UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
GRUPO DE POLÍMEROS BERNHARD GROSS

RODRIGO MARQUES DE OLIVEIRA

**Utilização de técnicas de caracterização de superfícies em madeiras tratadas
termicamente**

SÃO CARLOS – SP

2009

RODRIGO MARQUES DE OLIVEIRA

**Utilização de técnicas de caracterização de superfícies em madeiras tratadas
termicamente**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada
Orientadora: Prof^a. Dra. Débora Gonçalves.

SÃO CARLOS – SP

2009

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Oliveira, Rodrigo Marques de.

Utilização de técnicas de caracterização de superfícies de madeiras tratadas termicamente./Rodrigo Marques de Oliveira; orientadora Debora Gonçalves.-- São Carlos, 2009.

123p.

Tese (Doutorado em Ciências - Área de concentração: Física Aplicada) – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Pinheiro. 2. Eucalipto. 3. Tecnologia de madeira. 4. Madeira termorretificada. I. Título.

IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Caixa Postal 369
13560-970 São Carlos, SP
Av. Trabalhador São-carlense, 400
13566-590 - São Carlos, SP

Fone/Fax: (16) 3373. 9777
www.ifsc.usp.br
svposgrad@ifsc.usp.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Rodrigo Marques de Oliveira

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de Concentração: Física Aplicada.

Aprovado em: 30/06/2009

Comissão Julgadora

Profa. Dra. Debora Gonçalves

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Carlito Calil Junior

Instituição: EESC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Guilherme Corrêa Stamato

Instituição: STAMADE

Assinatura

Prof. Dr. Reinaldo Ruggiero

Instituição: UFU

Assinatura

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Anides e Neli.

Aos meus irmãos Evandro e Fabrício.

À minha querida Mariana.

AGRADECIMENTOS

À orientadora Prof(a). Débora Gonçalves, pelo apoio, confiança, idéias e discussões compartilhadas.

Ao Prof. Almir Sales pelas discussões e presteza e ao Lamem-USP pelo desdobramento das peças de madeira.

Aos funcionários do IFSC e às bibliotecárias pela simpatia e atenção. Em especial à Maria Neusa de Aguiar pelas revisões.

Aos meus pais, Anides e Neli, pela simplicidade, exemplo de vida, incentivo e toda forma de colaboração.

Aos meus irmãos, Fabrício e Evandro, pelo carinho, risadas e auxílios prestados em todos os anos.

À minha querida e bela Mariana, pelo companheirismo, carinho, amor e paciência sempre incondicionais.

À pequena Ângela (eterna “Pitita”) e sua mãe Rosangela pelo carinho, empolgação e energia.

Aos tios Carlos e Graça e aos primos Vanessa e Vinicius pelo incentivo e as demonstrações de que se é preciso lutar sempre.

Aos amigos da sala 18C: Valquíria, Alexandre, Washington, Adriana Pavinatto, Rafael, Marcela, Vananélia, Analine, Juliana, Andrey e André.

Aos técnicos Haroldo Arakaki e Carlos Souza pela amizade e bate-papo na hora do café.

À CAPES pelo apoio e fomento.

À pequena Guidoal-MG, pelas lições de humildade.

*“Aprender é descobrir aquilo que você já sabe.
Ensinar é lembrar aos outros que eles sabem tanto
quanto você...”*

(Richard Bach)

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo estudar as mudanças das propriedades de superfícies e estruturais ocorridas em amostras de madeira termorretificadas. Duas espécies foram escolhidas para representar cada um dos grupos das madeiras: folhosas e coníferas. As amostras foram tratadas termicamente no intervalo de temperaturas entre 100 e 200 °C, em atmosfera com ar. A variação da molhabilidade das espécies foi estudada a partir do ângulo de contato medido pelo método da gota séssil e monitorado no tempo ao longo de um ano. As amostras tratadas termicamente apresentaram ângulos de contato maiores, devido ao aumento nas suas características de hidrofobicidade. As técnicas de espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada e de espalhamento de raios-X foram utilizadas sendo possível detectar um aumento na cristalinidade da superfície das amostras, então responsável por esse aumento na hidrofobicidade. A técnica de FTIR permitiu distinguir os grupos funcionais das amostras de madeira (folhosas e coníferas), mesmo sendo obtidos espectros com baixa intensidade de sinal. Medidas de retratibilidade foram feitas nas amostras e as folhosas foram as que apresentaram maiores valores de retratibilidade volumétrica. Para tratamentos térmicos em mais altas temperaturas, foi observada uma redução considerável na retratibilidade volumétrica das amostras. Durante a secagem da madeira, o *Eucalyptus grandis* (cerne) foi o que apresentou uma maior contração volumétrica e a *Araucaria angustifolia* (cerne), a menor. Quando tratada em altas temperaturas, o *Eucalyptus grandis* (cerne) apresentou uma maior contração volumétrica e o *Pinus elliotti*, uma pequena expansão. A perda de massa também foi monitorada durante o tratamento térmico para todas as espécies. As folhosas apresentaram uma maior redução dos valores de massa em função do tratamento térmico, comparativamente às coníferas. O sistema CIE Lab de cor foi utilizado para se classificar as amostras termorretificadas. Uma análise multivariada de dados foi feita para acompanhar como cada parâmetro determinante da cor variava com a espécie e com o tratamento. Um dendrograma foi gerado, unindo espécies e tratamentos que apresentavam aproximadamente uma mesma cor final das amostras de madeira, contribuindo para as etapas de caracterização.

Palavras-chave: Pinheiro, Eucalipto, tecnologia de madeira, madeira termorretificada.

ABSTRACT

The main aim of this work was the characterization of changes of properties occurred on the surface and structure of heat-treated wood in response to thermal treatments. In order to cover different types of heat-treated wood, two species were elected as models for two great groups of woods, the so-called “hard” and “soft” woods. The samples were thermally treated in temperature range from 100 to 200 °C under air atmosphere, and the water contact angle was periodically measured with the sessile drop method during one year. High values of contact angle were observed for the samples after the thermal treatment, reflecting their increased hydrophobicity. Probably, the reason for such increased hydrophobicity is the increase in the crystallinity of the samples, probed by ATR-infrared spectroscopy and X-ray scattering analyses. Even with FTIR analysis showing low-intensity bands, it was possible to distinguish between woods from the two groups, hard and soft woods by using this technique. Measurements of wood shrinkage were also carried out for the samples, with hard wood showing higher values of volumetric shrinkage. Moreover, for thermal treatments at higher temperatures, the volumetric shrinkage of the wood samples was markedly reduced. During the drying process, the highest and lowest values of volumetric contraction were obtained for *Eucalyptus grandis* (heartwood) and *Araucaria angustifolia* (heartwood), respectively. Surprisingly, when treated at higher temperatures the samples from *Pinus elliotti* showed a small expansion, but *Eucalyptus grandis* (heartwood) was still the more contractile wood. Also, during the thermal treatment, the loss of mass was evaluated for all the samples. Hard woods exhibited a large reduction of mass in response to the heating in comparison with soft woods, with no exceptions. The CIE Lab system was used to categorize the heat-treated woods. A multivariate data analysis was used to monitor each color parameter, and its dependence on the type of heat treatment. From these analyses, a dendrogram was generated, and the samples with almost the same final color were grouped regarding the species and type of treatment.

Keywords: Pine, Eucalyptus, Wood technology, heat-treated wood.

LISTA DE SÍMBOLOS

γ	Tensão superficial
θ	Ângulo de contato
R_w	Fator de rugosidade
U	Teor de umidade da amostra
m_i	Massa inicial da amostra
m_s	Massa da madeira seca
AA	<i>Araucária angustifolia</i>
PE	<i>Pinnus elliotti</i>
AAA	<i>Araucária angustifolia</i> (alburno)
AAC	<i>Araucária angustifolia</i> (cerne)
EC	<i>Eucalyptus citriodora</i>
ECA	<i>Eucalyptus citriodora</i> (alburno)
ECC	<i>Eucalyptus citriodora</i> (cerne)
EG	<i>Eucalyptus grandis</i>
EGA	<i>Eucalyptus grandis</i> (alburno)
EGC	<i>Eucalyptus grandis</i> (cerne)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição da área florestal mundial.....	16
Figura 2 – Corte da madeira ilustrando sua estrutura e faces de secção reta.....	19
Figura 3 - Aspectos anatômicos das coníferas (superior) e folhosas (inferior). ⁴	21
Figura 4 - Diferenciação das células maiores a partir das células radiais e fusiformes iniciais em madeiras moles e duras.	23
Figura 5 - a) Esquema ilustrativo da parede celular, formada pelos principais polissacarídeos e b) níveis estruturais de organização da celulose na parede celular da planta ¹¹	27
Figura 6 - Estrutura hipotética da lignina.	28
Figura 7 - Principais grupos encontrados na estrutura da lignina.....	29
Figura 8 - Estrutura molecular do o-acetil galactoglucomanana (tipo de hemicelulose). ⁶	30
Figura 9 - Fases do processo <i>ThermoWood</i> de tratamento térmico. ³⁰	36
Figura 10 - Esquema do processo de produção da madeira retificada pelo método <i>PlatoWood</i>	38
Figura 11 - Mecanismos da degradação térmica da hemicelulose ⁴⁰	43
Figura 12 - Esquema da decomposição térmica da celulose. ⁴⁷	45
Figura 13 - Ilustração da geometria do ângulo de contato e representação das tensões superficiais que o determinam no equilíbrio.....	50
Figura 14 - Classificação da superfície quanto à sua molhabilidade e da esquerda para direita: completamente molhada, parcialmente molhada e não-molhante ou hidrofóbica.....	50
Figura 15 - Histerese no ângulo de contato devido à rugosidade da superfície. Para um mesmo volume de gotícula, ângulos diferentes poderão ser encontrados. ⁷⁶	52
Figura 16 - Eixos componentes L, a* e b*, utilizados no método CIE L a* b*.....	55
Figura 17 - Exemplo de distância euclidiana entre dois objetos medidos através de duas variáveis, X e Y.....	57
Figura 18 - Defeitos que podem surgir durante a secagem. ⁴	59
Figura 19 - Ilustração e equação para o cálculo da rugosidade média.	60
Figura 20 - Ilustração do goniômetro construído no laboratório do Grupo Bernhard Gross. a) esquema ilustrativo b) equipamento em funcionamento.....	65
Figura 21 - a) Foto do perfilômetro Stylus Dektak 150. b) detalhe da ponta de varredura.....	67

Figura 22 - Fotografia de amostras das espécies utilizadas.	68
Figura 23 - Colorímetro da PocketSpec Technologies Inc. e tela do <i>software</i> utilizados nas medidas.	69
Figura 24 - Amostras de pó peneirado em 200 <i>mesh</i> para as espécies, posições anatômicas e tratamentos térmicos.	71
Figura 25 - Valores de ângulo de contato em função da temperatura para a <i>Araucaria angustifolia</i> e o <i>Pinus elliotti</i> . A barra de erro indica a variação percentual devido ao erro do equipamento, colocada apenas em uma curva para referência.	74
Figura 26 - Valores de ângulo de contato em função da temperatura para o <i>Eucalyptus citriodora</i> (cerne e alburno). A barra de erro indica a variação percentual devido ao erro do equipamento, colocada apenas em uma curva para referência.	75
Figura 27 - Valores de ângulo de contato em função da temperatura para a <i>Eucalyptus grandis</i> (cerne e alburno). A barra de erro indica a variação percentual devido ao erro do equipamento, colocada apenas em uma curva para referência.	75
Figura 28 - Sulfonação de amostras de <i>Eucalyptus citriodora</i> em ciclohexano e etanol (1v:1v) . Observa-se diferente coloração nos balões volumétricos. A cor mais avermelhada pertence ao cerne e a cor amarelo claro pertence ao alburno.	77
Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para amostras de madeira a) exibindo regiões de grande rugosidade devido ao arrebentamento das fibras e b) microfissuras que surgiram a partir de tratamentos térmicos em temperaturas maiores que 180 °C. A figura mostra uma dessas microfissuras ao lado de uma pontuação.	78
Figura 30 - Difratoograma de raios-X em amostras de <i>Eucalyptus citriodora</i> e <i>Araucaria angustifolia</i> . No gráfico superior foi reproduzido um esquema da cela unitária da celulose e os respectivos planos cristalográficos. E no gráfico inferior, foi mostrada uma ampliação dos últimos três picos da direita.	80
Figura 31 - Superposição dos difratogramas da amostra de Araucária, arabinose e d-celopentose. ...	82
Figura 32 – Comportamento do ângulo de contato durante o envelhecimento para amostras tratadas a 180 °C para espécies <i>Pinus elliotti</i> , <i>Araucaria angustifolia</i> , <i>Eucalyptus citriodora</i> e <i>Eucalyptus grandis</i> ao longo de 1 ano.	83
Figura 33 - Variação percentual da perda de massa pela temperatura das amostras: a) <i>Eucalyptus grandis</i> ; b) <i>Eucalyptus citriodora</i> ; c) <i>Pinus elliottii</i> ; d) <i>Araucaria angustifolia</i>	85
Figura 34 - Retratabilidade parcial nas direções longitudinal, tangencial e radial para o <i>Eucalyptus spp.</i>	87
Figura 35 - Retratabilidade parcial nas direções longitudinal, tangencial e radial para o <i>Pinus elliotti</i> e <i>Araucaria angustifolia</i>	88
Figura 36 – Retratabilidade volumétrica para a) o tratamento de secagem e b) o tratamento térmico a 180 °C em relação à madeira seca a 102 °C e c) os valores publicados na literatura. ¹⁰⁵	90

