influencia todas as suas propriedades físicas, químicas e mecânicas ⁽⁴²⁾. Embora o controle de suas propriedades seja de interesse tecnológico, pois amplia o leque de aplicações da madeira em diversos setores, o seu tempo de vida é limitado por sua baixa durabilidade natural. Como resultado, há hoje uma procura por madeiras de alta durabilidade e diversas metodologias têm sido empregadas visando aumentar essa durabilidade, tais como uso de preservantes superficiais, pesticidas e biocidas, mas que geralmente agridem o meio ambiente e os seres vivos ^(42; 43; 44).

Nos últimos anos, muitos países passaram a rever possíveis mudanças na área da conservação ambiental, principalmente devido a problema de toxicidade dos preservantes químicos de madeiras, e a buscar alternativas que visem à preservação ambiental ⁽⁴⁵⁾. Nesse contexto, surgiu o processo de tratamento térmico, ou termorreificação de madeiras, que não envolve o uso de produtos químicos de tratamento de superfícies ^(42; 46; 47). Esse processo é baseado na decomposição térmica da celulose, hemiceluloses e lignina, geralmente em ausência de oxigênio.

Com a finalidade de melhorar a qualidade e ampliar o uso da madeira por meio do aquecimento, as mudanças em madeiras tratadas termicamente dependem de diversos fatores, tais como tempo, temperatura final de tratamento e espécie de madeira. O processo de termorreificação diminui a molhabilidade, aumenta a resistência aos fungos e diminui a capacidade da madeira de trocar água com o meio, reduzindo assim problemas de contração e inchamento ⁽⁴⁸⁾. Outra vantagem do tratamento térmico é a alteração da coloração de madeiras de menor valor econômico, produzindo cores similares às de madeiras tropicais, que são mais escuras ⁽⁴⁹⁾.

1.10. Técnicas utilizadas na caracterização dos materiais

1.10.1. Difração de raios x

O padrão de interferência obtido para a madeira por meio da técnica de difração de raios X pode ser usado para se determinar a porcentagem da parte cristalina da madeira comparando os sinais cristalinos, mais acentuados, e os amorfos, mais alargados ⁽⁵⁰⁾.

As regiões amorfas e cristalinas são influenciadas pelas ligações de hidrogênio que ocorrem em sua estrutura, tanto intermoleculares quanto intramoleculares. Estas ligações são diferentes e as diferenças entre elas influenciam o grau de polimerização da celulose, que gera

várias formas cristalinas: dos tipos I, II, III e VI. Dentre estas formas, as mais encontradas são as celulosas dos tipos I e II, mas todas podem ser detectadas por meio de padrões em difratogramas de raios X ^(51; 52; 53).

A celulose I ou celulose nativa é a forma natural da celulose, e apresenta uma estrutura complexa, com duas formas cristalinas diferentes e simultâneas, a celulose I_α e I_β , que podem ser encontradas em diferentes proporções na madeira, conforme a origem da celulose. A celulose que contém grandes quantidades da fase I_α é produzida por organismos, tais como bactérias e algas, e a celulose produzida por madeiras e algodão é composta basicamente pela fase I_β ^(53; 54).

A técnica de difração de raios X é utilizada para a caracterização da microestrutura de materiais cristalinos, pois quando um feixe de raios X é difratado por uma amostra, obtêm-se informações a respeito da estrutura que compõe o material, o arranjo atômico e os elementos da geometria cristalina. É uma técnica também utilizada para se avaliar o grau de cristalinidade (I_C), o que permite se obter uma estimativa da porcentagem das regiões cristalinas da madeira em relação às regiões amorfas. Além disto, a partir dos resultados dessa técnica, é possível estimar mudanças estruturais resultantes de diferentes tratamentos do material celulósico e de seus derivados ^(54; 55; 56).

Neste trabalho também foram calculados os tamanhos dos cristalitos das amostras para verificar o comportamento destes com a temperatura de termorretificação e com a deterioração da madeira pelo fungo de podridão branca. O tamanho foi calculado por meio da Equação de Scherrer que em 1918 notou que a largura da linha de difração variava com o inverso dos tamanhos dos cristalitos da amostra, essa observação originou então a seguinte Equação (1) ⁽⁵⁷⁾:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}, \quad (1)$$

onde D representa o tamanho do cristalito; K é a constante de Scherrer, esse valor depende da forma da partícula (usualmente utilizada o valor de 0,9); λ é o comprimento de onda eletromagnética utilizada (λ_{Cu}) = 0,15418 nm; θ é a metade do ângulo de difração ou ângulo de Bragg em radianos e B é a contribuição dada pelo tamanho do cristalito à largura a meia-altura (FWHM – full width at half maximum) do pico de difração correspondente em radianos ^(57; 58).

1.10.2. Ângulo de contato

O fenômeno de molhabilidade de superfícies sólidas pode ser definido como uma “manifestação macroscópica das interações moleculares entre líquidos e sólidos em contato direto na interface entre eles” Berg (1993) ⁽⁵⁹⁾. Nas madeiras, o estudo sobre a molhabilidade é de grande interesse tendo em vista a necessidade de se melhorar os processos de aplicação de produtos de superfícies, em acabamentos e processo de colagem. Ou ainda, nos processos de intemperismo natural ou artificial, em consequência de ações externas nas propriedades de molhabilidade das madeiras ⁽⁶⁰⁾.

Quando um líquido é depositado sobre uma superfície sólida, alguns parâmetros podem ser obtidos, tais como ângulo de contato líquido/sólido, energia livre de superfície e trabalho de adesão, parâmetros que permitem uma estimativa da molhabilidade do sólido, no caso madeira ⁽⁶¹⁾.

A molhabilidade é definida pelo ângulo de contato (θ) de um líquido sobre uma superfície sólida lisa com baixa rugosidade e quando exposta ao ar. Quando o sistema líquido/sólido está em equilíbrio, define-se o valor θ na interface líquido/sólido a partir da tangente à interface líquido/vapor em linha de contato dessas três fases ⁽⁶²⁾.

Do ângulo de contato, podem ser identificadas as características hidrofílicas e hidrofóbicas de uma superfície sólida. Quando a medida é realizada em diferentes líquidos, pode-se estimar a energia de superfície da superfície e obter as componentes polares e apolares (dispersivas) ⁽⁶³⁾.

Quando uma gota está posicionada em equilíbrio sobre uma superfície sólida plana, podem ser considerados dois diferentes regimes: molhamento completo e molhamento parcial. O molhamento completo ocorre quando o líquido se espalha uniformemente sobre a superfície sólida, formando uma fina película sob um ângulo de contato nulo, $\theta=0$. O molhamento parcial ocorre quando o ângulo de contato é $\theta>0$; no caso de se obter valores de ângulos de contato superiores ou iguais a 90° , as superfícies são geralmente conhecidas como “não-molhantes”, como segue na Figura 5 ⁽⁶⁴⁾.

Figura 5 - Regimes de molhamento.

O equilíbrio entre as duas fases, sólido/líquido e líquido/vapor, pode ser interpretado pelos valores de tensão superficial ou energia livre de superfície ⁽⁶⁴⁾. Tanto a tensão superficial quanto a energia livre de superfície podem ser representadas pela letra γ , Figura 6.

Figura 6 - (a) Esquema de uma gota depositada sobre uma superfície sólida e (b) Interfaces vapor/líquido/sólido.

A energia livre de superfície pode ser entendida por meio do princípio de energia mínima em um líquido. As moléculas em um líquido se movimentam livremente e buscam atingir um estado de energia mínima, isto é, um estado de equilíbrio entre as forças atrativas e repulsivas e que atuam em todas as direções. Em contrapartida, as moléculas que se encontram na superfície do líquido experimentam forças direcionadas para dentro do líquido. Como consequência, as superfícies dos líquidos são sempre regiões de maior energia ⁽⁶⁵⁾.

No caso de uma gota de um líquido depositada sobre uma superfície sólida, o equilíbrio na linha tripla do ângulo de contato, θ , é definido pela Equação de Young (2):

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}, \quad (2)$$

onde γ_{SV} é a energia livre de superfície sólido-vapor; γ_{LV} é a energia livre de superfície líquido-vapor e γ_{SL} é a energia livre interfacial sólido-líquido.

Embora a energia livre de superfície de líquidos seja obtida com facilidade a partir do método de ascensão capilar ⁽⁶⁶⁾, mensurar a energia livre de superfície de um sólido não é trivial. A molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido pode ser entendida por meio do trabalho de adesão do sólido no líquido, $W_{A,SL}$, definido por Dupré como o trabalho necessário para romper as ligações na interface sólido-líquido por unidade de área ^(62; 67). O $W_{A,SL}$ é equivalente ao negativo da energia de adesão de Gibbs, ΔG_A , ou seja, $W_{A,SL} = -\Delta G_A$ ⁽⁶²⁾, é expresso pela Equação (3) de Dupré:

$$W_{A,SL} = -\Delta G_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}. \quad (3)$$

Substituindo a Equação (2) na Equação (3), obtém-se a equação de Young-Dupré (4):

$$W_{A,SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}. \quad (4)$$

A Equação (4) indica que o trabalho de adesão sólido-líquido pode ser determinado a partir da energia superficial do líquido. Fowkes (1964) ⁽⁶⁸⁾ propôs que energia de superfície pode ser descrita pela soma das interações dispersivas (γ_S^d) e polares (γ_S^p), Equação (5):

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p. \quad (5)$$

Fowkes (1964) reforçou ainda que somente interações dispersivas foram importantes em toda a interface e deverá contribuir para o trabalho de adesão, tal como expresso na média geométrica da energia de superfície dispersiva (Equação 6)

$$W_{A,SL} = 2(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

Como resultado a equação de Young-Dupré pode ser escrita da seguinte forma:

$$\gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = 2(\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d)^{\frac{1}{2}}. \quad (7)$$

A Equação (7) fornece um método para determinar o valor de γ_{SV}^d , mas não o γ_S , a partir de uma única medida de ângulo de contato, em que apenas as forças de dispersão atuam no líquido. Sendo assim, Owens-Wendt, Rabel e Kaelble utilizaram a equação de Fowkes (1964) em uma forma mais geral, para determinar as componentes dispersivas e polares da energia livre de superfície em sólidos.

$$\gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} - 2\sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}. \quad (8)$$

Combinando a Equação de Young (2) com a Equação (8), obtém-se:

$$\gamma_{LV}(\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_{LV}^d} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_{LV}^p}. \quad (9)$$

A Equação (9) pode ser rearranjada visando à determinação das parcelas polares (coeficiente angular) e apolares (coeficiente linear) da tensão superficial por meio de um ajuste linear:

$$\left(\frac{\gamma_{LV}(\cos \theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_{LV}^d}} \right) = \sqrt{\gamma_{SV}^d} + \left(\frac{\sqrt{\gamma_{LV}^p}}{\sqrt{\gamma_{LV}^d}} \right) \sqrt{\gamma_{SV}^p}, \quad (10)$$

onde:

γ_{SV}^d - componente dispersiva da energia livre de superfície sólido-vapor.