Figura 37 – Perfis de rugosidade traçados perpendicularmente e paralelamente a grã para amostras de Araucária.	91
Figura 38 - Representação dos exemplares para ilustração dos 14 grupos de cor formados.	94
Figura 39- Parâmetros L, a* e b* em função da temperatura para a <i>Araucaria angustifolia</i>	97
Figura 40 - Parâmetros L, a* e b* em função da temperatura para a <i>Pinus elliotti</i>	98
Figura 41 - Parâmetros L, a* e b* em função da temperatura para a <i>Eucalyptus citriodora</i>	100
Figura 42 - Parâmetros L, a* e b* em função da temperatura para a <i>Eucalyptus grandis</i>	101
Figura 43 - Dendrograma com diferentes níveis de agrupamento para as amostras e seus tratamentos. O número que precede a sigla indica a quantidade, numa escala de 1 a 10, de amostras daquela espécie e temperatura naquele agrupamento. O número que a segue indica a temperatura do tratamento térmico.	103
Figura 44 - Análise termogravimétrica para amostras de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus citriodora</i> e <i>Araucária angustifolia</i>	104
Figura 45 - Curvas de TG e DTG para as espécies utilizadas no trabalho.	105
Figura 46 - Ilustração didática para entendimento da presença de umidade nas amostras tratadas termicamente mesmo após envelhecimento. Em verde, moléculas de oxigênio e, em azul, os hidrogênios. (Ilustração: Marcela Freitas).	106
Figura 47 - Curva DSC para amostras de Araucária (“cerne” e “alburno”).	107
Figura 48 - Espectro de CP-MAS ¹³ C NMR para amostras de madeira tratada a temperatura ambiente e a 180 °C por 12h.	109
Figura 49 – Espectro de FTIR para amostras de <i>Eucalyptus citriodora</i> tratados a (--) 102 °C e (--)180 °C.	111
Figura 50 - Espectro de FTIR para amostras de <i>Araucaria angustifolia</i> tratados a (--) 102 °C e (--)180 °C.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quadro comparativo das principais constituintes da hemicelulose nas coníferas e folhosas.	31
Tabela 2 - Classe de temperaturas de tratamento para o sistema ThermoWood. ³⁰	37
Tabela 3 – Porcentagens de retração sobre as direções de crescimento e retração volumétrica.	59
Tabela 4 - Comparação dos ângulos de contato entre dois goniômetros	64
Tabela 5 – Valor do ângulo de contato para cada uma das espécies, medidos antes do tratamento térmico.	76
Tabela 6 – Medianas dos parâmetros L, a* e b* para os 14 grupos de cor principais.	93
Tabela 7 - Valores das medianas para todos os conjuntos de amostras utilizados no experimento. ...	95
Tabela 8 – Picos e respectivas origens dos grupos por meio da técnica FTIR-ATR.	113

SUMÁRIO

1.	APRESENTAÇÃO	15
2.	INTRODUÇÃO	15
3.	Revisão da Literatura	18
3.1.	A madeira.....	18
3.1.1.	Coníferas.....	20
3.1.2.	Folhosas	21
3.1.3.	Cerne e Alburno.....	24
3.1.4.	Componentes químicos da madeira.....	24
3.1.4.1.	Extrativos	24
3.1.4.2.	Celulose	25
3.1.4.3.	Lignina	28
3.1.4.4.	Hemicelulose	29
3.1.5.	Espécies utilizadas	31
3.1.5.1.	Pinheiro-do-Paraná (<i>Araucaria angustifolia</i>)	31
3.1.5.2.	Pinus (<i>Pinus elliotti</i>)	32
3.1.5.3.	Eucalipto (<i>Eucalyptus spp</i>)	33
3.2.	A retificação térmica.....	34
3.2.1.	ThermoWood®.....	35
3.2.2.	Plato® Wood.....	37
3.2.3.	Processos Retification®, Retiwood e Retitech.....	38
3.2.4.	Processo Le Bois Perdure.....	39
3.3.	Influência do calor	40
3.3.1.	A madeira.....	40
3.3.2.	Constituintes.....	42
3.3.2.1.	Hemicelulose	42
3.3.2.2.	Celulose	44

3.3.2.3. Lignina	45
3.3.2.4. Extrativos	47
3.3.3. Perda de massa	47
3.3.4. Retratibilidade	48
3.3.5. Cor	49
3.4. Técnicas utilizadas	49
3.4.1. Ângulo de contato	49
3.4.2. Método CIE L a* b* para determinação da cor	53
3.4.3. Ressonância magnética nuclear (RMN) – CP ¹³ C MAS	55
3.4.4. Análise de agrupamentos (<i>Cluster analysis</i>)	56
3.4.5. Retratibilidade	58
3.4.6. Rugosidade	60
3.4.7. Espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR)	60
3.4.8. Termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)	61
4. MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1. Tratamento térmico padrão	63
4.2. Ângulo de contato	64
4.2.1. Envelhecimento	66
4.3. Medidas de rugosidade	66
4.4. Retratibilidade	67
4.5. Perda de massa	67
4.6. Medidas de Cor	68
4.7. Tratamento Estatístico	69
4.8. Termogravimetria e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	70
4.9. CPMAS ¹³ C NMR	71
4.10. Difração de Raio-X	72
4.11. Espectroscopia de Infravermelho	72
5. RESULTADOS	73

5.1.	Ângulo de contato	73
5.1.1.	Envelhecimento	82
5.2.	Perda de massa	84
5.3.	Retratibilidade parcial.....	86
5.4.	Rugosidade das amostras	91
5.5.	Análises das cores.....	92
5.5.1.	Avaliação dos parâmetros L, a* e b*	96
5.5.1.1.	Coníferas	96
5.5.1.2.	Folhosas	99
5.5.1.	Análise multivariada: dendrograma	102
5.6.	Análise Termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	104
5.7.	NMR ¹³ C PMAS	109
5.8.	Espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada	111
6.	CONCLUSÕES	114
7.	REFERÊNCIAS	116

1. APRESENTAÇÃO

Esta tese foi dividida em sete capítulos. Os capítulos 1 e 2 destinam-se à apresentação, introdução e aos objetivos do trabalho. No Capítulo 3, foi feita uma revisão bibliográfica sobre madeiras, a retificação térmica e a influência do calor sobre aspectos macro e microscópicos das madeiras. Também neste capítulo serão abordadas as técnicas utilizadas na caracterização das amostras. No Capítulo 4 serão apresentados os materiais, os equipamentos e a metodologia empregada no decorrer do trabalho. No Capítulo 5, serão apresentados os resultados obtidos e a discussão. As conclusões finais e serão mostradas no Capítulo 6. No Capítulo 7, temos as referências bibliográficas que serviram como base de apoio para o desenvolvimento do trabalho.

2. INTRODUÇÃO

A madeira é, sem dúvida, um material de grande importância econômica para diversos países, incluindo o Brasil. Embora o setor florestal ainda represente uma fatia pequena do PIB brasileiro, a madeira é uma matéria-prima muito utilizada em diversos setores que facilitam a vida humana, tais como na construção civil, transporte, pontes, mobiliário, dentre outros. Além disso, estima-se que próximo a dois milhões de empregos sejam gerados direto e indiretamente por meio do mercado madeireiro¹. Apesar do seu uso modesto, o Brasil possui a segunda maior área florestal do mundo ficando apenas atrás da Rússia. O uso de recursos florestais, especialmente de madeira propriamente dita, está muito bem estabelecido. Um dos motivos fortes para isto é a inclusão da madeira em setores de longa-vida, tal como na construção civil. Soma-se a este, o fato de a madeira fazer parte do ciclo do carbono, sendo capaz de usar o dióxido de carbono na sua própria síntese, liberando o oxigênio como subproduto e, independentemente do seu destino final, se usada

como combustível ou quando decomposta naturalmente, ela devolverá os seus constituintes químicos para um novo ciclo.

Toda esta versatilidade exigiu, nos últimos anos, que houvesse certificações para o controle e o gerenciamento da exploração das florestas nativas e plantadas. Segundo a FAO (*Food and Agriculture Organisation of The United Nations*), havia no ano 2000 cerca de 90 milhões de hectares de florestas certificadas na Europa, onde o tema é tratado com maior responsabilidade. Em 2005, segundo dados da FAO, o mundo tinha 3900 milhões de hectares de florestas, distribuídos conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Distribuição da área florestal mundial.²

Vindo em encontro ao sentido de preservação das peças de madeira, a termorretificação tem sido amplamente usada, inclusive com procedimentos patenteados. Porém, a interferência do calor pode alterar em maior ou menor grau as estruturas internas constituintes da madeira e estes efeitos exigem amplos estudos.

Dentre as formas de tratamento térmico, pelos quais a madeira pode sofrer, podemos citar os processos de combustão para a liberação de energia térmica. Ou ainda, processos menos invasivos, tais como a secagem artificial e a termorretificação, quando se busca produtos mais resistentes ao ataque de microorganismos, ou escurecidos, ou com uma resistência física diferenciada, etc.

Neste trabalho, procurou-se submeter algumas espécies de madeiras comumente utilizadas no Brasil - *Araucária angustifolia*, *Pinus elliotti*, *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus*

citriodora - à termorretificação e fazer um comparativo entre os resultados obtidos. Deste conjunto, buscou-se extrair um panorama das propriedades obtidas para estas espécies de madeiras, utilizando-se técnicas específicas que permitissem elaborar uma comparação e apreciar como as diferentes espécies reagiram aos tratamentos térmicos. Atualmente, há um enorme interesse em estudos que tragam respostas a respeito de como o calor altera a coloração, as características de superfície e as propriedades dos constituintes químicos da madeira. Em posse destes dados, é possível avaliar se um conjunto de técnicas – dentre as que foram usadas – é capaz de distinguir uma espécie ou subgrupo (coníferas e folhosas, por exemplo) de espécies do conjunto de amostras de madeiras. No nosso caso, optamos por um tratamento térmico em temperaturas que variaram entre 100 a 200 °C.

3. Revisão da Literatura

Neste capítulo serão apresentados os aspectos gerais da constituição da madeira e as suas principais direções de corte. Também será feita uma breve diferenciação entre as coníferas e folhosas e os constituintes majoritários da madeira: hemicelulose, celulose, lignina e extrativos.

3.1. *A madeira*

As árvores povoam todo o território do planeta, de regiões com temperaturas amenas àsquelas com temperaturas tropicais. Dentro deste contexto, espera-se realmente que algumas diferenças anatômicas possam existir entre elas. As madeiras conhecidas como coníferas se desenvolvem em regiões de temperadas mais frias e possuem um xilema diferenciado, com a presença dos anéis de crescimento. Estas madeiras são constituídas principalmente por traqueídeos, acima de 90%, e com um lenho tardio, que pode ser distinguido do lenho juvenil por possuir células menores e com uma parede celular mais fina. Quando se desenvolvem em ambientes tropicais, a distinção entre o lenho juvenil e o lenho tardio torna-se extremamente difícil nas coníferas.

As folhosas, são constituídas por diferentes tipos de células: vasos, parênquima e fibras, sendo que estas últimas chegam a constituir até 70% do volume da madeira. Microscopicamente, uma amostra de madeira é constituída por vários tipos de células, que tem formato tubular e apresenta camadas distintas. O arranjo celular da madeira afeta as suas propriedades físicas e mecânicas e desempenha um papel de fundamental importância. Em linhas gerais, as amostras de coníferas e folhosas são bastante distintas em tamanho e formação de células.³

As coníferas e as folhosas são muito diferentes entre si em densidade, volume e entre os vários tipos de células que compõem as fibras da madeira. Outra grande diferença

está no comprimento das fibras, pois existe uma estreita relação entre a idade da madeira, o comprimento das fibras e o grupo ao qual pertence. Por exemplo, as fibras das coníferas são duas vezes mais longas do que as das folhosas. Outra característica que varia entre esses dois grupos é a distribuição dos constituintes químicos que compõem a madeira.

Por se tratar de um polímero natural enormemente complexo, muitos estudos são necessários para se entender as propriedades e características das madeiras. Na árvore, a madeira assume diversas funções tais como a sustentação, a condução e o armazenamento de seiva bruta. Para conhecer a sua estrutura, é fundamental o exame de três cortes realizados em três planos perpendiculares entre si: transversal (perpendicular ao eixo do caule); radial (corta perpendicularmente a medula) e tangencial (tangente aos anéis). A Figura 2 ilustra os cortes.

Figura 2 – Corte da madeira ilustrando sua estrutura e faces de secção reta.

Estas três direções e as suas particularidades são responsáveis pelo comportamento anisotrópico da madeira, interferem de forma acentuada nas suas características físicas, tais como higroscopicidade e resistência, e definem também as suas aplicações tecnológicas.

3.1.1. Coníferas

As coníferas são constituídas principalmente por longas e pontiagudas células, chamadas de traqueídeos, Figura 3. Estas células chegam a ter cinco mm de comprimento por 60 μm de diâmetro, constituindo até 95% das coníferas, e aparecem na posição vertical, paralelas ao eixo axial da árvore, conectando-se através de válvulas denominadas pontuações. A função das células é conferir resistência mecânica à árvore, ser um depósito de substâncias polimerizadas (no cerne) e conduzir a seiva bruta (no alburno) (a distinção entre o cerne e o alburno será apresentada adiante). Os raios medulares são conjuntos de células alongadas e achatadas e que são distribuídas de forma horizontal da casca à medula. Estes conjuntos de células constituem até 10% da madeira nas coníferas e tem como principal função a condução da seiva elaborada da periferia do lenho em direção à medula.

Figura 3 - Aspectos anatômicos das coníferas (superior) e folhosas (inferior).⁴

3.1.2. Folhosas

A estrutura vertical das folhosas é formada por células longas e estreitas, chamadas de fibras, e por células mais largas e curtas, chamadas de vasos. As fibras são células longas, com até 1,5 mm de comprimento, de pequeno diâmetro, e que são responsáveis pela rigidez e pelo suporte mecânico da árvore, Figura 3.

Os vasos são formados por células alongadas com até 1 mm de comprimento por 300 μm de diâmetro, porém, estas dimensões variam do lenho inicial para o lenho tardio. Quando esta distinção é abrupta, tem-se a definição exata dos anéis, que podem constituir até 50% da madeira das folhosas e são responsáveis pelo transporte ascendente da seiva bruta (no alburno) e pelo depósito de substâncias polimerizadas (no cerne).

A Figura 4 ilustra a diferenciação das células maiores a partir das células radiais e fusiformes iniciais em coníferas e folhosas.

Figura 4 - Diferenciação das células maiores a partir das células radiais e fusiformes iniciais em coníferas e folhosas.⁶

3.1.3. Cerne e Alburno

Um corte transversal da madeira pode revelar um núcleo de cor mais escura, circundado por uma região mais clara e periférica. Esta região mais escura e central é chamada de *cerne* da árvore e o anel vicinal e mais claro, *alburno*.

O alburno é formado por células vivas responsáveis pela condução da água e de nutrientes minerais; é formado por células vivas de parênquima, cuja função fisiológica é armazenar açúcares e gorduras. Ao longo do tempo, o alburno perde as suas funções, transformando-se em parte do cerne.⁷ Geralmente, esta parte da madeira é a mais suscetível ao ataque de microorganismos (especialmente fungos) e de insetos.

O cerne é formado por xilema com baixa atividade. Com o passar dos anos, as células do parênquima têm as suas atividades reduzidas e os traqueídeos e fibras são obstruídos por polifenóis e flavonóides, tiloses e gomas. Dada a concentração elevada de extrativos, o cerne torna a madeira mais resistente ao ataque de insetos e de microorganismos.

3.1.4. Componentes químicos da madeira

3.1.4.1. Extrativos

Os extrativos são os constituintes menos expressivos da madeira; em regiões de climas temperados o valor da sua presença nas madeiras é entre 0,5 a 10%. Contudo, em algumas regiões tropicais, pode estar presente nas madeiras em um valor superior a 20%, porém, a determinação exata de sua quantidade em massa é complicada devido aos

fenômenos de entrecruzamento molecular que ocorrem com os demais constituintes da madeira durante determinados tratamentos quando se faz uso de solventes. Neste caso, os principais mecanismos de extração ocorrem por meio do uso de solventes orgânicos, água ou por destilação em vapor. Em outros tipos de tratamento, tal como térmico, a sua migração para o exterior da madeira pode ser de interesse.⁶

É sabido que os constituintes majoritários da parede celular de madeira apresentam pouca variação entre as espécies. No entanto, mesmo sendo minoria na constituição, os extrativos são usados para se caracterizar cada espécie quimicamente. Algumas vezes, os extrativos podem ser encontrados apenas em tecidos específicos de certas espécies de madeiras. Outras vezes, como acontecem com compostos fenólicos de alguns extrativos, são encontrados apenas no cerne de determinadas espécies. Essas identidades permitiram que se criasse o banco quimiotaxonômico das plantas, que contem a composição química de 36 espécies encontradas na floresta Amazônica brasileira e que foi publicado recentemente. No estudo, foi feita a classificação quantitativa das madeiras por constituintes a partir de resultados obtidos com uma técnica de caracterização cromatográfica (*high performance liquid chromatography*, HPLC).⁸ O banco de dados está disponível na internet para acesso público.⁹

Os extrativos são responsáveis diretos pelo odor, coloração e também pela durabilidade da madeira. Além disto, eles influenciam nos processos de secagem, adesão, higroscopicidade, propriedades térmicas e acústicas das madeiras.

3.1.4.2. Celulose

A celulose é o constituinte mais abundante na madeira; o seu grau de polimerização é elevado, chegando a valores próximos a 10^4 . Por isso, uma única molécula de celulose pode apresentar tamanho próximo a um micrometro de comprimento.¹⁰

Várias cadeias de celulose se unem por via pontes de hidrogênio para formar as microfibrilas, cujo diâmetro da seção reta pode variar entre 2 a 20 nm, e que podem se associar com várias outras macromoléculas por meio de seus agrupamentos -OH. O fato de se ligarem entre si para formarem as microfibrilas, dá à celulose uma estrutura ordenada, cristalina e que é responsável pela atribuição de estabilidade térmica e baixa reatividade da madeira.¹⁰ Quando a formação da microfibrila é iniciada, há uma menor possibilidade de interferências da vizinhança e isto origina um núcleo mais cristalino. À medida que a microfibrila fica maior, recebendo mais e mais cadeias de celulose, ela começa a sofrer interferências de defeitos localizados, contribuindo para a formação da região amorfa da celulose. Além disso, cabe à sua região mais externa o trabalho de formar novas interações com o meio, permitindo assim as interações químicas e físicas entre a celulose, lignina e hemicelulose. Além disso, objetivos industriais (como a preparação do papel ou confecção de colas) e tecnológicos (interação com filmes sintéticos) podem ser alcançados utilizando-se da interação entre soluções de tratamento e essa região mais externa das microfibrilas.¹¹ Na Figura 5b pode ser observado o esquema ilustrativo da parede celular sendo formada pelos principais polissacarídeos e o esquema dos níveis de organização da celulose na composição da parede celular de uma planta.

a)

b)

Figura 5 - a) Esquema ilustrativo da parede celular, formada pelos principais polissacarídeos e b) níveis estruturais de organização da celulose na parede celular da planta¹¹

3.1.4.3. Lignina

A lignina é um composto amorfo e com uma alta concentração de estruturas fenólicas com as variadas massas moleculares. Uma estrutura hipotética para a lignina é apresentada na Figura 6.

Figura 6 - Estrutura hipotética da lignina.¹²

A estrutura aleatória da lignina é definida pelo mecanismo da reação química que ocorre durante a biossíntese da lignina. Como a lignificação envolve a difusão de monômeros de fenilpropano para o interior da parede celular e a reação acontece segundo

um mecanismo de radical livre, em três dimensões e a revelia, a sua estrutura é complexa, mostrando que não existe uma estrutura padrão para a lignina.

A forma robusta da lignina confere o poder de dar rigidez à madeira, bem como de promover a ligação entre as macromoléculas circunvizinhas. Quando é aquecida em temperaturas maiores do que 140 °C e se sujeita a efeitos de umidade, a lignina passa pelo processo de plastificação, fazendo com que as moléculas de água entrem em sua estrutura, abrindo-a. A distinção entre as coníferas e as folhosas pode ser conseguida pela identificação do composto siringila e guaiacila presentes na lignina, pois as coníferas possuem concentrações de guaiacila muito superiores às folhosas. Na Figura 7 são apresentados os principais grupos constituintes da lignina.

Figura 7 - Principais grupos encontrados na estrutura da lignina.

3.1.4.4. Hemicelulose

A hemicelulose é outro constituinte principal da madeira que se diferencia da celulose principalmente por apresentar um grau de polimerização bem menor (em torno de 200 a 300) e por ter ramificações pequenas, formadas por unidades de açúcar, ligadas à sua

cadeia principal. Por conta da presença de agrupamentos hidroxilas conectados à sua cadeia principal e expostos devido à sua condição amorfa, a hemicelulose torna-se mais suscetível às reações químicas de degradação e é menos tolerante à ação do calor.

Os grupamentos -OH e as ramificações de açúcar da hemicelulose fazem com que ela desempenhe um papel importante de ligação e de estabilização entre as microfibrilas, que são altamente polares e unidas via ligações de hidrogênio, e a lignina, que é muito menos polar, mas quimicamente ligada por ligações covalentes. Este é um dos seus papéis mais fundamentais devido à sua natureza viscoelástica, garantindo assim rigidez física à estrutura, mas deixando-a também bastante vulnerável aos ataques de radicais livres.^{13,14}

A Figura 8 ilustra a estrutura molecular de uma hemicelulose (o-acetil galactoglucomanana).

Figura 8 - Estrutura molecular do o-acetil galactoglucomanana (tipo de hemicelulose).⁶

Nas folhosas, a proporção de hemicelulose é geralmente maior do que aquela encontrada nas coníferas. A Tabela 1 resume os principais tipos de hemicelulose encontradas nas coníferas e folhosas.¹⁵

Tabela 1 - Quadro comparativo das principais constituintes da hemicelulose nas coníferas e folhosas.

	Dicotiledôneas	Coníferas
Metilglucoronoxilano	80-90	5-15
Arabinometilglucoronoxilano	0,1-1	15-30
Glucomanama	1-5	1-5
Galactomanama	0,1-1	60-70
Arabinogalactama	0,1-1	1-15
Outros galactanas	0,1-1	0,1-1
Pectina	1-5	1-5

3.1.5. Espécies utilizadas

Neste trabalho foram usadas as espécies:

- Pinheiro-do-Paraná (*Araucaria angustifolia*) e o *Pinus elliotti*, gimnospermas, pertencentes à classe das coníferas. Na literatura internacional são conhecidas como *softwoods*.
- Eucalyptus, das espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus citriodora*, pertencentes às angiospermas (folhosas). Na literatura internacional são conhecidas como *hardwoods*.

3.1.5.1. Pinheiro-do-Paraná (*Araucaria angustifolia*)

O Pinheiro-do-Paraná é uma árvore nativa brasileira, muito comum nos estados do sul do Brasil e que possui um tronco cilíndrico e reto, atingindo até 50 m de altura quando adulta¹⁶. Caracteriza-se por quase não ser possível se distinguir o seu cerne do alburno, por

apresentar uma cor amarelo claro¹⁷ e por ser bastante maleável, o que favorece a sua boa trabalhabilidade. Por este motivo, é muito comum o seu uso na obtenção da celulose, na fabricação de tábuas e de compensados e na construção de móveis e de instrumentos musicais. Para uso na indústria moveleira e de instrumentos musicais, esta madeira recebe tratamentos químicos para resistir aos ataques de fungos e insetos^{18,19}, bem como de secagem artificial para evitar a ocorrência de deformações²⁰. O Pinheiro-do-Paraná é uma das espécies ameaçadas de extinção no país, por isso, os exemplares usados na indústria devem ser provenientes de reflorestamentos certificados pelo IBAMA.

3.1.5.2. Pinus (*Pinus elliotti*)

O *Pinus elliottii* é originário da América do Norte. No Brasil, o seu plantio teve um grande aumento a partir dos anos 60, principalmente nas regiões Sudeste e Sul. Devido à rusticidade e tolerância desta espécie a diversos tipos de solo e clima²¹, e também devido à grande extensão territorial do nosso país, o Brasil figura hoje com uma das maiores áreas de reflorestamento do mundo em coníferas.²² O *Pinus* brasileiro é uma madeira maciça originária de florestas plantadas e que desponta como uma das mais econômicas alternativas para o abastecimento do mercado nacional. O seu processo de silvicultura e de manejo são hoje temas de interesse para diferentes enfoques de pesquisa, quando se visa principalmente consolidar técnicas e procedimentos que garantam o “desenvolvimento sustentável” para a cadeia produtora da madeira²³.

A madeira do *Pinus* é de grande interesse comercial, pois ela apresenta um crescimento relativamente rápido, é leve e pode ser facilmente trabalhada para a obtenção de móveis, vigas, suportes, aglomerados, celulose, resinas e ainda ser usada como ornamento em jardins e em projetos de paisagismo. Geralmente, o *Pinus* atinge de 25 a 30 m de altura quando adulto²⁴ e o seu rápido crescimento não permite a distinção entre cerne e alborno.²⁵

3.1.5.3. Eucalipto (*Eucalyptus spp*)

A madeira do Eucalipto apresenta cerne e alburno distintos; enquanto o alburno é estreito e de coloração clara, o cerne pode variar desde um tom de marrom claro até mais avermelhado, com pouco brilho e com anéis de crescimento distintos. O Eucalipto quando adulto pode atingir uma altura de 25 a 55 m²⁶; como é uma madeira de crescimento rápido, é muito visada para uso pela indústria, principalmente por ser de fácil manejo. Devido ao grande número de espécies, tem fácil adaptação a diferentes condições de clima e de solo, uma facilidade de propagação, tanto por meio de sementes, quanto por via vegetativa, o que amplia o seu uso para os mais diversos fins com alta aceitação no mercado. Porém, apesar das suas favoráveis características, tem o seu uso limitado em algumas situações por apresentar efeitos de alta retratibilidade/inchamento e a presença de rachaduras sob certas condições.

A madeira do *Eucalyptus* tem sido utilizada para o abastecimento da maior parte das indústrias de base florestal no Brasil. Segundo a Associação Brasileira de Celulose e Papel²⁷, foram consumidas oficialmente pelos setores de celulose e papel em 2004 cerca de 34.113.000 m³ de madeiras provenientes de reflorestamento com *Eucalyptus*, com 2.475.000 m³ pelo setor de geração de energia e 340.000 m³ pelo setor de serraria.

O *Eucalyptus grandis* é indicado para os seguintes usos: obtenção de celulose, lenha e carvão, serraria, móveis, laminação e caixotaria. Já o *Eucalyptus citriodora* para: lenha e carvão, serraria, móveis, construções, dormentes, postes, estacas e mourões, óleos essenciais e taninos.