γ_{LV}^d - componente dispersiva da energia livre de superfície líquido-vapor.

γ_{SV}^p - componente dispersiva da energia livre de superfície sólido-vapor.

γ_{LV}^p - componente polar da energia livre de superfície líquido-vapor.

Nesse trabalho, foi utilizada a teoria de Owens-Wendt-Rabel-Kaeble, que relaciona as componentes polares e apolares da interação interfacial.

1.10.3. Análise dinâmico-mecânica

A técnica de análise dinâmico-mecânica (Dynamic mechanical analysis - DMA) consiste basicamente na aplicação de uma tensão oscilatória, geralmente senoidal de baixa amplitude, em um sólido ou líquido viscoso. Por meio desta técnica, determina-se a deformação sofrida pelo material, quando se varia a frequência ou a temperatura, e se obtém uma representação do comportamento dinâmico-mecânico. Neste caso, para materiais poliméricos podem ser estudadas as relaxações das cadeias, alterações no volume livre, além de transições de fusão, cristalização e vítrea e efeitos das reticulações de cadeias ⁽⁶⁹⁾.

Em estudos sobre processos de relaxação térmica em polímeros, é possível, por meio da técnica de DMA, obter informações sobre transições fracas β e γ de uma forma mais

efetiva quando se compara com outras técnicas, tais como calorimetria exploratória de varredura (DSC) e análise termomecânica (TMA). E informações sobre grau de cristalinidade, orientação molecular, extensão da separação de fases, mudanças morfológicas e estruturais de polímeros causadas por processamento e diferenças de composição, no caso de blendas e copolímeros ^(69; 70).

Nas medidas dinâmico-mecânicas, podem ser utilizados diferentes modos de perturbação na amostra, tais como tensão, compressão, cisalhamento e flexão. As respostas das amostras frente à perturbação dinâmico-mecânica oscilam entre dois extremos limitantes, no limite de comportamento elástico, ou Hookeano, ou no limite do comportamento viscoso, ou Newtoniano ⁽⁶⁹⁾.

Se um sólido perfeitamente elástico for submetido a uma tensão senoidal, a deformação ocorre exatamente em fase com a tensão. Porém, se os movimentos moleculares internos no sólido coincidirem com a faixa de frequência escolhida na medida, ele irá responder de forma viscoelástica, ou seja, adquire energia mecânica e provoca um atraso na resposta da deformação em relação à tensão aplicada. A resposta obtida é chamada de módulo, sendo dividida em duas componentes: a componente real, que está relacionada ao comportamento elástico, e a componente imaginária, que está relacionada ao comportamento viscoso ^(71; 72). A componente real é denominada módulo de armazenamento, E' , que é uma medida da energia mecânica armazenada no material. A componente imaginária é o módulo de perda, E'' , que está associado à energia dissipada na forma de calor quando o material sofre deformação ⁽⁷⁰⁾. A razão entre os dois módulos é conhecida como *damping* ou fator de perda, sendo denominado $\tan \delta$, que é a razão entre a energia dissipada por ciclo e o máximo de energia potencial armazenada durante um ciclo ⁽⁷⁰⁾.

Na análise dinâmico-mecânica ocorre a separação dos dois extremos do comportamento dos materiais viscoelásticos, das partes elástica e viscosa em função da temperatura e do tempo. Essa técnica é comandada no modo de oscilação forçada, ou seja, atribui-se determinada amplitude ao material, alternando a temperatura ou a frequência e mantendo a amplitude durante todo o experimento. A Figura 7 exemplifica o modo de oscilação forçada ⁽⁷¹⁾.

Figura 7 - Ensaio dinâmico-mecânico no modo de oscilação forçada, adaptado ⁽⁷¹⁾.

Ao considerarmos uma amostra sólida sob uma tensão senoidal $\sigma(t)$ aplicada, essa amostra irá responder com uma deformação senoidal, $\varepsilon(t)$,

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad (11)$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t + \delta), \quad (12)$$

onde σ_0 e ε_0 são as amplitudes da tensão máxima e de deformação quando a tensão for máxima, respectivamente, como pode ser visto na Figura 7, ω é a frequência da tensão oscilatória, t é o tempo, δ é o ângulo de defasagem, ou atraso, entre a tensão e a deformação máxima. Rearranjando a Equação (12), obtém-se a Equação 13:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 [\sin(\omega t) \cos \delta + \cos(\omega t) \sin \delta]. \quad (13)$$

Assim, a tensão aplicada e a deformação variam em função da função $\sin \omega t$ ⁽⁷¹⁾.

Os materiais com comportamento completamente viscoso exibirão δ máximo de 90° entre a tensão aplicada e a deformação e, portanto, a Equação (13) passa a ser escrita como:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cos(\omega t), \quad (14)$$

que simboliza a deformação fora de fase com a tensão aplicada, variando em função do $\cos(\omega t)$ quando a amostra é submetido a uma tensão senoidal ⁽⁷¹⁾.

A partir das equações (11) e (12), pode-se definir o módulo de armazenamento, E' , como a razão entre a amplitude da componente da tensão em fase com a amplitude da deformação.

$$E' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \cos \delta = E^* \cos \delta, \quad (15)$$

onde E' é o módulo de elasticidade obtido para amostras submetidas a estímulos unidirecionais (tração e compressão). O módulo de armazenamento reflete no valor da energia mecânica que um material pode armazenar, em determinadas condições, sob a forma de energia potencial ou elástica ⁽⁷¹⁾.

A razão entre a amplitude da componente fora de fase da tensão em relação à amplitude da deformação é definida pelo módulo de perda, E'' .

$$E'' = \left(\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \right) \sin \delta = E^* \sin \delta. \quad (16)$$

O módulo de perda é diretamente proporcional ao calor dissipado por ciclo ⁽⁷³⁾, que se deve ao movimento de segmentos de cadeia, como ocorre na transição vítrea ^(70; 71) ou nas relaxações de segmentos laterais do polímero e que resultam em rotações em torno das ligações químicas ⁽⁷¹⁾.

O módulo dinâmico de Young, E^* , pode ser expresso em notação complexa a partir da soma das componentes:

$$E^* = E' + iE''. \quad (17)$$

A partir da divisão da Equação (16) pela Equação (15), obtém-se:

$$\frac{E''}{E'} = \frac{E^* \sin \delta}{E^* \cos \delta} = \tan \delta$$

onde $\tan \delta$ é o fator de perda ou “damping” ⁽⁶⁹⁾. O fator de perda expressa a eficiência com a qual o material perde energia para rearranjos moleculares e por atrito interno ⁽⁶⁹⁾. Para os sólidos que apresentam apenas a componente elástica $\tan \delta$ é igual a zero.

Os ensaios dinâmico-mecânicos podem ser realizados de várias formas. Quando em temperatura constante, as cadeias poliméricas absorvem energia em faixas características de frequências no tempo necessário para que o material sofrer determinada relaxação, regida pela frequência. Os tempos de relaxação dependem da temperatura e da estrutura do polímero e estão associados às mudanças conformacionais de grupos ou de segmentos da cadeia polimérica, ou seja, às mudanças de mobilidade das cadeias poliméricas. As respostas dos polímeros frente às variações de frequência e de temperatura ocorrem das seguintes maneiras ⁽⁷¹⁾.

- Em baixas temperaturas ou em altas frequências: o polímero se comporta como um material vítreo.
- Em altas temperaturas ou baixas frequências: o polímero apresenta características de material viscoso.
- Em uma frequência semelhante à frequência dos movimentos internos do polímero: módulo de armazenamento diminui com o aumento da temperatura, ou com a diminuição da frequência, e módulo de perda exibe um máximo, que corresponde ao comportamento viscoelástico.

Os ensaios dinâmico-mecânicos podem também ser realizados em temperatura fixa e variando a frequência, quando se obtém o espectro de relaxação do material e as suas funções viscoelásticas ⁽⁷¹⁾.

Geralmente, as propriedades dinâmico-mecânicas dos materiais poliméricos podem ser estudadas em um intervalo de temperatura entre -150 °C a 300 °C a uma frequência fixa, o que possibilita a determinação das transições de fusão, cristalização e vítrea, assim como das relaxações secundárias relacionadas às fases cristalinas e amorfas ⁽⁷¹⁾.

A determinação da temperatura de amolecimento de um polímero (transição vítrea, T_g) é um dos parâmetros mais importantes na caracterização e em muitos processos de fabricação e processamento. No caso das madeiras, o amolecimento da madeira com presença de umidade ocorre entre 50-100 °C, uma faixa de temperatura que tem sido relacionada à T_g de lignina ⁽⁷⁴⁾. Teoricamente é considerado que a temperatura no pico na curva da $\tan \delta$ é associado ao processo de relaxação α e corresponde à transição vítrea considerando um

polímero amorfo ⁽⁷⁵⁾. Como pode ser visto na Figura 8, a transição vítrea assim como as relaxações que podem se manifestar.

Figura 8 - Exemplo de comportamento dinâmico-mecânico, curvas de E' e $\tan \delta$, incluindo as transições primárias α'_c e α_c , as transições secundárias γ e β e a transição vítrea α para um típico material polimérico, adaptado ⁽⁷⁵⁾.

A determinação do valor da T_g nas curvas de DMA pode ser determinada a partir do *onset* (começo) da curva do módulo de armazenamento, mas o usual é pelo pico de maior intensidade de na curva da $\tan \delta$ ⁽⁷⁵⁾.

Quando se analisa um gráfico de DMA, verifica-se uma queda no módulo de armazenamento (E') devido a um processo de expansão das cadeias e aumento do volume livre com o aquecimento, e que favorece o movimento das cadeias em várias direções ^(76; 77). À medida que a temperatura aumenta, pode ocorrer, até certo ponto, o movimento de cadeias laterais, o que resulta em uma diminuição contínua de E' . Em temperaturas mais elevadas, começam a se mover os segmentos de cadeias laterais em regiões amorfas, resultando em uma diminuição ainda maior de E' ^(76; 77).

As relaxações β e γ apresentadas também na Figura 8 estão relacionadas aos grupos funcionais e grupos laterais nas regiões amorfas do polímero ou ainda, de possíveis impurezas ou aditivos. Em mais altas temperaturas são notadas as relaxações α_c e α'_c e que podem ser relacionadas a processos de fusão em regiões cristalinas do polímero ⁽⁷⁸⁾. Em alguns materiais uma transição em torno de 10 °C a 60 °C é notada nos gráficos de DMA e tem sido atribuída à T_g das hemiceluloses (T_{gH}) ⁽⁷⁹⁾.

Capítulo 2 – Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Foram utilizadas quatro espécies de madeira: *Pinus* sp., *Araucaria* sp., *Erismia* sp. e *Hymenaea* sp. As amostras de *Pinus* sp. e *Araucaria* sp. foram doadas pelo Laboratório de Madeiras e Estruturas de Madeira (LaMEM) da USP São Carlos.

As amostras foram cortadas no LaMEM e na Oficina Mecânica do IFSC/USP nas dimensões (50,0 x 11,6 x 4,5) mm³ e, depois, foram lixadas e polidas. Todos os ensaios foram realizados com amostras nas mesmas dimensões. As amostras foram extraídas da parte do alburno e com cortes nos planos transversal e longitudinal tangencial.