3.2. A retificação térmica

Dois trabalhos publicados por Stam et al.^{28,29} são os registros mais antigos da literatura sobre a produção de madeira retificadas, são de 1941 e de 1946. Um deles, publicado em 1946 é o mais antigo a relatar o emprego do tratamento térmico em amostras de madeira. Anos mais tarde, amostras de madeira foram submetidas ao aquecimento ao mesmo tempo em que estavam sob alta pressão. Os autores partiram de um pressuposto que o aquecimento seria fundamental para que a lignina pudesse fundir, clivar ou se rearranjar de tal forma a minimizar efeitos indesejáveis do estresse causado pela pressão no interior da madeira. O calor foi mantido até que se alcançasse a pressão máxima desejada, então, a amostra foi resfriada, sendo mantida a pressão máxima. A madeira puramente prensada já vinha sendo utilizada comercialmente desde os anos 1925, quando o seu uso passou a aumentar principalmente quando na forma de lâminas prensadas, que mais tarde dariam origem a produtos comerciais, tais como hélices de avião, engrenagens de caminhão, tacos de golf, etc., e fabricadas pelas empresas inglesas Jablo e Jicwood e a alemã Lignostona.

Em relação às madeiras termorretificadas, elas tiveram o uso mais difundido com base em um argumento antigo de que os nossos ancestrais já usavam a madeira “torrada ou queimada” em fogueiras para garantir uma melhor durabilidade dos mourões utilizados nas cercas. Mais tarde, quando veio a se descobrir que a sua estabilidade dimensional não seria afetada pelo aquecimento, a madeira termorretificada passou a ser mais utilizada como isolante térmico, mantendo a sua condutividade térmica e acústica inalteradas independentemente da umidade do ambiente. Todos os métodos convencionais de desdobramento das madeiras não tratadas continuam igualmente aplicáveis às madeiras termorretificadas, que podem ser comercializadas e manipuladas logo após término do tratamento térmico. No caso de haver a necessidade de ser estocada, a madeira retificada ainda apresenta uma maior resistência ao ataque natural de microorganismos devido à redução da sua hidrofiliabilidade.

Algumas diferentes metodologias de termorretificação desenvolvidas com fins industriais, e que, portanto, foram patenteadas, são descritas a seguir:

3.2.1. ThermoWood®

O ThermoWood® é uma marca registrada pela Finished ThermoWood Association e que foi desenvolvida segundo a tecnologia da finlandesa VTT. Para esta metodologia, a amostra é aquecida em temperaturas superiores a 180 °C sob uma atmosfera com vapor de água controlado para garantir proteção e facilitar alguns processos químicos, segundo a própria fabricante.³⁰

Ainda segundo a fabricante, o tratamento térmico da madeira por meio desta metodologia promove uma maior estabilidade química da madeira em condições de alteração na umidade circunvizinha, além de melhorar as suas propriedades de isolamento térmico. Aquecida em temperaturas ainda maiores, a madeira apresentaria uma resistência maior à degradação, mas haveria uma queda na sua resistência física.

As etapas do processo ThermoWood® podem ser separadas e discutidas:

- Primeira fase: Aquecimento e secagem.

Nesta fase a temperatura do forno é aumentada rapidamente até 100 °C Sendo a umidade do ambiente mantida controlada para se proteger a madeira. Alcançada a temperatura de 100 °C, inicia-se uma nova rampa de aquecimento levando à temperatura final de 130 °C; neste período de tempo, a madeira terá secado e a sua umidade estará próxima a zero.

- Segunda fase: tratamento térmico.

Uma vez seca, a madeira é submetida a um patamar de temperaturas entre 185 °C e 215 °C para o tratamento térmico. A temperatura desejada é então mantida por 2 a 3 h dependendo da aplicação desejada.

- Terceira fase: Resfriamento.

Nesse estágio, a madeira é resfriada em temperatura ambiente. A partir de 80 °C a 90 °C, um sistema de injeção de vapor auxilia na umidificação do ambiente para devolver umidade à madeira. A umidade final da madeira para este sistema fica em torno de 4 a 7%. A Figura 9 ilustra as fases do tratamento térmico.

Figura 9 - Fases do processo *ThermoWood* de tratamento térmico.³⁰

Para esse processo, são feitos dois tipos de tratamentos, chamados de Thermo-S e Thermo-D. No primeiro, a madeira é tratada em patamares de temperatura ligeiramente menores, produzindo uma madeira de cor marrom clara, muito utilizada em ambientes interiores ou em outra situação onde a madeira não fica exposta ao contato diretamente com a água por longos períodos. No sistema Thermo-D, a madeira é tratada em patamares maiores de temperaturas, comparado ao sistema Thermo-S. O resultado é uma madeira dimensionalmente mais estável, mais resistente ao ataque de microorganismos e com uma cor marrom bastante escura.

Os tratamentos térmicos descritos anteriormente quando usados nas coníferas tem como destino as aplicações de revestimentos, acabamentos no interior ou exterior de construções nas quais chegam a apresentar, segundo o fabricante, um tempo de vida de até 30 anos.

Os patamares de temperatura usados para coníferas e folhosas em cada um dos sistemas descritos anteriormente são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Classe de temperaturas de tratamento para o sistema ThermoWood.³⁰

Classe	Madeiras moles	Madeiras duras
Thermo-S	190±3 °C	185±3 °C
Thermo-D	212±3 °C	200±3 °C

Para este processo (ThermoWood), o custo de produção por m³ de madeira gira em torno de 100 a 150 €. 30

3.2.2. Plato®Wood

O sistema Plato®Wood foi derivado de uma tecnologia inicialmente proposta pela Royal Dutch Shell e envolve quatro etapas:

- Hidrotermólise: a madeira, com umidade variando de 14 a 20%, é aquecida em temperaturas mais brandas, entre 150 °C a 180 °C, em atmosfera úmida e alta pressão (aproximadamente sete atm). Esta primeira etapa auxilia na degradação da hemicelulose, gerando ácidos orgânicos, que são ácidos utilizados na própria degradação da lignina. Como a celulose é mais resistente à ação dos tais ácidos, ela se torna a única a não ser afetada nessa etapa do tratamento, garantindo que a resistência da madeira seja preservada.
- Secagem: a madeira é recolocada em sua condição seca a partir de métodos convencionais e em uma atmosfera com umidade entre oito e 10%. Este processo demora de uma a três semanas.
- Etapa de cura: a madeira passa por um novo processo de aquecimento e que pode variar de temperatura entre 150 °C a 190 °C. Neste caso, o aquecimento é feito em atmosfera seca e por um período que pode demorar de 12 a 16h.

- Etapa de condicionamento: nesta etapa, a umidade da madeira é elevada a um nível desejado, geralmente entre 4 a 6%, e pode levar um tempo de até três dias.

Para este processo (Plato®Wood), o custo de produção por m³ de madeira gira em torno de 170 €.

Na Figura 10 temos as etapas detalhadas do método Plato®Wood.

Figura 10 - Esquema do processo de produção da madeira retificada pelo método *PlatoWood*

3.2.3. Processos Retification®, Retiwood e Retitech

O processo de retificação térmica denominado Retification®³¹ é francês e foi desenvolvido e patenteado pela Saint Etienne “Ecole des Mines” em 1997. Este processo foi mais tarde industrializado pela New Option Wood (Now) SA.

Neste processo, a madeira é secada inicialmente até a condição de 12% de umidade em temperaturas que podem variar de 160 °C a 180 °C. Então, ela é submetida ao

aquecimento em atmosfera inerte (no caso, nitrogênio quase puro, com uma concentração de oxigênio inferior a 2%). Não tivemos acesso, no entanto, ao tempo em que a madeira fica mantida na temperatura do tratamento. Após o tratamento, a madeira é resfriada lentamente com vapor de água até atingir a temperatura ambiente e todo o processo acontece dentro do próprio forno. O fabricante diz também que há um controle rigoroso da concentração de oxigênio no forno durante o aquecimento, mas não dá detalhes de sua concentração. Ademais, o método também não envolve qualquer tratamento químico adicional e a empresa utiliza madeiras cuidadosamente selecionadas segundo proximidade, acessibilidade e potencialidade técnica da espécie.

Para este processo (Retification®), o custo de produção por m³ de madeira gira em torno de 150 €.31

3.2.4. Processo Le Bois Perdure

O processo de tratamento térmico de madeiras conhecido como Le Bois Perdure³² é um procedimento de menor expressão e difusão. Pertencente à PCI Technologies Inc. e foi desenvolvido em parceria com a Universidade de Quebec, Canadá.

Novamente, o processo não envolve a adição de nenhum componente químico à madeira. A madeira é inicialmente seca e é aquecida a seguir em patamares de temperatura que variam de 200 °C a 230 °C em uma atmosfera controlada e com a adição de vapor. Nenhum detalhe adicional é fornecido pela empresa sobre as etapas do processo.

Para este processo, o custo de produção por m³ de madeira gira em torno de 100 €.32

3.3. *Influência do calor*

3.3.1. A madeira

Toda madeira, quando aquecida, passa por transformações físicas e químicas; a magnitude destas mudanças depende dos procedimentos adotados durante os experimentos. O primeiro constituinte da madeira a sofrer influências do calor são as hemiceluloses³³. Os demais componentes majoritários, lignina e celulose, são mais resistentes à ação da temperatura. Porém, é uma tarefa bastante complicada detectar as alterações da madeira com o calor quando se considera o volume da madeira e os entrecruzamentos moleculares que podem acontecer. Com o aquecimento, podem ocorrer reações secundárias durante processos de degradação; com isto, produtos secundários, voláteis ou não podem ser produzidos, dificultando consideravelmente o acompanhamento do processo de aquecimento de amostras de madeiras por técnicas termogravimétricas, por exemplo. A existência de processos endo- e exotérmicos competindo entre si podem mascarar os resultados e reduzir a possibilidade de caracterização de espécies de madeiras após a variação da temperatura.

Para entender as mudanças nas propriedades das madeiras durante tratamento térmico, muitos pesquisadores têm se dedicado a preparar experimentos nos quais os constituintes da madeira são considerados separadamente. As técnicas de análise térmica apontaram que os métodos de preparação da amostra influenciam diretamente nos resultados de caracterização de amostras de madeiras tratadas termicamente. Dentre os fatores mais críticos para esta forte dependência destacam-se as variações nas taxas de aquecimento das amostras e as atmosferas utilizadas (se inertes ou não).

Sabe-se que em temperatura menores do que 150 °C ocorrem a volatilização de extrativos e a perda de água livre das amostras de madeiras em geral. Acima desta temperatura, inicia-se a quebra de ligações químicas de produtos menos instáveis, levando à formação de ácido acético, ácido fórmico, metanol, CO e CO₂.³⁴ É nesta situação que ocorre

também a desidratação da madeira pela perda de água de constituição, detectada pelo decréscimo na concentração de grupamentos –OH presentes na madeira.

Espectros de FTIR mostraram que o aquecimento da madeira em atmosferas ricas em oxigênio produz um decréscimo, seguido por um acréscimo na quantidade de grupamentos carbonilas para longos tempos de exposição à temperatura. Os autores sugeriram que a redução seja causada pela perda de grupos ligados a funções ésteres e ácidos carboxílicos. A seguir, esses grupos desprendidos reagiriam, formando novas moléculas através de uma carboxilação oxidativa. A temperatura e a presença de extrativos na madeira também são fatores fortes, determinantes para a variação das concentrações de grupos -OH.³⁵

Na literatura^{36,37}, são encontradas também discussões sobre a influência da quantidade de água o processo de degradação da madeira. Mitchell³⁶ observou que o tratamento térmico das amostras em atmosferas úmidas favorecia a formação de ácidos orgânicos os quais eram responsáveis por acelerar a degradação da hidrólise da hemicelulose e da celulose amorfa. Além disso, as reações de hidrólise são mais lentas em baixas temperaturas. Por esse motivo, o tratamento térmico das amostras dever ser feito preferencialmente em temperaturas superiores a 150 °C, mas limitada a 230 °C aproximadamente. Nesta faixa, é possível produzir uma madeira termorretificada com qualidades desejadas, tais como a estabilidade dimensional, decréscimo da higroscopicidade e aumento da resistência biológica.

3.3.2. Constituintes

A seguir, far-se-á um breve descritivo dos efeitos do calor sobre componentes básicos e majoritários que constituem a madeira.

3.3.2.1. Hemicelulose

As temperaturas elevadas e o tempo de exposição da amostra ao calor são os principais fatores de degradação da hemicelulose na madeira termorretificada.³⁸ Quando o tratamento térmico é realizado em ambientes herméticos, a degradação da hemicelulose acontece ainda mais rapidamente, sendo catalisada pelos ácidos orgânicos (como o ácido acético) que são formados como subprodutos do aquecimento inicial³⁹. Advindas da sua degradação, duas observações se sobressaem: há a produção de furfural (furan-2-carboxialdeído) e o aumento da taxa relativa de material cristalino da madeira. Ambas as situações têm uma grande importância porque contribuem para o aumento da hidrofobicidade da madeira. O aumento relativo da parte cristalina na madeira estaria associado à reorganização estrutural da celulose amorfa paralelamente à sua parcial degradação.⁴⁰ Além do furfural, outros oligossacarídeos surgem da degradação da hemicelulose. A desidratação desses compostos leva à formação de pentoses e hexoses, precursoras de subprodutos como furano, γ -valerolactonas, ácidos levulínico e piromúxico entre outros.¹⁰ A Figura 11 ilustra o mecanismo proposto pelos autores.