Foi estabelecido um teor de umidade de 12% para todas as amostras sendo obtido por secagem em estufa conforme NBR 7190/1997 ⁽³⁹⁾.

O processo de termorretificação (tratamento térmico) das amostras foi realizado no Laboratório de Química do Grupo de Polímeros “Prof. Bernhard Gross” do IFSC/USP. Para este procedimento foi utilizada uma mufla Isotemp Vacuum Oven 285A da Fisher Scientific sem circulação de ar e sem vácuo a uma taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹. A termorretificação foi iniciada em temperatura ambiente (25 °C) e o processo foi realizado com três diferentes temperaturas (100 °C, 140 °C e 180 °C) para todas as espécies de madeiras.

Para o ensaio de apodrecimento acelerado, a espécie de fungo escolhida foi *Pycnoporus sanguineus*, fungo de podridão-branca, que foi doado pela micoteca da Universidade Federal de Pernambuco.

2.2. Controle da umidade e densidade

Inicialmente, as amostras foram pesadas e levadas a uma estufa mantida a 103 ± 2 °C até que fosse atingida uma variação de massa igual ou inferior a 0,5%. Sob estas condições, foram obtidos os valores de massa seca das amostras. A partir dos valores de massa inicial e de massa seca para cada amostra foi possível calcular o teor de umidade, $TU(\%) = 12 \pm 2$ °C, segundo a Equação (18)

$$TU(\%) = \frac{m_i - m_s}{m_s} \times 100, \quad (18)$$

onde:

m_i = é a massa inicial da amostra;

m_s = é a massa da amostra de madeira seca.

Depois de calculados os valores de massa, as amostras foram resfriadas em um dessecador a vácuo e reservadas em papel alumínio até serem utilizadas.

Densidade ou massa específica é uma propriedade física importante que caracteriza diferentes espécies, árvores e regiões de uma mesma árvore, esta relacionada com a estrutura atômica, composição química e com variações ambientais.

Neste trabalho, foi utilizado o cálculo da densidade aparente (ρ_{ap}) que é a razão da massa da amostra pela unidade de volume da amostra sob um determinado valor de teor de umidade (TU%), como sugerido pela norma NBR 7190:1997 Anexo B – Projeto de Estruturas de Madeira ⁽⁸⁰⁾ a densidade aparente é para as amostras com umidade a 12%. A seguinte equação foi utilizada para os cálculos:

$$\rho_{ap} = \frac{m (g)}{V (cm^3)} \quad (19)$$

2.3. Preparação do meio de cultura e aplicação do inóculo do fungo nas amostras

Os ensaios de degradação foram realizados conforme a norma ASTM – *Standard Method for Accelerated Laboratory Test of Natural Decay Resistance of Woods - ASTM D2017* com algumas modificações nas dimensões das amostras. A sequência de preparação do ágar é mostrada no fluxograma abaixo.

Figura 9 - Método de preparação do ágar nutriente e aplicação do fungo sobre as amostras.

2.4. Medidas de perda de massa

Após o período de quatro meses do início do ataque do fungo, as placas de Petri com as amostras foram autoclavadas a 121 °C durante 15 minutos para eliminar o fungo e esterilizar as amostras. O fungo foi retirado das superfícies das amostras com o auxílio de papel fino e absorvente e um pincel; depois, as amostras foram pesadas e seus valores de massa anotados para confirmar o grau de resistência natural aos fungos.

O valor da perda de massa em porcentagem foi calculado pela Equação (19):

$$PM(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times 100, \quad (19)$$

sendo, m_i a massa inicial das amostras de madeira antes de serem submetidas ao ataque do fungo e m_f a massa final das amostras após quatro meses. A resistência natural das espécies de madeiras foi classificada de acordo com a norma ASTM D 2017 ⁽⁸¹⁾ conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação da resistência natural de madeiras submetidas ao ataque de fungos apodrecedores em ensaio acelerado em laboratório de acordo com a referência ⁽⁸¹⁾.

Perda de massa média (%)	Classificação da Resistência natural
0-10	Altamente resistente
11-24	Resistente
25-44	Moderadamente resistente
≥45	Ligeiramente resistente ou não resistente

2.5. Difração de raios x

A quantificação de possíveis fases cristalinas e/ou de alterações na cristalinidade na composição da matriz das amostras (celulose, hemiceluloses e lignina) foi realizada por medidas de difração de raios x. Os difratogramas foram obtidos na Universidade de Illinois em Urbana-Champaign (Materials Research Laboratories) por meio de um difratômetro PANalytical com radiação de Cu, filtro de Ni, comprimento de onda 0,15418 nm, monocromador secundário no intervalo de varredura $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 65^{\circ}$ e um tempo/passo de 2,5 s.

2.6. Ângulo de contato e energia de superfície

Para a análise das superfícies das amostras, foi utilizada a técnica de ângulo de contato pelo método da gota sésil. Foi utilizado um pequeno volume de 3 μL de gota.

Para obter maior precisão das medidas, foram utilizadas amostras de madeira polidas manualmente com lixas 220. Os solventes utilizados para estas medidas foram água e diiodometano (Sigma Aldrich). Para estas medidas, foi utilizado um goniômetro KSV Cam 208 com *webcam* de onde foram obtidas as fotografias das gotas sobre as superfícies das madeiras em intervalos de 0,1 s até 10 s. A partir de 10 s foram coletadas as imagens em intervalos de 1 s em um total de 30 s; em seguida, foi obtida a média dos ângulos de contato para o cálculo dos valores de energia de superfície.

As energias livre de superfície foram obtidas utilizando a Equação 4 e a Equação 9, em um arquivo elaborado no programa Microsoft Excel®.

2.7. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As amostras utilizadas para as medidas de DMA foram estocadas em temperatura ambiente e as termorretificadas conservadas sob vácuo até serem utilizadas. As medidas foram realizadas para as amostras nas direções de corte longitudinal e transversal (as amostras degradadas pelo fungo foram cortadas somente na seção longitudinal). As dimensões foram

de (50,0 (altura) x 11,6 (largura) x 4,5 (espessura) mm³). Foi utilizado um analisador dinâmico-mecânico DMA 242c NETZSCH com acessório de resfriamento controlado e um sistema de refrigeração com nitrogênio líquido. As medidas foram realizadas em uma frequência constante de 1 Hz, no intervalo de temperatura de -150 a 215 °C, sob uma taxa de aquecimento de 3 °Cmin⁻¹ e no modo tensão com o suporte *dual cantilever*.

Os parâmetros utilizados para as medidas descritas nesse Capítulo foram tomados como base em trabalhos já realizados por alunos do grupo, visando à comparação dos resultados obtidos.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos sobre o tratamento térmico e a degradação provocada pelo fungo de podridão branca, *Pycnoporus sanguineus*, e as propriedades das madeiras *Araucaria*, *Pinus*, *Hymenaea* e *Erismia*. Em seguida, serão apresentados os resultados obtidos sobre a capacidade de degradação das madeiras a partir de medidas de perda de massa após a inoculação do fungo. Por fim, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das técnicas de difração de raios x, medidas de ângulo de contato e análise dinâmico-mecânica (DMA).

3.1. Imagens das amostras de madeira

A Figura 10 apresenta as imagens das amostras em temperatura ambiente (antes do tratamento térmico) e após serem tratadas nas temperaturas de 100 °C, 140 °C e 180 °C.

Figura 10 - Amostras de madeiras em temperatura ambiente (25 °C) e tratadas em diferentes temperaturas: 100 °C, 140 °C e 180 °C em dois cortes diferentes nas seções: longitudinal (L) e transversal (T).

A cor é primeira diferença visível entre as imagens das amostras da Figura 10; elas se tornaram escurecidas após o tratamento térmico, conforme o esperado em madeiras termorretificadas. As colorações também variaram com o corte das madeiras, que se mostraram mais claras na seção longitudinal. As amostras mais claras são a *Araucaria* e o *Pinus*, mesmo quando termorretificadas.

A degradação das amostras ocasionada pelos fungos pode ser verificada na Figura 11. O processo de desenvolvimento pelo fungo foi investigado durante um período de quatro meses; após esse período, as amostras passaram por um processo de limpeza para eliminação do fungo e esterilização, conforme consta na seção 2.4 de Materiais e Métodos.

Figura 11 - Amostras submetidas ao ataque do fungo *Pycnoporus sanguineus* após um período de quatro meses.

As amostras de *Araucaria*, *Pinus* e *Hymenaea* se mostraram menos resistentes ao fungo, que recobriu mais efetivamente as suas superfícies (Figura 11). Visualmente, as amostras de *Erismia* se mostraram mais resistentes ao ataque, já que não foram totalmente recobertas por fungos, conforme se nota nas imagens da Figura 11d.

A Figura 12 apresenta as imagens das amostras após limpeza para eliminação do fungo e esterilização.

Figura 12 - Amostras de madeira após desenvolvimento dos fungos.

Em relação às diferenças de coloração das amostras atacadas pelo fungo e depois da eliminação do fungo (limpas), uma coloração mais escura foi notada nas amostras de *Araucaria* e *Pinus* (Figura 12), que apresentaram algumas manchas escuras, relacionadas a um ataque mais efetivo dos fungos nestas espécies de madeiras.

3.2. Análise de perda de massa

No período de quatro meses, a resistência natural das madeiras sofreu modificações provocadas pela degradação do fungo de podridão-branca, *Pycnoporus sanguineus*. A resistência das amostras foi calculada em termos da média da porcentagem da perda de massa, conforme Equação 19, que foi apresentada previamente na seção 2.4 em Materiais e Métodos. A Tabela 3 apresenta os valores médios de perda de massa das amostras após o período de quatro meses do ataque dos fungos. A classificação da resistência natural das amostras, juntamente com os valores de densidade é apresentada também na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores de perda de massa em gramas, porcentagem e classificação da resistência natural.

Amostra	Densidade (g/cm ³) ^a	Perda de massa (após quatro meses)		Classificação da resistência natural ^b
		(g)	%	
<i>Pinus</i>	0,54	0,1523±0,0096	11,2 ^c	Resistente
<i>Araucaria</i>	0,64	0,1095±0,0093	7,6 ^c	Altamente resistente
<i>Erismia</i>	0,68	0,1428±0,0069	8,4 ^c	Altamente resistente
<i>Hymenaea</i>	1,18	0,2111±0,0104	7,6 ^c	Altamente resistente

a. Densidade aparente, calculada conforme norma NBR 7190:1997 Anexo B

b. Conforme a norma ASTM D2017.

c. Valor médio

A partir dos valores de perda de massa, conforme Tabela 3, pode-se definir que o processo de degradação pelo fungo difere nas espécies de madeira estudadas, que apresentam diferentes composições ⁽⁸²⁾. De acordo com a norma ASTM D2017 é possível classificar *Pinus* sp. como resistente e as madeiras de *Araucaria* sp., *Erismia* sp. e *Hymenaea* sp. como altamente resistentes ao fungo; entretanto, elas diferem entre si no valor de perda de massa devido aos distintos conteúdos de extrativos e de outras substâncias fenólicas complexas que podem ser tóxicas para alguns tipos de fungos ⁽⁸³⁾.