Figura 11 - Mecanismos da degradação térmica da hemicelulose⁴⁰

Estudos de degradação térmica, tais como análise termogravimétrica ou calorimetria de varredura diferencial, mostraram a existência de um pico largo em baixas temperaturas (entre 50 a 150 °C aproximadamente). Trata-se de processos endotérmicos vinculados à evaporação de água livre presente nas células da madeira ou à evaporação de compostos voláteis de baixo peso molecular. Os picos exotérmicos que surgem em altas temperaturas de tratamento (superiores a 230 °C) são devidos à degradação da celulose e lignina.

Beall^{41,42} mostrou que atmosferas de oxigênio aumentavam a taxa de degradação desses compostos quando comparado ao mesmo experimento realizado sob condição de atmosfera inerte. Também concluiu que a maior perda de massa ocorria após o tratamento

térmico em 200 °C e que o processo era mais agressivo para as folhosas do que para as coníferas nesta condição. O mesmo trabalho concluiu que a degradação da hemicelulose poderia ser minimizada por meio de um tratamento de desacetilação. Sumariamente, o processo reduziria a porcentagem de radicais acetis evitando a formação dos ácidos orgânicos responsáveis por acelerar a degradação da madeira. Este procedimento foi comprovado pela técnica de ^{13}C CP-MAS NMR⁴³ e por FTIR⁴⁴ em madeira de Pinus.

Concluindo, em geral as coníferas toleram melhor o calor do que as folhosas e isto se deve à maior concentração de pentoses na hemicelulose das folhosas e por serem as hexoses (presentes na hemicelulose das coníferas) as mais tolerantes ao calor.^{47,45}

3.3.2.2. Celulose

A celulose pode coexistir em duas formas distintas quanto à sua organização estrutural: amorfa ou cristalina. A primeira delas se parece muito com a hemicelulose carregada por pentoses, assumindo uma maior sensibilidade ao calor. A celulose cristalina é mais robusta, sendo muito mais resistente ao calor. Na literatura, encontramos que esse tipo de celulose sente os efeitos do calor quando a temperatura alcança valores superiores a 300 °C⁴⁶ e que a umidade pode contribuir para a redução da degradação total. A combinação calor + água seria suficiente para permitir que a região amorfa se convertesse para a forma cristalina, tornando-se a mais resistente.⁴⁷ Este é um dos motivos pelos quais se torna difícil a estimativa do conteúdo de hemicelulose presente em uma amostra de madeira. Não se sabe até que ponto o experimento está acompanhando apenas a perda de massa devido à hemicelulose ou se as alterações de massa estão vinculadas às transformações da celulose de um tipo em outro.

O aquecimento da celulose, em altas temperaturas e atmosfera com ar, conduz à produção de grupos carbonílicos e hidroxilas devido à presença do oxigênio. A produção de

monóxido e dióxido de carbono leva ao amarelamento (e escurecimento) da madeira à medida que o tratamento térmico é feito em temperaturas maiores.

A degradação da celulose produz compostos menores, tais como furanos e os seus derivados, mas o principal produto seria o levoglucosama, principalmente para tratamentos superiores a 300 °C.⁴⁷

Figura 12 - Esquema da decomposição térmica da celulose.⁴⁷

3.3.2.3. Lignina

A lignina é um dos compostos mais estáveis da madeira⁴⁸, devido principalmente ao tamanho e arranjo da sua estrutura, formando uma rede grande que é capaz de minimizar os efeitos provocados pelo calor. Contudo, a literatura reporta que ela é bastante sensível à

taxa de aquecimento utilizada no experimento. Medidas termogravimétricas realizadas sobre lignina pura e seca levou à observação de picos endotérmicos em temperaturas baixas. Como não havia água nas amostras analisadas, tais picos foram associados ao rearranjo molecular da lignina devido ao seu amolecimento. A degradação vigorosa foi observada para temperaturas acima de 280 °C.⁴⁹

Sarni et al.⁵⁰ e Sudo et al.⁵¹, no entanto, observaram que – mesmo que a lignina não se degrade para algumas espécies - muitas modificações estruturais podem acontecer também em baixas temperaturas. Estes trabalhos mostraram que compostos tais como siringila e guaiacila são identificados em uma maior ou menor quantidade em função do tratamento térmico adotado. Foi possível aumentar a quantidade de lignina extraída de amostras de madeira por tratamento térmico em temperaturas cada vez maiores. Mas acima de 230 °C, os autores observaram que o conteúdo de lignina extraído era menor o que é um indicativo que cadeias menores de lignina se religaram remontando redes maiores. O estudo confirmou, ainda, a presença de ligninas de cadeias menores no extrato retirado antes do tratamento em 230 °C. Outros estudos confirmaram a presença das cadeias menores durante tratamentos térmicos em temperaturas similares por meio de experimentos de ressonância magnética^{43,52} e absorção na faixa do ultravioleta⁵³. Estudos complementares sobre a presença de siringila, guaiacila e p-hidroxifenil extraídos de *Pinnus radiata* e *Eucalyptus goniocalix* apontaram resultados semelhantes.⁵⁴

Em tempo, o tipo de lignina extraído de uma amostra de madeira tem sido utilizado para distingui-la entre uma conífera e uma folhosa. Estas últimas possuem um tom mais avermelhado do que as primeiras, resultante das interações entre o 3-metoxi-o-quinona presente nos grupos siringila com a luz branca. As coníferas possuem uma coloração empalidecida. Este procedimento de identificação foi publicado e foi mais tarde normatizado na literatura.⁵⁵

3.3.2.4. Extrativos

A literatura descreve alguns estudos sobre o comportamento dos extrativos quando submetidos ao tratamento térmico e que, não raro, são observados na superfície das madeiras após o tratamento, como uma resina ou goma superficial.

Observou-se que muitos desses extrativos, especialmente as ceras e gorduras de baixa massa molecular, migraram para a superfície quando as amostras foram submetidas à tratamentos térmicos entre 100 a 160 °C e evaporavam completamente quando submetidos ao tratamento em 180 °C. Para tratamentos térmicos acima de 200 °C, nenhuma resina foi detectada nem na superfície da madeira e nem no seu interior.⁵⁶

Manninen et al.,⁵⁷ observou a presença de pouca quantidade de compostos voláteis na atmosfera de uma câmara onde eram tratadas amostras de pinheiro escocês em 230 °C. Contrariamente, no ThermoWood Handbook⁵⁸ os autores descreveram a detecção de um maior índice de contaminação atmosférica por ácido acético originado da madeira termorretificada do que na madeira não tratada.

3.3.3. Perda de massa

Os tratamentos térmicos reduzem a massa da madeira, pois volatilizam os componentes constituintes da madeira. Quando os tratamentos térmicos não superam a marca aproximada dos 100 °C, esta perda é menor devido à evaporação de água ou de compostos de baixa massa molecular, que se volatilizam mesmo sob mais baixas temperaturas. Em maiores temperaturas, inicia-se a degradação e o cisalhamento dos constituintes da madeira, produzindo assim compostos de maior massa molecular, o que aumenta a perda de massa. Essa perda é geralmente mais intensa quando a madeira é tratada em temperaturas superiores a 180 °C e em atmosferas fechadas e ricas em

oxigênio.⁵⁹ Tal combinação produz ácidos orgânicos que aceleram a degradação dos constituintes da madeira. Além disso, o tempo no qual as amostras ficam expostas ao tratamento térmico e uma alta umidade da atmosfera, onde se realiza o experimento, também contribuem para o aumento da perda de massa.⁶⁰

Em geral, as coníferas são mais resistentes ao calor⁵⁹, conforme já comentado no tópico sobre a degradação da hemicelulose.

3.3.4. Retratabilidade

A retratabilidade é um dos reflexos macroscópicos mais evidentes de perda de massa de amostras de madeiras. A perda de material, seja de água, seja de compostos orgânicos voláteis, produz pequenas regiões de estresse no interior da madeira. Estas tensões provocam efeitos de torção em grandes regiões da madeira e que se manifestam na forma de empenamentos e contrações.

Estudos na literatura mostraram que a perda de água é um dos grandes efeitos do tratamento térmico de amostras de madeiras e que promovem variações distintas na retratabilidade em função da espécie e da umidade da madeira.⁶¹

As contrações ou expansões das amostras de madeira produzem variações de volume e que estão relacionadas à perda de massa durante os tratamentos térmicos. A relação entre o volume final e a perda de massa geralmente mostra um decréscimo na densidade da madeira com o tratamento térmico.

3.3.5. Cor

A cor da superfície da madeira é influenciada diretamente pelos parâmetros do tratamento térmico, com destaque para a temperatura do patamar de aquecimento, taxa de aquecimento e atmosfera de tratamento (se inerte ou não). O escurecimento é mais intenso quando as amostras são tratadas em atmosferas contendo oxigênio⁶² e vários estudos usando espectroscopia de infravermelho^{63,64,65,66} e técnicas de medida fotoacústicas⁶⁷ têm sido feitos para detectar a causa precisa do amarelamento. Outros fatores como a taxa de cristalinidade e quantidade de hidroxilas na madeira podem influenciar na cor e estão publicados na literatura.⁶⁸

Trabalhos recentes buscam encontrar a relação existente entre a cor final da madeira termorretificada e o comprimento de onda usado na irradiação das amostras. Observou-se que a umidade da madeira e da atmosfera influencia na cor final bem como o comprimento de onda usado e o tempo de exposição à irradiação.^{69,70}

3.4. Técnicas utilizadas

3.4.1. Ângulo de contato

O ângulo de contato é definido pela interseção de dois planos tangentes ao líquido e a superfície sólida no perímetro de contato entre as duas essas duas fases e uma terceira fase, geralmente formada por ar ou vapor.⁷¹ O contorno de contato entre as três fases é comumente referido para as três fases da linha de contato ou de molhabilidade, conforme Figura 13.

Figura 13 - Ilustração da geometria do ângulo de contato e representação das tensões superficiais que o determinam no equilíbrio.

As medidas são geralmente simples de se fazer e de grande interesse já que carregam informações sobre as tensões de superfície do sólido e/ou apontam rápida e macroscopicamente propriedades hidrofóbicas da superfície.⁷¹

O comportamento assumido pela gotícula do líquido depois de depositada sobre uma superfície pode assumir diversas geometrias, formando maior ou menor ângulo de contato. Para fins didáticos, classifica-se a molhabilidade da superfície em: molhante, parcialmente molhante ou não molhante. A primeira situação está configurada quando o líquido se espalha totalmente pela superfície hidrofílica, formando um ângulo θ igual ou menor que 30° entre ela e o sólido. Quando o ângulo formado entre o líquido e a superfície se encontra entre 30° e 89° , a superfície é tratada como sendo “parcialmente molhante”. Quando θ assume iguais ou maiores que 90° , tem-se a situação “não molhante” ou hidrofóbica, conforme mostrado na Figura 14.⁷¹

Figura 14 - Classificação da superfície quanto à sua molhabilidade e da esquerda para direita: completamente molhada, parcialmente molhada e não-molhante ou hidrofóbica.

Embora a classificação anterior seja didática, a indústria tem investido muito atualmente nas superfícies super-hidrofóbicas para fins médicos principalmente. Considera-se uma superfície super-hidrofóbica, aquela em que se conseguem ângulos de contato que

facilmente superam 150° . Além disso, nessas superfícies é possível fazer uma gotícula entrar em rolamento através de uma inclinação menor que 5° na superfície.^{72,73}

Para garantir uma melhor estabilidade e controle sobre a gotícula depositada, sugere-se o uso de volumes pequenos, criando assim uma elevada área superficial por unidade de volume resultando num formato quase esférico.⁷⁴ Essa exigência se deve ao fato de os líquidos tenderem a apresentar um formato esférico, resultado da pressão que age em toda a sua superfície. É preciso, pois, que haja um balanço entre as forças do ar que exercem pressão sobre ela e o seu próprio peso, responsável por deformá-la quando muito grande devido à força de coesão existente entre as moléculas constituintes do líquido. Volumes muito grandes gotículas achatadas sobre as superfícies, produzindo um ângulo de contato aparente e diferente do real.

Dentre os métodos mais comuns pra se medir o ângulo de contato de líquidos sobre superfícies sólidas, encontram-se: o método da gota séssil, a bolha de ar presa, placa inclinada de Wilhelmy e técnica mais tradicionalmente utilizada que se baseia na observação do perfil da gota depositada sobre a superfície de um sólido^{75,76}.

Com o aprimoramento da tecnologia, cada vez mais pesquisadores têm conseguido trabalhar a superfície e produzir ângulos de contato controlados através de manipulação química da superfície, alterações na rugosidade e tamanho da gotícula.^{77,78,79,80,81}

A madeira não é um material da qual pode se extrair facilmente dados importantes sobre a energia de superfície usando-se simplesmente medidas de ângulo de contato sem previamente modificá-la. Isso acontece por causa de três aspectos:⁸²

- A sua porosidade favorece o espalhamento ou absorção parcial do líquido;
- O líquido da gotícula pode ser contaminado com extrativos e resíduos da superfície, alterando as relações de energia da região de contato.⁸³
- Pode acontecer o fenômeno da histerese, segundo o qual devido à rugosidade superficial alta, a gotícula pode ter suas bordas em situações que favoreçam a formação de um ângulo de contato maior ou menor, conforme ilustrado na Figura 15.

Figura 15 - Histerese no ângulo de contato devido à rugosidade da superfície. Para um mesmo volume de gotícula, ângulos diferentes poderão ser encontrados.⁷⁶

Obviamente, diversos outros fatores influenciam no valor do ângulo de contato em superfícies de madeira entre os quais podemos listar a espécie, os diferentes tratamentos químicos ou físicos da superfície, tipo de corte, condições de armazenamento, fotodegradação da superfície, desgaste por ataques biológicos, limpeza, métodos de secagem, idade, posição anatômica dentre outros.⁸⁴

A tensão superficial, γ , é definida como a força que age tangencialmente à gota do líquido. Ela pode estar presente nas interfaces entre um sólido e um vapor (γ_{SV}), um sólido e um líquido (γ_{SL}) e um líquido e um vapor (γ_{LV}).⁸⁵

Young (1805)⁸⁶ foi o primeiro a estabelecer relações entre a energia de superfície e o ângulo de contato para uma gota de um líquido em uma superfície sólida:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

Em que γ_{SV} = tensão interfacial entre a fase sólida e o vapor; γ_{SL} = tensão interfacial entre as fases sólida e líquida; γ_{LV} = tensão interfacial entre a fase líquida e o vapor e θ = ângulo de contato. A equação (1) é chamada de Equação de Young.

Mais tarde, Wenzel⁸⁷, relacionaria o ângulo de contato aparente à rugosidade da superfície a partir da equação de Young:

$$\cos \theta = R_w \cos \theta' \quad (2)$$

Em que θ' é ângulo de contato aparente e R_w o fator de rugosidade da superfície.

Em sua forma natural, a madeira apresenta características hidrofílicas, porém, quando submetida a elevadas temperaturas, ela pode ter a sua superfície modificada e se

tornar hidrofóbica pela migração dos grupos funcionais para o seu interior⁸⁸. Outro fator que deve ser levado em consideração é o tipo de tratamento químico sofrido pela madeira, que pode torná-la impermeabilizada, ou seja, sem a capacidade de se molhar.

3.4.2. Método CIE L a* b* para determinação da cor

A aparência ou a coloração da madeira usada em acabamentos é de grande importância para o contexto da obra e impressão que provoca. Além disto, a superfície da madeira é um ótimo absorvedor ou refletor da luz e pode variar de tons mais claros, como ocorre nas coníferas, ou tons mais escuros, como no cerne de muitas espécies.

Esse maior ou menor poder de reflexão se deve às interações entre o comprimento de onda da luz incidente e as moléculas constituintes da madeira. Outros fatores que interferem diretamente na cor exibida pela madeira são os diversos tipos de tratamento químico e físicos. Além disso, independentemente do tipo de tratamento sofrido, a descoloração é uma característica natural advinda do envelhecimento das peças de madeira.

Por ser uma medida subjetiva, a medida da cor deve ser feita de forma quantitativa e padronizada através de algum sistema de referência internacional. A CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) foi a responsável pela definição dos padrões de fontes de iluminação em 1931: luz de tungstênio; luz incandescente, 2854°K; luz do sol, 4870 °K. Em 1976, aprovaram a nova série de iluminantes, classificada como D e que continha, além da luz do sol, uma pequena parcela do comprimento do ultravioleta. A série ganhou os nomes: D55 (5500 °K), D65 (6500 °K) e D75 (7500 °K).⁸⁹

Neste trabalho, utilizou-se o método CIE L*a*b, luz branca, para se medir a cor e acompanhar as alterações dos parâmetros que a determinam ao longo de diversos tratamentos térmicos.

Adicionalmente, devido à estrutura do olho humano, as cores são vistas como combinações variáveis das três chamadas cores primárias: vermelho (Red, 700nm), verde

(Green, 546,1 nm) e azul (Blue, 435,8 nm). Os valores entre parênteses foram definidos em 1931 pela Comissão internacional sobre Iluminação (CIE) para fins de padronização.

A cor, pelo sistema CIE L^*a^*b , fica definida quando definimos os parâmetros a seguir:

- L: chamado de eixo do cinza (ou eixo da *luminância*). Indica a claridade da região medida, variando de 0 (preto absoluto) até o 100 (branco absoluto).

- a^* e b^* : coordenadas cromáticas perpendiculares ao eixo do cinza. A coordenada a^* posiciona a cor do objeto sobre o eixo verde-vermelho. Valores positivos de a^* indicam que a cor está no sentido do vermelho; valores negativos indicam que ela está no sentido do verde. À coordenada b^* está associada o eixo amarelo-azul. Valores negativos de b^* indicam que a cor aponta no sentido do azul. E valores positivos indicam que a cor está no sentido do amarelo.

Os parâmetros complementares podem ser conseguidos a partir dos primeiros conforme as equações seguintes:

- C: Descreve a saturação da cor. Pode ser calculada pela distância do ponto que a cor determina até o eixo do cinza, ou seja: $C = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$. Quanto mais distante do eixo do cinza, maior a saturação; e, quanto mais próxima, menos saturado.

- H: é conhecido como *ângulo de cor* sobre o círculo cromático. Obviamente, seu cálculo torna-se simples e definido por: $H = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right)$. Inicia-se no eixo verde-vermelho e cresce positivamente seguindo a trigonometria.

A Figura 16 ilustra os parâmetros supracitados.

Figura 16 - Eixos componentes L, a* e b*, utilizados no método CIE L a* b*.

3.4.3. Ressonância magnética nuclear (RMN) –¹³C CP MAS

O método RMN ¹³C CPMAS é não destrutivo e utiliza a espectroscopia de ressonância magnética nuclear do carbono 13 com ângulo mágico de polarização cruzada em estado sólido.

A técnica de ressonância magnética nuclear permite a detecção de transições entre os vários estados energéticos do núcleo quando excitado por pulso de campo magnético externo e bem definido. Mudanças químicas ocasionadas por diversos fatores (controlados ou não) podem afetar a localização dos átomos e revelar detalhes sobre a estrutura da molécula.

As linhas de NMR são geralmente largas em experimentos sobre amostras sólidas, devido às várias interações e restrições de mobilidade das moléculas além da anisotropia química do material. Várias técnicas podem ser usadas para estreitar os picos e aproximar-se da estrutura correta do material. Entre elas, considera-se o núcleo do ¹³C por ser menos abundante nos materiais orgânicos, reduzindo as interações homonucleares à quase zero. Interações do tipo C-H podem ser removidas a partir da aplicação de potentes campos de

desacoplamento na frequência de ressonância do próton. Para refinar ainda a mais a banda resultante, usa-se a técnica de rotação em um ângulo mágico para minimizar os efeitos das regiões anisotrópicas persistentes. Uma sonda gira em alta velocidade no espectrômetro, formando um ângulo bem definido com o campo aplicado. A interação dipolar fica reduzida o que permite investigar as regiões isotrópicas.⁹⁰

3.4.4. Análise de agrupamentos (*Cluster analysis*)

Algumas vezes, não é possível retratar graficamente o resultado de medidas que envolvem diversas variáveis. Essa retratação não fica evidente se a representação não levar em conta sua similaridade, utilizando todas as variáveis disponíveis. Sua finalidade é, pois, agrupar objetos similares, baseados nas características que eles possuem. Cada grupo resultante possui objetos com elevada homogeneidade interna e elevada heterogeneidade externa. Se a classificação for eficiente, objetos dentro de um mesmo grupo serão (ou estarão) muito próximos entre si quando representados graficamente. Essa retratação, muito comum em análise multivariada de dados é conhecida como dendrograma (ou gráfico em árvore) e é tratada como uma análise investigatória. Os dendrogramas são especialmente úteis na representação de variáveis em que se excedem três dimensões, não sendo possível a sua representação por meio dos gráficos convencionais.⁹¹

O uso da análise de agrupamentos permite a obtenção de um dos seguintes objetivos: a) descrição taxonômica (baseada na experiência) b) simplificação de dados (classificação com base em propriedades gerais) e c) identificação de relação (revela relação entre as observações).

As amostras desse trabalho foram agrupadas segundo a menor distância entre duas observações para considerá-las similares. Neste caso utilizou-se a distância euclidiana entre duas observações conforme a Figura 17.

Figura 17 - Exemplo de distância euclidiana entre dois objetos medidos através de duas variáveis, X e Y.

A distância euclidiana para os pontos foi calculada através da hipotenusa do triângulo retângulo formado pela diferença entre as variáveis X_i ($i = 1$ e 2) dos objetos. Ou, de forma genérica, o cálculo da distância euclidiana x , entre dois pontos a e b no espaço n -dimensional seria dado por:

$$x_{ab}^2 = \sum_{j=1}^n (d_{aj} - d_{bj})^2 \quad (3)$$

Para se poder calcular e usar com segurança os resultados das diferentes e muitas distâncias euclidianas envolvidas num problema real, muitas vezes faz-se necessária a padronização e escalonamento dos dados. O objetivo é garantir que diferentes escalas não pesem inadequadamente a favor de uma ou outra variável, ou seja, equalizar a importância estatística de todas as variáveis utilizadas. A forma mais comumente usada é a conversão das variáveis em escores padrão (escores Z). Uma transformação atua sobre os dados iniciais, de modo que cada variável passe a apresentar média zero e variância igual a 1, eliminando o problema introduzido pelas diferenças nas escalas das variáveis. Além disso, foi usado o Método Centróide para cálculo das distâncias euclidianas entre os agrupamentos. O método calcula a distância entre os centróides que são os valores medianos das observações sobre as variáveis na variável estatística de agrupamento. À medida que novas observações vão sendo agrupadas; um novo centróide será calculado e poderá migrar caso ocorra fusão de grupos.

A única questão não respondida por este método é o momento de parada do dendrograma, também chamada de regra de parada. Ele aponta o nível de raízes que o dendrograma exibirá. Como inexistente um mecanismo objetivo e padrão para tal, o pesquisador deve ficar atento sobre as análises inferidas sobre seus dendrogramas, pautando-as numa reprodução razoável das observações.

Neste trabalho utilizou-se a técnica de agrupamento hierárquico para interligar as amostras parecidas segundo as variáveis escolhidas e gerar o dendrograma com base na menor distância euclidiana entre os pontos e, conseqüentemente, maior grau de parentesco entre as amostras. O método centróide foi o escolhido por ser menos sensível às observações atípicas.

3.4.5. Retratabilidade

A madeira sofre alterações dimensionais com razoável facilidade, principalmente sob algum tipo de tratamento químico ou físico. Esta variação dimensional é causada por inchamento ou retração das peças de madeira.

Devido à forma como seus elementos anatômicos se costuram para construir seus tecidos, a madeira é um material bastante anisotrópico. Como consequência, a madeira pode vir a apresentar retrações ou inchamentos para cada uma das suas três direções de crescimento. A desigualdade em escala dessas variações é o que provocam tensões no material levando ao surgimento de torções, empenamentos, rachaduras, etc. A estabilidade dimensional relaciona-se diretamente à presença de água no interior da madeira

A Figura 18 apresenta alguns tipos de empenamentos comuns durante a secagem considerando diferentes cortes e umidades.⁴

Figura 18 - Defeitos que podem surgir durante a secagem.⁴

A menor retração é observada ao longo da grã e a maior acontece na direção tangencial de crescimento da árvore. A retração radial varia em torno de aproximadamente metade do valor encontrado para a retração tangencial, porém, a retração total pode assumir valores mais díspares⁴.

Tabela 3 – Porcentagens de retração sobre as direções de crescimento e retração volumétrica.

Direção	Retração Total (%)
Longitudinal	0,1 a 0,9
Radial	2,4 a 11,0
Tangencial	3,5 a 15,0
Volumétrica	6,0 a 27,0

A porcentagem de retração, R (%), pode ser determinada segundo a norma NBR 7190/199792 pela equação a seguir:

$$R(\%) = 100(MTA - MTT) / MTA \quad (4)$$

Em que MTA é o valor médio da medida na temperatura ambiente e MTT é o valor médio da medida após o tratamento. Ambos possuem a mesma unidade, mm, mm² ou mm³.

3.4.6. Rugosidade

A rugosidade média, R_a , é o parâmetro de rugosidade mais usado internacionalmente. É calculado como o desvio médio aritmético sobre a linha média dentro do intervalo considerado, L .

$$R_a = \frac{1}{L} \int_{x=0}^{x=L} |y| dx$$

Figura 19 - Ilustração e equação para o cálculo da rugosidade média.

3.4.7. Espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR)

A região do infravermelho compreende valores entre 2,5 e 25 μm (ou 4000-400 cm^{-1}). Uma molécula responde a um comprimento de onda na região do infravermelho se o seu momento de dipolo for capaz de sofrer alterações com este estímulo. Os polímeros naturais

constituintes da madeira – hemicelulose, lignina, celulose e outros de baixo peso molecular – são possuidores de modos vibracionais localizados e outros associados à vibração de toda a cadeia.

As bandas encontradas no intervalo de $4000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ são tratadas como pertencentes a grupos funcionais. Muito raramente podem ser usadas para determinar a presença de um ou outro componente. A região de $1500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ é conhecida como impressão digital do material e é usada para a determinação da sua estrutura.

Particularmente, na espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada (ATR) a amostra é pressionada contra um cristal de alto índice de refração. A radiação incidente penetra na amostra através do cristal. A profundidade que o sinal penetra na amostra é pequena (poucos micrometros) e depende de vários parâmetros entre eles: o ângulo de incidência do sinal, comprimento de onda, índices de refração do material e do próprio cristal. Por ser uma técnica de alcance superficial, o contato entre amostra e cristal desempenha papel fundamental. Em amostras com grande rugosidade o nível de ruído geralmente prejudica a captura do espectro ou produz um espectro de baixa intensidade.