Os organismos xilófagos apresentam diferentes características fisiológicas e necessidades nutricionais e, portanto, preferem certas espécies de madeira ⁽⁸³⁾. Neste caso, a diferença de densidade e porosidade das madeiras pode ser um indicativo de diferenças de durabilidade. Após degradação fúngica, madeiras menos densas e porosas devem apresentar diferenças nos valores de perda de massa, pois são, usualmente, as mais resistentes ao ataque por apodrecimento por fungos ⁽⁸⁴⁾. Aqui, a amostra menos densa, *Pinus*, apresentou maior valor de perda de massa; a espécie *Hymenaea*, mais densa, o menor; porém, a amostra *Erismia*, ao ser comparada à *Araucaria*, apresenta maior densidade e maior porcentagem de perda de massa. Neste caso, não podem ser correlacionadas somente essas duas propriedades, densidade e porosidade, mas também, as diferenças nas quantidades de extrativos e de outros componentes em cada espécie de madeira.

3.3. Difração de raios X

As amostras de madeiras foram também estudadas por meio da técnica de difração de raios X (DRX), que permite distinguir zonas amorfas e zonas cristalinas em madeiras

degradadas pelo calor e pelo fungo. Tipicamente, um difratograma de uma amostra de madeira apresenta sinais referentes ao principal componente da madeira, celulose, que sofre degradação por fungos em diferentes taxas. A celulose tem sido representada como uma rede contendo microfibrilas (zona cristalina) estabilizadas por hemiceluloses ramificadas, não cristalinas, envoltas por uma matriz de lignina. Os planos cristalinos da unidade espacial da celulose I (celulose nativa) são observados nos difratogramas na forma de sinais nos seguintes ângulos de difração 2θ : 23° (plano 002), 21° (plano 021), 17° (plano $10\bar{1}$) e 15° (plano 101) ^(85; 86). A estrutura da celulose I apresenta um arranjo paralelo de cadeias e sinais cristalinos bem definidos ⁽⁸⁶⁾.

Na Figura 13 estão apresentados os difratogramas das amostras de madeira (*Araucaria*, *Pinus*, *Erismia* e *Hymenaea*) em temperatura ambiente e quando tratadas a diferentes temperaturas e cortadas longitudinalmente. Os sinais notados nos difratogramas são típicos dos planos cristalográficos dos anéis glicosídicos da celulose I presente em uma matriz amorfa, tal como no plano 002, que é visto em $2\theta = 22,5^\circ$ ^(87; 88). Outros sinais menos intensos podem ser atribuídos aos planos $(1\bar{1}0)$ e (101) , e que aparecem alargados em $2\theta = 16,5^\circ$, e ao plano (040) , em $2\theta = 34,8^\circ$. Estes sinais têm sido identificados em difratogramas de madeiras como referentes à parte amorfa do material: hemiceluloses e lignina ⁽⁸⁷⁾. Quanto maior a contribuição amorfa mais alargada são os sinais no difratograma, definindo uma linha de base amorfa, tal como observado para a amostra *Hymenaea* na Figura 13 para $T_t = 25^\circ\text{C}$.

Longitudinal

Figura 13 - Difratomogramas de raios X das amostras de madeiras com corte na direção longitudinal: A - *Araucaria*, P - *Pinus*, E - *Erismia* e H - *Hymenaea*.

Comparativamente, as amostras em temperatura ambiente apresentaram diferenças de cristalinidade; as amostras que se mostraram menos cristalinas foram *Erismia* e *Hymenaea*. Esta última apresentou um difratograma com grande contribuição amorfa e um sinal adicional, intenso, em $2\theta = 34,8^\circ$. Este mesmo sinal é notado nos outros difratogramas, mas com menor intensidade. Quando a amostra *Hymenaea* é comparada às outras amostras, ela é a que apresenta maior densidade e uma das mais hidrofóbicas. Esta é uma madeira dura e com um conteúdo de celulose que deve diferir do apresentado pelas outras amostras. Em linhas gerais, amostras com alto conteúdo de celulose apresentam no difratograma dois sinais devido aos planos (1 $\bar{1}$ 0) e (101); estes sinais são alargados quando com alto conteúdo amorfo, como notado aqui. Para o caso da amostra *Hymenaea*, definem-se os sinais devido aos planos (002) e (004) demonstrando o aparecimento de zonas amorfas devido à presença de hemiceluloses e lignina^(89; 90).

Os difratogramas das amostras tratadas termicamente indicam um padrão similar de cristalinidade, mas com pequenas variações. Dado que a termorretificação afeta de maneira

diferente os constituintes da madeira, a degradação ocorre em sequência nas regiões amorfa, semicristalina e cristalina. Essa afirmação pode ser observada por causa do aumento na região da celulose cristalina e evidenciada pelo sinal devido ao plano (002), depois de iniciada a degradação da celulose amorfa. Além disso, o pico cristalino é referente à celulose, por representar maior estabilidade em relação às hemiceluloses e alta ordenação da estrutura cristalina da madeira. A presença da celulose na madeira é vista na forma de fibrilas envoltas por hemiceluloses e lignina e com macro- e microfibrilas. Quando a madeira é submetida ao calor, ocorre ruptura inicial das partes amorfas (Figura 14).

Figura 14 - (a) Estrutura da parede celular, cadeias de celulose em uma matriz de hemiceluloses e lignina ⁽⁹¹⁾; (b) Representação da ação do calor sobre material lignocelulósico, adaptado ⁽⁹²⁾.

Com o aumento da temperatura (como no processo de termorreificação da madeira), espera-se a ocorrência da desacetilação das hemiceluloses, que são zonas amorfas. Em seguida, há a despolimerização dos polissacarídeos, que é catalisada pela liberação do ácido acético; assim, as hemiceluloses devem sofrer degradação antes da celulose. O aumento da cristalinidade nas madeiras, em geral, pode ser associado à reorganização e reorientação de moléculas de celulose. A lignina, predominante amorfa, é apontada como o componente mais estável da madeira, apresentando um comportamento termoplástico após 150 °C e o último componente a ser degradado ⁽⁹³⁾.

Para as amostras com corte transversal (Figura 15), podem ser vistos sinais mais intensos para os planos cristalográficos (002), $2\theta = 22,5^\circ$ e (040), $2\theta = 34,9^\circ$, principalmente para as amostras *Araucaria* sp. e *Hymenaea* sp.. Além disto, nota-se que as amostras cortadas no plano transversal se mostraram mais amorfas do que as amostras cortadas no plano longitudinal.

Figura 15 – Difrátogramas de raios X das amostras de madeiras com corte na direção longitudinal: A - *Araucária*, P - *Pinus*, E - *Erisma* e H - *Hymenaea*.

A Figura 16 apresenta os difratogramas das amostras de madeira cortadas longitudinalmente e atacadas pelo fungo *Pycnoporus sanguineus* (após quatro meses do início da colonização). O padrão de difração notado nestas curvas é semelhante aos das amostras cortadas na direção longitudinal.

Figura 16 – Difratomogramas das amostras degradadas pelo fungo de podridão branca, *Pycnoporus sanguineus*, A – *Araucaria*, P – *Pinus*, E – *Erismia* e H – *Hymenaea*.

O tamanho de cristalito foi obtido para as amostras cortadas no plano longitudinal e degradadas utilizando a equação de Scherrer (Equação 1 na Seção 1.10.1) segundo a Tabela 4 para o plano (002) ($2\theta = 22,5^\circ$).

Tabela 4 - Tamanhos de cristalito (D) obtidos por DRX para amostras termorretificadas e degradadas (corte longitudinal) do plano (002).

Amostras	Temperatura (°C)	D (nm)	Amostra	Temperatura (°C)	D (nm)
<i>Araucaria</i>	25	3,33	<i>Erismia</i>	25	3,98
	100	3,48		100	3,32
	140	3,38		140	3,33
	180	3,61		180	3,21
<i>Araucaria degradado</i>	25	3,32	<i>Erismia degradado</i>	25	3,30
<i>Pinus</i>	25	3,23	<i>Hymenaea</i>	25	3,43
	100	3,26		100	3,96
	140	3,44		140	4,08
	180	3,40		180	3,60
<i>Pinus degradado</i>	25	3,41	<i>Hymenaea degradado</i>	25	3,60

Nota-se que, para as amostras *Pinus* e *Hymenaea*, o tamanho de cristalitos aumentou com a temperatura até 140 °C e esse resultado foi também notado em outras espécies de madeiras termorretificadas estudadas na literatura ⁽⁵⁸⁾. Assim, pode-se associar essa modificação à recristalização do componente da madeira semicristalino após degradação da parcela amorfa da madeira (hemiceluloses e lignina) ⁽⁵⁸⁾.

Para as amostras degradadas pelo fungo de podridão branca, os valores do tamanho de cristalito se mostraram semelhantes aos obtidos para as amostras termorretificadas, mas diferentes dos obtidos para as amostras em temperatura ambiente (exceto *Araucaria*). Estes resultados indicam que o fungo degrada inicialmente a zona amorfa, conforme se verificou nas amostras termorretificadas.

3.4. Ângulo de contato

Os valores de ângulos de contato para as amostras de madeira foram obtidos pelo método da gota sésil e dois solventes foram utilizados: água e diiodometano. Foram analisadas as diferenças nos ângulos de contato e na molhabilidade em relação ao tratamento térmico (termorretificação).

As fotografias das gotas em equilíbrio sobre a superfície das amostras em temperatura ambiente e termorretificadas a 180 °C são apresentadas na Figura 17. A molhabilidade variou de acordo com o corte e a espécie de madeira, sendo, em geral, mais hidrofóbicas as amostras tratadas termicamente e com corte longitudinal.

Figura 17 - Imagens das gotas depositadas sobre a superfície das amostras a (a) 25°C e (b) termorretificadas a 180 °C em dois planos de corte: longitudinal e transversal.

Na Figura 18 podem ser observados os valores do ângulo de contato (solvente: água) na superfície das amostras de madeira nos dois planos de corte, longitudinal e transversal. Pode-se observar que, para as amostras tratadas até 100 °C, os valores de ângulo de contato se mostraram inferiores à 80°. Para essas amostras, pode-se considerar que predomina um regime de molhamento parcial de superfície. Para as amostras *Pinus* tratados à 25°C e 100 °C observa-se que ocorre o molhamento completo das superfícies das madeiras para os dois planos de corte, pois quando $\theta=0$ caracteriza-se um estado de grande afinidade das amostras pela água.

Figura 18 - Ângulos de contato das amostras: A - *Araucaria*, P - *Pinus*, E - *Erismia* e H - *Hymenaea* em função das temperaturas de tratamento térmico. Solvente: água.

Para as amostras tratadas a 180 °C, os valores de ângulo de contato se mostraram superiores à 100° nos dois planos de corte. Nota-se também uma pequena variação nos ângulos de contato para as diferentes espécies de madeiras; quando termorretificadas as amostras passaram a apresentar características mais hidrofóbicas.

Sabe-se que em temperaturas abaixo de 160 °C, a madeira sofre perda de água adsorvida e evaporação de extrativos; a partir dessa temperatura, inicia-se a degradação térmica das hemiceluloses e a produção de moléculas pequenas, tais como ácido acético⁽⁹⁴⁾. Em seguida, a madeira começa a se desidratar por meio de perda de água de constituição,

ocasionando uma diminuição de grupos -OH presentes na superfície da madeira e a formação de ligações cruzadas, o que define o caráter hidrofóbico das madeiras tratadas termicamente. Além disto, conforme a temperatura aumenta, as regiões amorfas na madeira começam a se rearranjar^(95; 96; 97).

Na Figura 19 são apresentados os ângulos de contato (solvente: diiodometano) nas amostras tratadas em diferentes temperaturas. Ao se comparar com a água (em gráficos na mesma escala em y), observa-se que os ângulos de contato obtidos em diiodometano não ultrapassaram o valor de 50°, mesmo para as amostras em temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura do tratamento térmico, foram obtidos valores ainda menores de ângulos (maior molhabilidade), já que o diiodometano é um solvente com caráter apolar e como discutido anteriormente o tratamento térmico provoca a diminuição dos grupos polares presentes na superfície.

Figura 19 - Ângulos de contato das amostras: A - *Araucaria*, P - *Pinus*, E - *Erismia* e H - *Hymenaea* em função das temperaturas de tratamento térmico; solvente: diiodometano.

Foram obtidos valores relativamente altos de desvio padrão em algumas medidas de ângulo de contato, especificamente ao usar a água como solvente. Este resultado se justifica não somente pela própria característica do solvente, mas também, pelas características superficiais da amostra, que pode apresentar defeitos de rugosidade, porosidade e outras

heterogeneidades. Neste último caso, podem ser considerados efeitos de reorientação de moléculas e de grupos funcionais em amostras tratadas termicamente. Além disto, a etapa de polimento das amostras de madeira usando lixas pode originar heterogeneidades superficiais e que influenciam a molhabilidade. O uso de lixa de polimento produz superfícies mais lisas e livres de imperfeições visíveis a olho nu, de forma que torna a superfície mais favorável para aplicação de revestimentos. No entanto, devem ser considerados possíveis danos e mudanças na rugosidade nas superfícies das amostras, pois aumenta a área de superfície, o facilita a absorção e a permeação de líquidos por conta de forças capilares ^(97; 98; 99). Neste sentido, quando se trata de medidas de ângulo de contato, todos estes efeitos produzem desvios nas medidas. A presença de defeitos (fendas) e as diferenças de rugosidade, devido, por exemplo, à degradação, desfavorecem a obtenção de valores mais precisos de ângulos de contato, já que, conforme se posiciona a gota do líquido, obtém-se um ângulo de contato maior ou menor ^(43; 60). Vale mencionar que em amostras tratadas em temperaturas acima de 200 °C, dificilmente são obtidos valores reproduzíveis de ângulo de contato devido às imperfeições notadas nas amostras ⁽¹⁰⁰⁾.

3.5. Cálculos das energias de superfície

Os valores de energia livre de superfície (total) e as suas componentes polares e dispersivas foram calculados para as amostras de madeiras utilizando o método Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK), como discutido na Seção 1.10.2. Os solventes utilizados foram água e diiodometano para as duas direções de corte das amostras.

Os maiores valores de energia livre de superfície foram obtidos para ambas as componentes, dispersivas e polares, nas amostras *Araucaria* e *Pinus* em 25 °C e 100 °C (Figura 20 e Figura 21). Porém, em geral, os valores apresentaram poucas diferenças para os dois planos de corte em todas as amostras. A energia livre de superfície total atingiu um valor máximo de 81,4 mJ m⁻² para a amostra de *Pinus* a 100 °C. Este valor é superior aos encontrados, por exemplo, para a espécie de *Picea sitchensis* termorretificada a 65 °C com valor de $\gamma_S = 61,5 \text{ mJ m}^{-2}$ ⁽¹⁰¹⁾. Outros autores obtiveram para *Pinus sylvestris* tratado a 105 °C o valor de γ_S de 45,7 mJ m⁻² ⁽⁶²⁾ e para *Pinus sylvestris* L. e *Fagus sylvatica* L. (*Beech*) tratadas em 240 °C, o valor máximo de $\gamma_S = 55,8 \text{ mJ m}^{-2}$ ⁽¹⁰²⁾. Neste caso, esta diferença pode ser relacionada ao método de medida do ângulo de contato, ao método de cálculo da energia de superfície e diferenças inerentes às próprias espécies de madeira ⁽¹⁰³⁾.

Os valores das componentes dispersivas para as amostras *Araucaria* e *Pinus* se mostraram bastante semelhantes, porém, a componente polar diminuiu nas amostras tratadas em altas temperaturas. Para as amostras de *Erismia* e *Hymenaea*, os valores da componente dispersiva aumentaram ligeiramente com o aumento da temperatura do tratamento térmico, enquanto os valores da componente polar diminuíram. Este resultado pode indicar dois efeitos após o aquecimento, um é a migração de extrativos não polares de madeira para a superfície e o outro, a reorientação de grupos funcionais não polares na interface madeira-superfície (ar)⁽¹⁰⁴⁾. Além disso, pode-se considerar que o tratamento térmico ocasiona a perda de grupos-OH da superfície da madeira, redução do teor de umidade e aumento da hidrofobicidade, efeitos estes que, quando correlacionados, definem uma menor molhabilidade nas superfícies de madeiras termorretificadas. A característica mais hidrofóbica das madeiras, ou seja, menos polar e mais repelente à água, pode impedir que películas de revestimento e adesivos à base de água molhem a superfície da madeira de maneira mais eficiente⁽⁹⁸⁾.

Figura 20 - Energia livre de superfície das quatro amostras na seção de corte longitudinal em temperatura ambiente e quando tratadas a diferentes temperaturas. T = energia de superfície total.

Figura 21 - Energia livre de superfície das quatro amostras na seção de corte transversal em temperatura ambiente e quando tratadas a diferentes temperaturas. T = energia de superfície total.

O comparativo entre os valores de ângulo de contato e de energia livre de superfície para as amostras degradadas pelo fungo de podridão branca pode ser observado na Figura 23. Maiores valores de ângulo de contato foram obtidos quando o solvente usado foi água, conforme se verifica nas imagens das gotas.

Figura 22 - Imagens das gotas em equilíbrio sobre a superfície das amostras degradadas pelo fungo *Pycnoporus sanguineus*.

Quando os ângulos de contato são comparados, nota-se uma pequena diferença nos valores somente para a *Araucaria* para os dois solventes (Figura 23a). Em geral, os resultados mostram que todos os valores de ângulo de contato são menores do que 90° o que indica uma molhabilidade parcial das amostras.

Figura 23 - Valores (a) do ângulo de contato e (b) componentes dispersivas, polares e totais das amostras degradadas pelo fungo com corte longitudinal.

Em linhas gerais, os resultados confirmam que madeiras com maior molhabilidade (menos hidrofóbicas) são menos propensas a resistir ao ataque do fungo de podridão branca, *Pycnoporus sanguineus*. Neste caso, como a madeira absorve mais facilmente água do ar (umidade), possibilita condições mais favoráveis para o desenvolvimento de microorganismos.

Quando os valores de ângulo de contato nas amostras degradadas (por fungo) e não degradadas em temperatura ambiente (25 °C) (sem tratamento térmico) são comparados, verifica-se que os valores de ângulo de contato são maiores nas amostras degradadas, que se tornaram mais hidrofóbicas. Como o fungo de podridão branca, *Pycnoporus sanguineus* apresenta como um dos padrões de degradação simultânea dos constituintes da madeira, uma provável interpretação para a redução da molhabilidade é a presença da lignina residual na

superfície da madeira degradada, já que ela apresenta uma estrutura com um caráter mais hidrofóbico se comparada à da celulose e das hemiceluloses ^(60; 105).

Na Figura 23b pode-se observar que, para todas as amostras, os valores das componentes dispersivas são maiores em relação às componentes polares, o que indica que as enzimas do fungo podem ter degradado, inicialmente, os grupos funcionais não polares presentes na superfície da madeira.

3.6. Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Nas Figura 24 e Figura 25 podem ser visualizadas as curvas do módulo de armazenamento (elasticidade) (E') das amostras de madeiras com corte longitudinal e corte transversal, respectivamente, no mesmo intervalo de temperatura e frequência (1 Hz). Embora sejam distintas as curvas de E' , todas apresentam uma diminuição nos valores de E' com o aumento da temperatura, conforme o esperado em processos de relaxação após a aplicação de uma tensão. Este tipo de resposta está relacionado ao processo de amolecimento (temperatura de transição vítrea, T_g) e ao consequente aumento da mobilidade de cadeia dos componentes presentes na parede celular da madeira ⁽¹⁰⁶⁾. Com o aquecimento, ocorre um aumento do volume livre dos segmentos de cadeia; neste caso, a tendência é de diminuição do módulo E' , o que indica tipicamente o comportamento viscoelástico da madeira ^(77; 107).

Quando são comparados os resultados de DMA das amostras nos dois planos de corte, nota-se que os valores de E' são maiores para o plano longitudinal (normal às fibras) do que para o plano transversal (perpendicular ao eixo). Esta diferença pode ser relacionada à disposição dos elementos estruturais da madeira frente à solicitação da tensão aplicada, o que possivelmente leva uma diminuição ainda maior nos valores de E' para algumas amostras.

Uma possível diferença nos valores de E' pode ser associada pela forma como a tensão é aplicada nas amostras. Para as amostras cortadas no plano transversal deve-se levar em conta que a deformação ocorre na direção axial das fibras e traqueídeos (elementos responsáveis pela resistência mecânica e rigidez da madeira). Já no plano longitudinal, a tensão aplicada é perpendicular às fibras e traqueídeos.

Figura 24 - Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras no plano de corte longitudinal; A – *Araucaria*, P – *Pinus*, E – *Erismia* e H - *Hymenaea*.

Figura 25 - Módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras no plano de corte transversal; A – *Araucaria*, P – *Pinus*, E – *Erismia* e H - *Hymenaea*.

Quando os gráficos de E' para as amostras tratadas em diferentes temperaturas são comparados, nota-se um deslocamento para maiores valores da temperatura na região da T_g .

Em geral, o processo de aquecimento provoca rápida perda de água, amolecimento, e subsequente degradação das hemiceluloses, quebra de componentes da estrutura da lignina e formação de novas ligações químicas a partir de processos de reticulação ⁽⁴⁸⁾.