3.4.8. Termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na análise termogravimétrica, a amostra é colocada em uma balança de grande sensibilidade, dentro de um cadinho de onde recebe o calor. Como efeito da temperatura, vários subprodutos são formados e liberados. Uma atmosfera de gás Nitrogênio é usada para arrastar esses subprodutos para fora da câmara do experimento. As conseqüentes variações de massa são então registradas pelo equipamento em função do tempo e da temperatura. Por meio desta técnica pode-se medir a variação de massa da amostra em função da temperatura, o que permite acompanhar possíveis processos de degradação do material na temperatura estudada. Esta análise foi feita para se ter a garantia de que as amostras não se degradavam durante os diversos tratamentos térmicos escolhidos para o

experimento. E, poder-se-ia trabalhar com a segurança de um intervalo onde as propriedades químicas do material eram mantidas estáveis.

Na DSC, mede-se a quantidade de calor absorvido ou liberado pela amostra. Essas alterações são importantes porque apontam em quais temperaturas ocorreram mudanças físicas (como fusão ou vaporização) ou químicas. O calor é determinado a partir da diferença de temperatura entre a amostra e um referencial, cada qual localizado em um aquecedor diferente. Se alguma mudança química ou física ocorre na amostra, liberando ou produzindo mais calor, a potência do aquecedor da referência é reduzida para mantê-las iguais. Assim, o equipamento registra a variação de calor sofrida pela amostra.⁹³

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizadas quatro espécies de madeiras conhecidas no Brasil: *Araucária angustifolia*, *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus citriodora* e *Pinus elliotti*.

As amostras foram recolhidas de madeiras da cidade após a sua doação e processadas inicialmente no laboratório de madeiras e estruturas de madeiras (LaMEM). Desdobramentos menores das peças foram feitos na oficina mecânica do Instituto de Física da USP.

4.1. Tratamento térmico padrão

Inicialmente, todas as amostras foram pesadas e levadas a uma estufa em uma temperatura de 103 ± 2 °C para secagem. Então, foram periodicamente pesadas até obter-se uma variação de massa igual ou menor que 0,5%, condição necessária para se obter a massa seca da amostra. A partir daí determinou-se, pela equação cinco, a massa final que deveria ser obtida para as amostras apresentarem o teor de umidade desejado, neste caso em U (%) = 12 %.

$$U(\%) = \frac{m_i - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (5)$$

Em que m_i = massa inicial da amostra e m_s = massa da madeira seca.

Assim que a condição acima era satisfeita, as amostras encontravam-se prontas para a etapa seguinte. O tratamento térmico foi executado em um forno com rampa de aquecimento controlada e monitoramento em tempo real da temperatura da amostra. As temperaturas adotadas para os tratamentos térmicos foram: 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C.

Não houve nenhum controle sobre a atmosfera. A rampa de aquecimento adotada foi de 1 °C/min até atingir a temperatura alvo, quando então se mantinha a amostra por 8 h nesse patamar de temperatura. Um conjunto de amostras seco e não tratado foi usado como conjunto de referência.

4.2. Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram feitas em um goniômetro construído no laboratório do Grupo de Polímeros Bernhard Gross (IFSC-USP) (ver Figura 20). Este goniômetro é constituído por um trilho metálico sobre o qual correm suportes que carregam a amostra, uma webcam comercial e uma fonte de luz. Todas as peças são dotadas de ajustes que permitem o total alinhamento do conjunto. As medidas são feitas com o goniômetro dentro de uma caixa preta, para evitar a reflexão de luz vinda de outras fontes que não sejam a sua própria.

O aparelho foi calibrado segundo as medidas de ângulo de contato pra dois solventes em filme de polietileno. Esses filmes, além de uniformes, são impermeáveis a líquidos e gases e possuem absorção de umidade praticamente nula. Na calibração, usou-se água deionizada (DI) e etilenoglicol (EG), comumente utilizados por funcionarem como ácido e base de Lewis respectivamente.⁹⁴ Na Tabela 4 apresentamos os resultados obtidos fazendo a média entre as medidas dos dois goniômetros. Adotamos os nomes Goniômetro 1 para o equipamento usado neste trabalho e Goniômetro 2 para o aparelho comercial.

Tabela 4 - Comparação dos ângulos de contato entre dois goniômetros

<i>Solvente</i>	<i>Goniômetro 1</i>	<i>Goniômetro 2</i>	<i>Variação (%)</i>
DI	92,88°	90,36°	2,71
EG	73,61°	71,40°	3,00

A variação entre as medidas feitas nos dois goniômetros foi de aproximadamente 3%, razoável para o experimento deste trabalho que buscava uma comparação relativa do ângulo antes e após o tratamento térmico.

Para as medidas de ângulo de contato, as madeiras de todas as espécies foram cortadas nas dimensões 2 x 3 x 5 cm, segundo orientação da NBR 7190/199795 para ensaios de umidade e submetidas ao tratamento térmico padrão. Nenhum tratamento adicional foi aplicado a elas após o corte.

As medidas apresentadas nesse trabalho foram feitas na direção longitudinal da árvore.

A Figura 20 ilustra o goniômetro construído no Grupo Bernhard Gross.

Figura 20 - Ilustração do goniômetro construído no laboratório do Grupo Bernhard Gross. a) esquema ilustrativo b) equipamento em funcionamento.

Um conjunto de amostras foi retirado de cada espécie. Para as espécies com cerne e alborno diferenciáveis, um conjunto foi retirado para cada uma dessas regiões. Cada conjunto era composto por 10 amostras.

O conjunto de controle foi medido à temperatura ambiente, sem nenhum procedimento prévio de secagem ou tratamento (químico, térmico, etc.). Os demais conjuntos foram medidos após tratamentos térmicos em temperaturas iguais a: 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C. Para estas temperaturas, as amostras foram previamente colocadas na condição de umidade igual a 12% através de secagem a $103 \pm 2^\circ\text{C}$. Só então, depois de resfriadas, foram submetidas ao tratamento térmico em determinada

temperatura por 8h. Findo o tratamento, essas amostras foram recolhidas e guardadas, fora do alcance da umidade atmosférica. Ali ficavam por 12h. Este procedimento era feito geralmente à noite. Na manhã seguinte, as amostras já estavam na temperatura ambiente e podiam ser levadas ao goniômetro para se fazer as medidas de ângulo de contato.

Cada amostra foi colocada no porta-amostras, recebendo uma gotícula de 8 μ L. Esperava-se 5 segundos e capturava-se a foto através da webcam. A imagem foi visualizada no ImageJ⁹⁶ e o ângulo de contato foi medido. O procedimento foi repetido 5 vezes em cada superfície (5 gotículas foram depositadas na superfície e fotografadas a seguir). O valor considerado para o ângulo de contato foi a média aritmética de três medidas sobre cada foto e sobre as cinco gotículas para cada superfície.

4.2.1. Envelhecimento

Nesta etapa utilizaram-se as mesmas amostras já descritas, porém, aqui, os valores foram monitorados periodicamente ao longo de um ano. A cada quatro meses as medidas de ângulo de contato eram repetidas para poder se acompanhar a sua variação com o envelhecimento da superfície. Durante o ano de envelhecimento, as amostras ficaram guardadas numa prateleira do laboratório, abrigada da luz direta, intempéries e pó. A umidade do laboratório foi mantida em torno de 55%.

4.3. Medidas de rugosidade

As medidas de rugosidade foram feitas por meio de um perfilômetro Dektak® 150 existente no grupo Bernhard Gross, capaz de medir degraus abaixo de 100 angstroms. A

velocidade de varredura da ponta foi de $1\mu\text{m}/\text{seg.}$ e a superfície varrida por medida, foi igual a $L = 50\mu\text{m}$. A Figura 21 é uma foto do equipamento utilizado para fazer as medidas desse trabalho.

Figura 21 - a) Foto do perfilômetro Stylus Dektak 150. b) detalhe da ponta de varredura.⁹⁷

4.4. Retratabilidade

As medidas de retratabilidade foram feitas usando-se um paquímetro digital Starret 727, com 0,01mm de precisão. Antes de serem submetidas a qualquer tratamento térmico, as dimensões de cada uma das amostras era medida e anotada. Após o tratamento térmico e seu resfriamento até a temperatura ambiente, cada amostra passava novamente pelo processo de medidas.

4.5. Perda de massa

Foi utilizada uma balança da Gehaka, modelo AG 200 com precisão de 0,0001g. Cada amostra foi pesada antes de cada tratamento térmico e seu valor foi anotado. Após o tratamento térmico e seu resfriamento até a temperatura ambiente, cada amostra passava novamente pelo processo de pesagem.

4.6. Medidas de Cor

As amostras utilizadas neste experimento foram aquelas utilizadas para as medidas de ângulo de contato. Antes daquelas medidas, todas passaram pela captura da cor por se tratar de um experimento não-destrutivo. A cor foi medida na superfície tangencial, por ser esta a face mais comumente utilizada.

Um conjunto de amostras não passou pelo tratamento térmico, nem pela secagem segundo a norma, e foi utilizado como conjunto de referência para medidas de cor das espécies à temperatura ambiente, logo após o corte (Figura 22).

Figura 22 - Fotografia de amostras das espécies utilizadas.

As medidas foram feitas usando um espectrofotômetro de colorimetria por reflectância da PocketSpec Technologies inc,⁹⁸ Figura 23 com uma janela de captura de 1 cm de diâmetro. O equipamento é compacto, o que facilita o manuseio. Seu funcionamento é

simples: o espectrofotômetro é calibrado em relação ao branco padrão. Então, todas as medidas feitas a partir daí serão medidas em relação ao padrão calibrado.

Figura 23 - Colorímetro da PocketSpec Technologies Inc. e tela do *software* utilizados nas medidas.

O sistema de cor utilizado foi o CIE L^*a^*b de acordo com a norma CIE e a medida é a reflexão da luz branca disparada contra a superfície de cada amostra de madeira.

As medidas foram feitas nas regiões mais planas das amostras. Regiões que apresentavam alguma forma de defeito natural como nós ou regiões onde a rugosidade mudava drasticamente, foram descartadas. Foram coletados 10 espectros/amostra como repetição. Outros 10 espectros foram coletados na face paralela à primeira. A média aritmética das 20 medidas foi utilizada.

4.7. Tratamento Estatístico

O tratamento estatístico foi usado com o objetivo de tentar agrupar as amostras das madeiras com tratamento térmico, de acordo com a sua cor.

Para realizar o agrupamento foi utilizada a análise de cluster. Cada uma das variáveis utilizadas no agrupamento foi padronizada (escalonada). A medida de similaridade utilizada foi a distância euclidiana ao quadrado e o método de agrupamento foi o centróide. O

número de agrupamentos foi definido de acordo com o coeficiente de agrupamento. O software utilizado para as análises foi o SPSS(Statistical Package for the Social Sciences) vs 13.0.

4.8. Termogravimetria e Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para as medidas de termogravimetria, foi utilizado um equipamento NETZCH TG 209 do Instituto de Física de São Carlos. As amostras foram aquecidas em cadinhos de Alumina, numa rampa de 10 °C/min em fluxo de nitrogênio constante e igual a 20 ml/min. No fluxo foi usado um gás inerte para se evitar que houvesse acúmulo de massa devido a possíveis reações químicas entre a amostra e a atmosfera do forno. Cada amostra utilizada nos experimentos de TG pesava aproximadamente 5,000 mg para garantir a uniformidade do material. As condições experimentais foram iguais para todas as amostras no intervalo de temperatura igual a 23 a 800 °C.

Paras as medidas de DSC utilizou-se o módulo DSC 2910 da TA Instruments Inc.. Novamente a amostra tinha massa aproximadamente igual a 5,000 mg. Foi aquecida em cadinho de Alumínio a uma taxa de 10 °C/min e em atmosfera de nitrogênio.

4.9. CPMAS ^{13}C NMR

As medidas foram feitas sobre o pó produzido a partir de amostras não tratadas (amostra referência) e sobre o pó mantido na temperatura igual a 180 °C por 12h. O pó fino foi obtido peneirando-se serragem em mesh igual a 200 (permitem a passagem de partículas com diâmetro menor que 75µm). Essa granulometria foi requerida para se garantir uma melhor prensagem e contato entre as partículas durante o experimento. Uma amostra de *Araucaria angustifolia* não tratada foi usada como amostra de referência. A Figura 24 apresenta diversas amostras para as espécies e seus tratamentos.

Figura 24 - Amostras de pó peneirado em 200 *mesh* para as espécies, posições anatômicas e tratamentos térmicos.

Os experimentos de RMN foram realizados em um espectrômetro VARIAN INOVA de 9.4 T, operando nas frequências de 100.5 MHz para ^{13}C e 400 MHz para ^1H . Em todos os experimentos utilizou-se uma sonda equipada com rotação em torno do ângulo mágico de 5 mm modelo Jackobsen. Os espectros foram adquiridos empregando a técnica de polarização cruzada (CPMAS) com tempo de contato de 1ms. Desacoplamento heteronuclear de ^1H com gama B1 de 60 kHz foi utilizado durante o período de aquisição de 20ms. Os espectros apresentam precisão de 1 ppm.

4.10. Difração de Raio-X

As medidas de difração de raio-X foram feitas num equipamento Rigaku Rotaflex RU 200-B, com tensão e corrente de tubo iguais a 50 kV e 100 mA respectivamente. O ângulo de incidência foi varrido de 5 a 60° numa velocidade de 2°/min.

4.11. Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de FTIR foi obtido em um espectrômetro Thermo Nicolet Nexus 470 antes e após o tratamento térmico das amostras. Para cada medida fez-se 256 varreduras de absorbância no intervalo de 700 – 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . O espectro foi obtido a partir da técnica de reflectância total atenuada (ATR). As superfícies das amostras foram analisadas em contato com um cristal de ZnSe, com ângulo de incidência igual a 45°.