Nas Figura 26 e Figura 27 estão representadas as curvas do fator de perda ($\tan \delta$) que, conforme foi discutido na seção anterior (1.10.3), é o termo de amortecimento ou a razão entre os módulos de perda e de armazenamento (fator de perda) relacionado ao grau de mobilidade das cadeias poliméricas. A partir das curvas de $\tan \delta$, pode-se definir melhor as transições durante o aquecimento das amostras. Para as amostras tratadas termicamente, os valores da $\tan \delta$ aumentam com o aumento da temperatura, o que indica que se atinge maior fluidez e mobilidade dos componentes da madeira.

Figura 26 - Influência da temperatura no fator de perda ($\tan \delta$) das amostras no plano de corte longitudinal; A – *Araucaria*, P – *Pinus*, E – *Erisma* e H – *Hymenaea*. T_t = temperatura de termorreificação.

Figura 27 - Influência da temperatura no fator de perda ($\tan \delta$) das amostras no plano de corte transversal; A – *Araucaria*, P – *Pinus*, E – *Erismia* e H – *Hymenaea*. T_t = temperatura de termorretificação

Para as amostras no plano longitudinal e em temperatura ambiente foram observadas transições e relaxações bem definidas. Ao pico com maior intensidade pode-se associar à T_g da lignina (T_{gL}) (Figura 26); as relaxações secundárias são encontradas em temperaturas abaixo da T_{gL} e as relaxações acima da T_{gL} podem ser relacionadas aos processos de fusão de extrativos ou de regiões cristalinas do polímero. A transição T_{gH} (temperatura de transição vítrea das hemiceluloses) foi observada em uma temperatura logo abaixo da T_{gL} , como mostrado na Figura 26. Nas curvas obtidas para as amostras termorretificadas, algumas transições apresentaram baixas intensidades e sinais não tão definidos quando comparados aos resultados obtidos com as amostras em temperatura ambiente.

As curvas de DMA para as amostras com cortes transversal, Figura 27, o sinal mais intenso pode ser associado à T_{gL} nas amostras a temperatura ambiente, as relaxações secundárias foram observadas em temperaturas abaixo da T_{gL} e não foi possível observar a T_{gH} . Para as amostras termorretificadas, não foi possível definir um valor da T_{gL} , assim como das temperaturas referentes às relaxações secundárias. Os valores das transições e relaxações

obtidos pelas Figura 26 e Figura 27 foram organizados na Tabela 5 e comparados aos valores encontrados na literatura.

Tabela 5 - Temperaturas correspondentes aos picos e ombros observados nas curvas de $\tan \delta$ para diferentes amostras de madeira.

Amostra	T_gL (°C)	T_gH (°C)	α_c (°C)	β (°C)	γ (°C)	Referências
<i>Pinus contorta</i>	50-100	-	-	-	-	Zaini et al. (2008) ⁽¹⁰⁸⁾
<i>Picea Sitchensis</i>	60-100	-	-	-	-	Obataya et al. (2003) ⁽¹⁰⁹⁾
<i>Picea Sitchensis</i> <i>Acer Sacharum</i>	80-100	10-60	-	-	-	Kelley et al. (1987) ⁽⁷⁹⁾
<i>Cunninghamia lanceolata</i>	-	-	-	-	-110-(-80)	Jiang e Lu (2009) ⁽¹¹⁰⁾
<i>Picea Sitchensis</i>	-	-	-	-	-123-(-73)	Obataya et al. (2001) ⁽¹¹¹⁾
<i>Pinus Pinaster</i>	-	-	180-200	0-50	-120-(-50)	Jebrane et al. (2011) ⁽¹¹²⁾
<i>Pinus sylvestris</i>	-	40-60	-	0-10	-90-(-70)	Tese Anna ⁽¹¹³⁾
Espécies (corte longitudinal)	66-105	40-68	195-204	(-1)-21	-121-(-114)	Neste trabalho
Espécies (corte transversal)	46-62	-	-	11-29	-117	Neste trabalho

Para as amostras degradadas pelo fungo de podridão branca, as curvas de módulo de E' também apresentaram uma diminuição com o aumento da temperatura, Figura 28a, como se notou nas amostras termorretificadas.

O fungo de podridão branca pode exibir dois padrões de degradação; porém, não se pode definir exatamente qual dos dois padrões predominou nas amostras estudadas aqui: a degradação simultânea da celulose, hemiceluloses e lignina ou a deslignificação da lignina e das hemiceluloses frente à celulose ⁽¹¹⁴⁾.

Os resultados das curvas da $\tan \delta$ se mostraram similares aos encontrados para as amostras em temperatura ambiente e tratadas termicamente sem a presença do fungo. Foram observadas algumas relaxações durante a varredura de temperatura, conforme se verifica nas setas da Figura 28b. Porém, somente a partir destes resultados, não é possível definir o tipo de relaxação e de transição devido aos processos de biodegradação sofridos pelas amostras.

Figura 28 - (a) Módulo de armazenamento (E') e (b) fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura para as amostras degradadas pelo fungo *Pycnopus sanguineus*; A - *Araucaria*, P - *Pinus*, E - *Erismia* e H - *Hymenaea*.

Nas curvas da $\tan \delta$ pode-se definir o comportamento das amostras de *Erismia* e *Hymenaea*, que exibiram comportamentos similares, porém, diferentes para as amostras *Pinus* e *Araucaria* (Figura 28b). Neste caso, *Pinus* e *Araucaria* pertencem às divisões das Angiospermas e Gimnospermas, respectivamente, e que apresentam diferentes quantidades nos teores dos constituintes (celulose, hemiceluloses e lignina). Supõe-se, assim, que o fungo degradou de forma diferente as amostras pertencentes a divisões diferentes.

CONCLUSÕES

As amostras de madeira (*Pinus*, *Araucaria*, *Erismia* e *Hymenaea*) submetidas ao tratamento térmico apresentaram diferenças nas suas colorações originais provocadas pelo calor, sendo que uma coloração mais escura foi notada nas amostras cortadas transversalmente. As amostras degradadas pelo fungo de podridão branca, *Pycnoporus sanguineus*, também apresentaram diferentes colorações; as amostras *Pinus* e *Araucaria* foram as que mais escureceram e adquiriram manchas escuras, o que evidencia um processo mais efetivo de degradação.

A partir do cálculo da perda de massa, as amostras de madeira foram classificadas como altamente resistentes. A amostra com menor densidade, *Pinus*, apresentou maior porcentagem de perda de massa, e a mais densa *Hymenaea*, menor porcentagem de degradação. Usualmente, as amostras mais densas demonstram ser mais resistentes ao ataque de fungos, mas, nesse trabalho, isso não se verificou, pois a amostra *Erismia* apresentou maior porcentagem de perda de massa e tem uma densidade maior se comparada à *Araucaria*. Desta forma, as diferenças nas perdas de massas podem ser relacionadas a outras características das espécies de madeira, tais como diferenças nos teores de extrativos.

As medidas de ângulo de contato revelaram que, conforme se aumenta a temperatura de termorretificação, as superfícies das madeiras se tornavam mais apolares, ou seja, mais hidrofóbicas, conforme se verificou utilizando a água como solvente, e com maior afinidade com a superfície utilizando o diiodometano como solvente para os dois tipos de corte, longitudinal e tangencial. Para as amostras degradadas pelo fungo *Pycnoporus sanguineus* também foi observada a maior hidrofobicidade das superfícies de madeira, que foi relacionada à presença de lignina residual, uma vez que esta exibe um caráter mais hidrofóbico se comparada à celulose e às hemiceluloses.

Os valores das energias de superfície das amostras para os dois cortes não apresentaram diferenças muito significativas. Porém, foi observado que, com o aumento da temperatura no processo de termorretificação, as componentes polares diminuíram e as componentes dispersivas aumentaram, corroborando aos resultados de ângulo de contato. As amostras degradadas apresentaram valores de componentes dispersivas maiores que polares, podendo indicar o processo de biodegradação pelo fungo afetou os grupos funcionais polares presentes nas superfícies das amostras.

Os resultados obtidos a partir da técnica de análise dinâmico-mecânica (DMA) evidenciaram o comportamento viscoelástico das amostras de madeiras. Os valores do

módulo de armazenamento (E') tanto para as amostras termorretificadas quanto para as amostras degradadas diminuíram com o aumento da temperatura da medida e da temperatura de termorretificação. Neste caso, pode-se assumir que o aumento da temperatura tem um efeito de aumentar a mobilidade da cadeia dos componentes da parede celular da madeira e também ao processo de amolecimento dos componentes da madeira que é caracterizado pela temperatura de transição vítrea (T_g), além de um aumento no volume livre dos segmentos de cadeia. Pelo gráfico do fator de perda ($\tan \delta$) foi possível nas amostras à temperatura ambiente no corte longitudinal e transversal identificar as transições vítreas da lignina e hemiceluloses e relaxações secundárias associadas a grupos funcionais e grupos laterais nas regiões amorfas do polímero. Para o corte transversal não foi observada com definição uma transição que pudesse ser relacionada à T_g das hemiceluloses. Para as amostras termorretificadas e degradadas pelo fungo, foi possível identificar, mas não foi possível determinar as transições térmicas e os processos de relaxação, pois assim como o calor a degradação modifica a estrutura de forma que não seja possível definir onde exatamente as transições e relaxações se localizam.

A partir do uso da técnica de difração de raios x para as amostras com corte na longitudinal e amostras degradadas, foram obtidos difratogramas com um sinal mais intenso referente ao plano (002) e que está relacionado aos anéis glicosídicos da celulose I da zona cristalina da madeira ⁽⁸⁷⁾. Para as amostras cortadas na transversal, o sinal mais definido foi referente ao plano (040) e está relacionado à zona amorfa do material que corresponde às hemiceluloses e lignina.

Todas as técnicas utilizadas aqui permitiram caracterizar e comparar diferentes amostras de madeiras após tratamento térmico (termorretificação) e ataque de um fungo de podridão branca. Estes resultados esclareceram muitas dúvidas quanto às mudanças superficiais de madeiras de diferentes espécies sob efeito do calor e de biodegradação. Certamente, há a necessidade de continuidade, em particular em estudos envolvendo as técnicas de análise dinâmico-mecânica (DMA) e de difração de raios X. Além disto, os processos de biodegradação por fungos podem ser mais detalhadamente estudados ao variar o tempo de inoculação ao fungo e a própria espécie de fungo.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar esse trabalho, propõe-se termorretificar amostras com corte na transversal e submeter à degradação do fungo de podridão- branca *Pycnoporus sanguineus*, podridão parda e podridão mole e realizar as medidas aqui realizadas.

Realizar medidas de rugosidade e de porosidade nas amostras de madeira para complementar os resultados de ângulo de contato para assim obter melhor entendimento a respeito da superfície das amostras.

Fazer medidas de espectroscopia no infravermelho para confirmar os resultados obtidos com a difração de raios x, na detecção das fases cristalinas e amorfas, além de investigar as mudanças nas estruturas químicas dos componentes das amostras.

REFERÊNCIAS

1. SILVA, J. C. Madeira preservada e seus conceitos. **Revista da Madeira**, v. 103, p. 9, 2007.
2. ENHANCING THE DURABILITY OF LUMBER AND ENGINEERED WOOD PRODUCTS, 2002, Orlando. **Proceedings...**Madison: Forest Products Society, 2002. 19 p.
3. CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. A vision of wood structure, composition and biodegradation. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191-2195, 2009.
4. HON, D. N. S.; SHIRAIISHI, N. **Wood and Cellulosic Chemistry, Revised, and Expanded**. 2nd ed, CRC Press, 2000.
5. CALIL JUNIOR, C.; ROCCO LAHR, F. A.; DIAS, A. A. **Dimensionamento de elementos estruturais de madeira**. São Carlos: Manole, 2003.
6. BANCO REGIONAL DE DESENVOLVIMENTO DO EXTREMO SUL. **Cultivo da *Araucaria angustifolia* viabilidade econômico-financeira e alternativas de incentivo**. Santa Catarina: Agência de Florianópolis: 53 p. 2005
7. DE MATTOS, P. P.; DE BORTOLI, C.; MARCHESAN, R.; ROSOT, N. C. **Caracterização física, química e anatômica da madeira de *Araucaria angustifolia* (Bert.) O. Kuntze**. Comunicado Técnico 160. Colombo, PR, 2006.
8. PALUDO, G. F.; MANTOVANI, A.; KLAUBERG, C.; REIS, M. S. Estrutura demográfica e padrão espacial de uma população natural de *Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze (Araucariaceae), na Reserva Genética Florestal de Caçador, Estado de Santa Catarina. **Revista Árvore**, v. 33, n. 6, p. 1109-1121, 2009.
9. SHIMIZU, J. Y. **Pinus na silvicultura brasileira**. Paraná: Embrapa Florestas: 2008. 7p.
10. DOSSA, D.; SILVA, H. D.; BELLOTE, A. F. J.; RODIGHIERI, H. R. **Produção e rentabilidade de Pinus em empresas florestais**. Comunicado Técnico 82. Colombo, PR: Embrapa, 2002.
11. ENCONTRO DE ESTUDOS SOBRE EMPREENDEDORISMO E GESTÃO DE PEQUENAS EMPRESAS - EGEPE, 3., 2003. Brasília. **Anais...**Brasília: UEM/Uel/UnB, 2003, p. 85-99.
12. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. **Sistema de Informações de Madeiras Brasileiras Pinus elioti**. São Paulo, SP, p.291. 1986b. (27 078)

13. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. **Fichas de Características das Madeiras Brasileiras *Erismia uncinatum***. São Paulo, SP, p.418. 1989a. (1791)
14. JUSTINIANO, M. J.; FREDERICKSEN, T. **Ecología y Silvicultura de Especies Menos Conocidas** *Cambará Hembra *Erismia uncinatum* Warm. *Vochysiaceae**. Bolívia: Proyecto de manejo forestal sostenible Bolfor: 35p. 1999.
15. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. **Madeira: Uso sustentável na construção civil**. São Paulo: 103 p. 2009.
16. INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO - IPT. **Fichas de Características das Madeiras Brasileiras *Hymenaea* spp.** São Paulo, SP, p.418. 1989a. (1791)
17. KLITZKE, R. J. et al. Caracterização dos lenhos de cerne, alburno e transição de jatobá (*Hymenaea* sp.) visando ao agrupamento para fins de secagem convencional. **Scientia Forestalis**, v. 36, n. 80, p. 6, 2008.
18. ALECHANDRE, A.; AZEVEDO, K.; MARÇAL, A.; SILVA, S. P.; SANTOS, F. C. B.; CAMPOS, C. A.; ALMEIDA, M. C.; MELO, T. **Guias de boas práticas para a extração da seiva de Jatobá (*Hymenaea courbaril* L.)**. Rio Branco: IPAM/USAID: 35 p. 2011.
19. GONZAGA, A. L. **Madeira: Uso e Conservação**. Brasília: Programa Monumenta: 246 p. 2006.
20. KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. L. **Química da Madeira**. Paraná: Universidade Federal do Paraná: 86 p. 2005.
21. AUER, C. G.; GHIZELINI, A. M.; PIMENTEL, I. C. Decomposição fúngica de acículas em plantios de Pinus. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 54, p. 127-138, 2007.
22. KAMIDE, K. **Cellulose and cellulose derivatives**. Elsevier, 2005. ISBN 0080454445.
23. SILVA, M. E. C. M. **Apontamentos de tecnologias dos produtos florestais. Composição química da madeira**. Portugal: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD): 18 p. 2010.
24. FOELKEL, C. E. B. **Estrutura da Madeira**. Belo Oriente, MG 1977.
25. EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. **Wood chemistry and wood biotechnology**. 320p, Walter de Gruyter, 2009.
26. KOLLMANN, F. F. P.; CÔTÈ JR, W. A. **Principles of Wood Science and Technology. Vol. I. Solid Wood**, 604p, Springer-Verlag, 1968.

27. SHMULSKY, R.; JONES, P. D. **Forest Products and Wood Science An Introduction**. 482p, Hoboken, NJ: Wiley & Blackwell, 2011.
28. BAQUIL, P. **Estruturas de Madeira**. Universidade Estadual do Maranhão, São Luiz, MA, 2010.
29. NUNLIST, T. Understanding Wood: Four structure types. **Popular Wood Working Magazine**, 2008. Disponível em: <
[http://www.popularwoodworking.com/techniques/understanding-wood-four-structure-](http://www.popularwoodworking.com/techniques/understanding-wood-four-structure-types)
[types](http://www.popularwoodworking.com/techniques/understanding-wood-four-structure-types) >. Acesso em: 22 janeiro.
30. JÚNIOR VERDÉRIO, S. A. **Madeira: Propriedades físicas e processos de fabricação**. Faculdade de Engenharia Bauru: 53 p.
31. ARAÚJO, H. J. B.; MAGALHÃES, W. L. E.; OLIVEIRA, L. C. Durabilidade de madeira de eucalipto citriodora (*Corymbia citriodora* (Hook.) H.D. Hill & L.A.S. Johnson) tratada com CCA em ambiente amazônico. **Acta Amazonica**, v. 42, p. 10, 2012.
32. CALONEGO, F. W. **Efeito da termorreificação nas propriedades físicas, mecânicas e na resistência a fungos deterioradores da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden**. 2009. 163f. Tese (Doutorado em Agronomia). Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Botucatu.
33. MORESCHI, J. C. **Biodegradação e Preservação da madeira**. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal: Universidade Federal do Paraná. 1: 54 p. 2013.
34. MENDES, A. S.; ALVES, M. V. S. **A degradação da madeira e sua preservação**. Brasília, DF: Instituto brasileiro de desenvolvimento florestal: 58 p. 1988.
35. PAES, J. B.; MORAIS, V. M.; DE LIMA, C. R. Resistência natural de nove madeiras do semi-árido brasileiro a fungos xilófagos em condições de laboratório. **Árvore**, v. 28, n. 2, p. 8, 2004.
36. BOSSARDI, K.; BARREIROS, R. M. Natural products as preservatives for fast growth woods - a review. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 2, n. 2, p. 109-118, 2011.
37. MACHADO, G. O.; CALIL JUNIOR, C.; POLITO, W.; PAWLICKA, A. Preservante natural de madeira para uso na construção civil-óleo de neem. **Minerva** v. 3, n. 1, p. 8, 2006.
38. SKAAR, C. **Wood-water relations**. Virginia: Springer-Verlag, 1988. 291 p. (Série Wood Science, 1).
39. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS - ABNT. **Projeto de Estruturas de Madeira NBR 7190**. Rio de Janeiro: 107 p. 1997.

40. CALONEGO, F. W.; BATISTA, W. R.; SEVERO, E. T. D.; SANTOS, J. E. G.; RIBAS, C. Avaliação do teor de umidade da madeira de *Eucalyptus grandis* por medidores elétricos resistivos. **Revista Instituto Florestal**, v. 18, n. único, p. 8, 2006.
41. GALVÃO, A. P. M. Estimativas da umidade de equilíbrio da madeira em diferentes cidades do Brasil. **IPEF**, v. 11, p. 12, 1975.
42. ARAÚJO, S. O. **Propriedades de madeiras termorretificadas**. 2010. 93f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
43. BRISOLARI, A. **Estudo da molhabilidade em madeiras tropicais ou de reflorestamento por medidas de ângulo de contato e de permeabilidade**. 2008. 99f. Dissertação (Mestre em Ciências). Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.
44. LATORRACA, J. V. F.; DÜNISCH, O.; KOCH, G. Chemical composition and natural durability of juvenile and mature heartwood of Robinia pseudoacacia L. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 83, n. 3, p. 1059-1068, 2011.
45. INARI, G. N.; PETRISSANS, M.; GERARDIN, P. Chemical reactivity of heat-treated wood. **Wood science and technology**, v. 41, n. 2, p. 157-168, 2007.
46. LOPES, J. O. **Uniformidade e estabilidade da cor da madeira termorretificada de *Tectona grandis* L. f.** 2012. 95f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
47. PINCELLI, A. L. P. S. M.; BRITO, J. O.; CORRENTE, J. E. Avaliação da termorretificação sobre a colagem na madeira de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **Scientia Forestalis**, n. 61, p. 11, 2002.
48. BORGES, L. M.; QUIRINO, W. F. Higroscopicidade da madeira *Pinus caribaea* var. *hondurensis* tratado termicamente. **Revista Biomassa & Energia**, v. 1, n. 2, p. 10, 2004.
49. MOURA, L. F.; BRITO, J. O.; JÚNIOR, G. B. Efeitos da termorretificação na perda de massa e propriedades mecânicas de *Eucalyptus grandis* e *Pinus caribaea* VAR. *hondurensis*. **Floresta**, Curitiba, PR, v. 42, n. 2, 2011.
50. HOWELL, C.; HASTRUP, A. C. S.; GOODELL, B.; JELLISON, J. Temporal changes in wood crystalline cellulose during degradation by brown rot fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 63, n. 4, p. 414-419, 2009.
51. DUMITRIU, S. **Polysaccharides: structural diversity and functional versatility**. 1223p, CRC press, 2005.
52. ZUGENMAIER, P. **Crystalline cellulose and derivatives**. 296p, Alemanha: Springer-Verlag Berlin, 2008.

53. MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.
54. MORGADO, D. L. **Biocompósitos a partir de celulose de linter: filmes de acetato de celulose/celulose e quitosana/celulose**. 2009. 304f. Tese (Doutorado em Físico-química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
55. LENGOWSKI, E. C. **Caracterização e predição da cristalinidade de celulose através de espectroscopia no infravermelho e análise multivariada**. 2012. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
56. AWADEL-KARIM, S.; NAZHAD, M. M.; PASZNER, L. Factors affecting crystalline structure of cellulose during solvent purification treatment. **Holzforschung**, v. 53, n. 1, p. 1-8, 1999.
57. ANDRADE, A. V. C. **Análises estrutural, nanoestrutural, e quantitativa de fases em materiais cerâmicos de interesse tecnológico, utilizando difração de raios X pelo método do pó**. 2003. 177f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química Campus Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
58. LIONETTO, F.; DEL SOLE, R.; CANNOLETTA, D.; VASAPOLLO, G.; MAFFEZZOLI, A. Monitoring wood degradation during weathering by cellulose crystallinity. **Materials**, v. 5, n. 10, p. 1910-1922, 2012.
59. BERG, J. C. Role of acid-base interactions in wetting and related phenomena. In: BERG, J. C. (Ed.). **Wettability**. New York: Marcel Dekker, 1993. cap. 2, p.75-148.
60. STANGERLIN, D. M.; COSTA, A, F.; GARLET, A.; PASTORE, T. C. M. Molhabilidade da madeira de três espécies amazônicas submetidas a ensaios de apodrecimento acelerado. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 8, n. 2, p. 7, 2013.
61. CRUZ, M. M. S. **Estudo da molhabilidade da madeira de pinho pela resina ureia-formaldeído**. 2006. 200f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais Lenhocelulósicos). Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.
62. WALINDER, M. **Wetting phenomena on wood factors influencing measurements of wood wettability**. 2000. 70f. Tese. Departamento de Sistemas de Produção e Tecnologia e Processamento de Madeira, KTH - Instituto Royal de Tecnologia, Estocolmo, Suécia.
63. TORRES, B. B. M. **Filmes finos do ácido poli 3-tiofeno acético**. 2011. 108f. Dissertação (Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
64. STAMM, M. **Polymer Surfaces and Surfaces**. 1ª ed, 339 p. Alemanha: Springer, 2008.

65. GRUPOS DE PLASMAS E MATERIAIS. Ângulo de contato e energia de superfície. Sorocaba, Disponível em: <http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.htm>. Acesso em: 20 de fevereiro. < >
66. BEHRING, J. L.; LUCAS, M.; MACHADO, C.; BARCELLOS, I. O. Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial: um método simplificado para a quantificação da CMC de surfactantes no ensino da química. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 492-495, 2004.
67. LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, n. 330, p. 174-183, 2008.
68. FOWKES, F. M. Attractive forces at interfaces. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, n. 12, p. 13, 1964.
69. MENARD, K. P. **Dynamic Mechanical Analysis**. 2ª ed, 214 p. Nova Iorque: Grupo Taylor e Francis, 2008.
70. MURAYAMA, T. **Dinamic mechanical analysis of polymeric material**. 231 p. Amsterdam: Elsevier, 1978.
71. CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 9, 2005.
72. DAWKINS, J. V. **Developments in polymer characterisation**. Londres: Springer Science & Business Media, 1986.
73. NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F. **Mechanical Properties of polymers and composites**. 2ª ed. New York: Marcel Dekker, 1994.
74. PLACET, V.; PASSARD, J.; PERRE, P. Viscoelastic properties of green wood across the grain measured by harmonic tests in the range 0–958C: Hardwood vs. softwood and normal wood vs. reaction wood. **Holzforschung**, v. 61, p. 9, 2007.
75. MENDIETA-TABOADA, O.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Análise dinâmico-mecânica: aplicações em filmes comestíveis. **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 10, 2008.
76. STELTE, W.; CLEMONS, C. HOLM, J. K.; AHRENFELTDT, J.; HENRIKSEN, U. B.; SANADI, A. R. Thermal transitions of the amorphous polymers in wheat straw. **Industrial Crops and products**, v. 34, n. 1, p. 1053-1056, 2011.
77. PENG, Y. C.; SHI, S. Q.; KIM, M. G. Effect of temperature on the dynamic mechanical properties of resin film and wood. **Forest Products Journal**, v. 58, n. 12, p. 68-74, 2008.
78. NETO, S. C. DMA – O que é preciso saber antes de sua utilização (parte III). **Brazilian Journal of Thermal Analysis**, v. 3, n. 1-2, p. 4, 2014.

79. KELLEY, S. S.; RIALS, T. G.; GLASSER, W. G. Relaxation behaviour of the amorphous components of wood. **Journal of materials science**, v. 22, n. 2, p. 617-624, 1987.
80. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **Projeto de Estruturas de Madeira NBR 7190 - ANEXO B**. Rio de Janeiro, Brasil 1997.
81. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **D 2017-81: standard test method of accelerated laboratory test of natural decay resistance of woods**. West Conshohocken 2005.
82. EATON, R. A.; HALE, M. D. C. **Wood: decay, pests and protection**. 546 p. Chapman and Hall Ltd, 1993.
83. ALVES, M. V. S.; COSTA, A. F.; ESPIG, D. S.; VALE, A. T. Resistência natural de seis espécies de madeiras da região amazônica a fungos apodrecedores, em ensaios de laboratório. **Ciência Florestal**, v. 16, n. 1, p. 9, 2006.
84. MELO, R. R.; PAES, J. B. Resistência natural de quatro madeiras do semi-árido brasileiro a fungos xilófagos em condições de laboratório. **Caatinga**, v. 19, n. 2, p. 7, 2006.
85. TASKER, S.; BADYAL, J. P. S.; BACKSON, S. C. E.; RICHARDS, R. W. Hydroxyl accessibility in celluloses. **Polymer**, v. 35, n. 22, p. 4717-4721, 1994.
86. SIMON, I.; GLASSER, L.; SCHERAGA, H. A.; MANLEY, R. St. J. Structure of cellulose. 2. Low-energy crystalline arrangements. **Macromolecules**, v. 21, n. 4, p. 990-998, 1988.
87. MIRANDA, C. S.; FIUZA, R. P.; CARVALHO, R. F.; JOSÉ, N. M. Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava *Attalea funifera* Martius. **Quim. Nova**, v. 38, n. 2, p. 161-165, 2015.
88. HU, X. P.; HSIEH, Y. L. Crystalline structure of developing cotton fibers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 34, n. 8, p. 1451-1459, 1996.
89. JIN, X.-J.; KAMDEM, D. P. Chemical composition, crystallinity and crystallite cellulose size in populus hybrids and aspen. **Cellulose Chemistry & Technology**, v. 43, n. 7, p. 229, 2009.
90. TSERKI, V.; ZAFEIROPOULOS, N. E.; SIMON, F.; PANAYIOTOU, C. A study of the effect of acetylation and propionylation surface treatments on natural fibres. **Composites Part A: applied science and manufacturing**, v. 36, n. 8, p. 1110-1118, 2005.
91. LEE, H. V.; HAMID, S. B. A.; ZAIN, S. K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.

92. MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 96, n. 6, p. 673-686, 2005.
93. SILVA, M. R. **Efeito do tratamento térmico nas propriedades, químicas, físicas e mecânicas em elementos estruturais de *Eucalypto citriodora* e *Pinus taeda***. 2012. 223f. Tese (Doutor em Ciências). Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil.
94. OLIVEIRA, R. M. **Utilização de técnicas de caracterização de superfícies em madeiras tratadas termicamente**. 2009. 127f. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
95. BAKAR, B. F. A.; HIZIROGLU, S.; TAHIR, P. M. Properties of some thermally modified wood species. **Materials & Design**, v. 43, p. 348-355, 2013.
96. FIGUEROA, M. J. M.; MORAES, P. D. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 17, 2009.
97. HUANG, X. A.; KOCAEFE, D.; BOLUK, Y.; KOCAEFE, Y.; PICHETTE, A. Effect of surface preparation on the wettability of heat-treated jack pine wood surface by different liquids. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 5, p. 711-717, 2012.
98. KUTNAR, A.; RAUTKARI, L.; LAINE, K.; HUGHES, M. Thermodynamic characteristics of surface densified solid Scots pine wood. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 5, p. 727-734, 2012.
99. AMORIM, M. R. S.; RIBEIRO, P. G.; MARTINS, S. A.; DEL MENEZZI, C. H. S.; SOUZA, M. R. Surface wettability and roughness of 11 Amazonian tropical hardwoods. **Floresta e Ambiente**, v. 20, n. 1, p. 99-109, 2013.
100. OLIVEIRA, R. M.; BRISOLARI, A.; SALES, A.; GONÇALVES, D. Wettability, shrinkage and color changes of araucaria angustifolia after heating treatment. **Materials Research**, v. 13, n. 3, p. 351-354, 2010.
101. MANTANIS, G. I.; YOUNG, R. A. Wetting of wood. **Wood science and Technology**, v. 31, n. 5, p. 339-353, 1997.
102. GERARDIN, P.; PETRIC, M.; PETRISSANS, M.; LAMBERT, J.; EHRHRARDT, J. J. Evolution of wood surface free energy after heat treatment. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 4, p. 653-657, 2007.
103. QIN, Z. Y.; GAO, Q.; ZHANG, S.; LI, J. Surface Free Energy and Dynamic Wettability of Differently Machined Poplar Woods. **Bioresources**, v. 9, n. 2, p. 3088-3103, 2014.
104. WALINDER, M. E. P.; GARDNER, D. J. Acid-basic characterization of wood and selected thermoplastics. **Journal Adhesion Science Technology**, v. 16, n. 12, p. 24, 2002.

105. BRYNE, L. E. **Aspects on wettability and surface composition of modified wood.** 2008. 53f. Tese. Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura, KTH - Instituto Royal de Tecnologia, Estocolmo, Suécia.
106. HAZARIKA, A.; MANDAL, M.; MAJI, T. K. Dynamic mechanical analysis, biodegradability and thermal stability of wood polymer nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, v. 60, p. 568-576, 2014.
107. ISLAM, M. S.; HAMDAM, S.; TALIB, Z. A.; AHMED, A. S.; RAHMAN, Md. R. Tropical wood polymer nanocomposite (WPNC): The impact of nanoclay on dynamic mechanical thermal properties. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 16, p. 1995-2001, 2012.
108. ZAINI, P.; KOREHEI, R.; KIM, Y. S.; KADLA, J. F. Dynamic mechanical analysis of mountain pine beetle-infested lodgepole pine: effect of time-since-death. **Journal of wood chemistry and technology**, v. 28, n. 3, p. 180-193, 2008.
109. OBATAYA, E.; FURUTA, Y.; GRIL, J. Dynamic viscoelastic properties of wood acetylated with acetic anhydride solution of glucose pentaacetate. **Journal of wood science**, v. 49, n. 2, p. 152-157, 2003.
110. JIANG, J.; LU, J. Impact of temperature on the linear viscoelastic region of wood. **Canadian journal of forest research**, v. 39, n. 11, p. 2092-2099, 2009.
111. OBATAYA, E.; NORIMOTO, M.; TOMITA, B. Mechanical relaxation processes of wood in the low-temperature range. **Journal of applied polymer science**, v. 81, n. 13, p. 3338-3347, 2001.
112. JEBRANE, M.; HARPER, D.; LABBÉ, N. S., G. Comparative determination of the grafting distribution and viscoelastic properties of wood blocks acetylated by vinyl acetate or acetic anhydride. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 7, 2011.
113. SANDLUND, A. B. **A study of wood adhesion and interactions using DMTA.** 2004. 141f. Tese (Doutor). Divisão de Ciência dos Materiais da Madeira, Universidade Técnica de Luleå, Suécia.
114. KIRK, T. K.; CULLEN, D. Enzymology and molecular genetics of wood degradation by white-rot fungi. In: **Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry**: Wiley, New York, p. 273-307, 1998.