Para padronizar a pressão de contato entre as amostras e o cristal do equipamento, usamos um bloco metálico com massa de 300g sobre todas as elas. Devido à dificuldade para se definir um espectro de referência, sugere-se apenas uma análise qualitativa a partir dos espectros coletados.

5. RESULTADOS

5.1. *Ângulo de contato*

Os valores médios para os ângulos de contato obtidos para a Araucária (cerne e alburno) e o Pinus estão representados na Figura 25. Apenas medidas a partir da secagem serão apresentadas neste trabalho. Para uma visualização completa dos dados a partir da temperatura ambiente e utilizando água e etilenoglicol como solvente para essas mesmas espécies, recomenda-se a leitura da dissertação de André Brisolari⁹⁹. André procurou estabelecer relação entre os ângulos de contato (medido em todas as direções) e a permeabilidade das madeiras.

A região do alburno da Araucária foi a que apresentou uma maior variação no valor do ângulo de contato. Em segundo ficando a região do cerne, seguido pelo Pinus. Para a Araucária o aumento foi de quase 20%. Observou-se que a superfície tornou-se bastante hidrofóbica a partir do tratamento em temperaturas superiores a 160 °C. Os maiores valores encontrados para a Araucária podem ser devido à maior concentração de material cristalino nesta espécie do que na de Pinus.

Em 200 °C ocorreu uma redução gradativa do ângulo de contato devido ao aparecimento de empenamentos e rachaduras na superfície das amostras.

Figura 25 - Valores de ângulo de contato em função da temperatura para a *Araucaria angustifolia* e o *Pinus elliotti*. A barra de erro indica a variação percentual devido ao erro do equipamento, colocada apenas em uma curva para referência.

Os valores de ângulo de contato para o *Eucalyptus citriodora* são mostrados na Figura 26. Novamente observou-se um aumento da hidrofobicidade da madeira. Ambas as regiões da madeira apresentaram um valor aproximadamente estável para temperaturas superiores a 160 °C.

Observou-se a existência de um patamar para os valores de ângulo de contato com gotículas de água em cada direção de crescimento. O alburno atingiu uma hidrofobicidade maior que o cerne com o tratamento térmico. Esta diferença é de difícil explicação, mas em linhas gerais, poder-se-ia associá-la às diferenças na rugosidade da superfície, uma maior ou menor quantidade de subprodutos de extrativos na superfície após o tratamento térmico, uma maior cristalinidade total de uma região em relação a outra. Para uma afirmação precisa, necessita-se de diversos ensaios e monitoramento contínuo desses parâmetros.

Em 200 °C, observou-se um ligeiro decréscimo nos valores do ângulo, associados à empenamentos e rachaduras.

Figura 26 - Valores de ângulo de contato em função da temperatura para o *Eucalyptus citriodora* (cerne e alburno). A barra de erro indica a variação percentual devido ao erro do equipamento, colocada apenas em uma curva para referência.

Os valores do ângulo de contato para o *Eucalyptus grandis* são mostrados na Figura 27.

Figura 27 - Valores de ângulo de contato em função da temperatura para a *Eucalyptus grandis* (cerne e alburno). A barra de erro indica a variação percentual devido ao erro do equipamento, colocada apenas em uma curva para referência.

Semelhantemente às demais espécies, o alburno foi a região que tornou-se mais hidrofóbica com o tratamento térmico. No entanto, seu valor foi menos influenciado ao longo dos tratamentos térmicos em termos de variação percentual. Ainda conforme o

observado para as demais espécies, o ângulo de contato tendeu a se estabilizar para tratamentos térmicos superiores a 160 °C.

Esta espécie foi a mais influenciada pelo tratamento térmico, logo durante a secagem (~102 °C). Também foi a espécie que mais apresentou empenamentos quando tratada em 200 °C, o que justifica a maior variação do ângulo de contato.

Na Tabela 5 são apresentados os ângulos de contato medido para as espécies antes de passarem pelos tratamentos térmicos. O valor entre parêntese indica quantas vezes o ângulo de contato aumentou após as amostras passarem pelo processo de secagem a 102 °C.

Tabela 5 – Valor do ângulo de contato para cada uma das espécies, medidos antes do tratamento térmico.

Espécies	Ang. Contato (aumento) - 23 °C, água
P. elliotti	20 (4,5x)
Araucaria Cerne	33 (3x)
Araucaria Alburno	33 (3x)
E. grandis Cerne	33 (3,5x)
E. grandis Alburno	32 (3,5x)
E. citriodora Cerne	35 (2,5x)
E. citriodora Alburno	41 (2,5x)

Algumas amostras passaram por lavagem de superfície para remoção de extrativos lipo e hidrosolúveis. Usou-se uma montagem Soxhlet (ver Figura 28) para removê-los nas duas primeiras etapas, seguida por uma fervura em água¹⁰⁰:

- 1ª etapa: as amostras foram continuamente lavadas em etanol por 12 h.
- 2ª etapa: as amostras foram continuamente lavadas em uma solução de ciclohexano e etanol (1v:1v) por 12 h.
- 3ª etapa: finalmente as amostras foram fervidas em água por 12 h.

Após todas as etapas, a madeira descansou à sombra por duas semanas para que perdesse água naturalmente. Findo o prazo, ela foi submetida à temperatura de secagem

tradicional a 103 ± 2 °C até se obter uma variação inferior a 0,05% entre medidas consecutivas da massa.

Figura 28 - Sulfonação de amostras de *Eucalyptus citriodora* em ciclohexano e etanol (1v:1v) . Observa-se diferente coloração nos balões volumétricos. A cor mais avermelhada pertence ao cerne e a cor amarelo claro pertence ao alburno.

O procedimento de medida do ângulo de contato foi repetido nessas amostras para se avaliar o efeito final. Os valores do ângulo de contato foram muito pouco reduzidos e esta redução ocorreu dentro do erro estimado para o goniômetro. Para as folhosas, a redução foi ainda menor tornando-se desnecessárias suas publicações. Porém, acredita-se que possa ocorrer uma redução de fato do ângulo de contato e seus valores a temperaturas menores do que 140 °C poderiam estar atribuídos aos extrativos e água que migram para a superfície onde evaporam. Antes da evaporação, no entanto, a permanência dos subprodutos na superfície, principalmente o ácido acético, contribuiria para a redução da energia de superfície, aumentando a molhabilidade.

Foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura em algumas amostras para observar possíveis alterações superficiais devido ao tratamento térmico, Figura 29.

Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para amostras de madeira a) exibindo regiões de grande rugosidade devido ao arrebatamento das fibras e b) microfissuras que surgiram a partir de tratamentos térmicos em temperaturas maiores que 180 °C. A figura mostra uma dessas microfissuras ao lado de uma pontuação.

As imagens revelaram que – por falta de um polimento das amostras- havia nas superfícies regiões de “cabeleira”, onde as fibras foram arrebatadas pela serra no momento do corte, conforme a Figura 29a. Por outro lado, quando o tratamento térmico era feito em temperaturas superiores a 180 °C, surgiram microfissuras na superfície das amostras, Figura 29b. Essas fissuras, obviamente, contribuíram para a redução do ângulo de contato por serem cavidades absorvedoras de água.

Para as temperaturas superiores a 160 °C, observou-se uma relativa estabilidade do valor do ângulo de contato. Neste ponto, já ocorreram a volatilização dos extrativos. Portanto, o efeito poderia estar sendo causado por alguma alteração estrutural de alguns dos seus constituintes como hemicelulose, celulose e lignina. De fato, em temperaturas próximas a 140 °C ocorre a degradação da hemicelulose amorfa. E à medida que a temperatura aumenta, regiões amorfas também da celulose tendem a se realinhar, tornando-se mais cristalina. Logo, a relação entre as regiões cristalinas e amorfas aumenta consideravelmente. As estruturas cristalinas são de fato mais hidrofóbicas por serem muito mais estáveis e sua organização molecular garante a redução de centros ativos ou blinda aqueles contidos no seu interior, protegendo-os do ataque de solventes da superfície. Outro fator, e - de fato - o mais importante deles é o amolecimento da lignina para temperaturas próximas a 150 °C.⁶ Este fenômeno a torna macia o suficiente para se reordenar e formar novos entrecruzamentos, consumidores das hidroxilas livres. A madeira torna-se mais hidrofóbica já que possuirá menos sítios de hidroxilas para ser atacados pelas moléculas de água. O resultado é um ângulo de contato maior.

Para verificar se a cristalinidade do material estava aumentando, foram feitas medidas complementares para identificação de transição de fase através de espalhamento de raios-X. O experimento foi realizado incidindo o feixe sobre moedas de madeira com 2,00 cm de diâmetro por 0,40 cm de altura. Amostras de Eucalipto e Araucária foram usadas nos ensaios.

À temperatura ambiente nenhuma diferença entre os gráficos foi observada. Aliás, uma sutil diferença pôde ser notada apenas pelo software do equipamento: o eucalipto possuía um grau de cristalinidade maior, o que seria razoável já que foram utilizadas amostras retiradas do cerne, onde os componentes amorfos aparecem em menor quantidade.

Após o tratamento térmico, verificou-se um estreitamento da largura de meia banda do pico máximo; deslocamento do pico de máxima intensidade de 22,30° para 22,44° e aumento da área sob o pico de intensidade máxima, conforme Figura 30. Essas alterações contribuiriam, respectivamente, para um aumento da regularidade entre os planos cristalográficos; uma redução da distância d entre esses planos (pela lei de Bragg) e um aumento da cristalinidade da celulose.

Figura 30 - Difratoograma de raios-X em amostras de *Eucalyptus citriodora* e *Araucaria angustifolia*. No gráfico superior foi reproduzido um esquema da célula unitária da celulose e os respectivos planos cristalográficos. E no gráfico inferior, foi mostrada uma ampliação dos últimos três picos da direita.

Outras amostras foram tratadas na mesma temperatura (180 °C), porém durante um tempo maior, 30 h. Dessa vez, foi observado um estreitamento da largura de meia banda do pico de intensidade máxima; deslocamento do pico de máxima intensidade de 22,30° para 22,46° e a redução da área sob pico de intensidade máxima. A interpretação dessas observações leva à, respectivamente: um aumento da regularidade entre os planos cristalinos da celulose, uma redução da distância d entre os planos e uma redução da cristalinidade da celulose, o que justificou a leve redução do valor do ângulo de contato para tratamentos demorados. Esses dados não foram publicados na tese.

Outros trabalhos também detectaram um aumento na cristalinidade de madeiras termorretificadas.^{101,102} Segundo esses trabalhos, o calor favoreceria o rearranjo e reorientação das moléculas de celulose nas regiões amorfas, bem como contribuiria para a formação de pequenos cristais de compostos menores, especialmente a xilana (folhosas) e manama (coníferas); ambas derivadas da fragmentação da hemicelulose. Além disso, a formação de ácidos orgânicos, também a partir da hemicelulose e sua volatilização, reduziria o estresse das regiões amorfas, criando condições para que a celulose pudesse se rearranjar aumentando a cristalinidade total.

Acrescentaram que a cristalinidade aumentava inicialmente, mas reduzia quando tratada em altas temperaturas ou quando o tempo de tratamento era muito extenso. Também se mostrou que, quando o tratamento térmico era feito de formas intermitente, a estrutura cristalina era travada durante o resfriamento, evitando que reduzisse nos tratamentos subseqüentes.¹⁰³

A base de dados cristalográfica do grupo de cristalografia do IFSC/USP foi recorrida para se tentar justificar o aparecimento dos picos em 38,26° e 44,48°. Esses picos não foram vistos na literatura sobre difratogramas em celulose ou madeira bruta. Pela base de dados, foi possível encontrar dois açúcares, arabinose e d-celopentose, cujos difratogramas possuem linhas exatamente onde os picos foram observados. Contudo, não é possível afirmar categoricamente que são eles os responsáveis pelo surgimento dos picos. O que se pode dizer é que esses açúcares estão presentes também na forma cristalina e que eles contribuíram para o aparecimento dos picos. A Figura 31 mostra a superposição dos difratogramas.

Figura 31 - Superposição dos difratogramas da amostra de Araucária, arabinose e d-cellobiose.

5.1.1. Envelhecimento

A Figura 32 mostra os gráficos de envelhecimento para o ângulo de contato para todas as espécies. A barra representa o erro devido ao goniômetro e permite afirmar que, embora exista uma tendência de redução, os valores dos ângulos são praticamente mantidos durante o envelhecimento. O estudo foi feito sobre o conjunto das amostras que foram tratadas a 180 °C.

Foi observada uma redução da hidrofobicidade para todas as espécies ao longo do período. E todas apresentaram um mesmo comportamento para a curva. Inicialmente, o valor do ângulo de contato foi reduzido quatro meses após a primeira medida. Oito meses depois, todas as curvas apresentaram um acréscimo no valor do ângulo. Em doze meses, todos os ângulos recuaram atingindo valores iguais ou ligeiramente menores que os valores observados para a primeira medida (envelhecimento de quatro meses).

Figura 32 – Comportamento do ângulo de contato durante o envelhecimento para amostras tratadas a 180 °C para espécies *Pinus elliotti*, *Araucaria angustifolia*, *Eucalyptus citridora* e *Eucalyptus grandis* ao longo de 1 ano.

A região do alburno, embora apresentasse a mesma tendência de curva apresentada pelo cerne, sempre se manteve sobre esta. O motivo talvez seja a maior concentração de resíduos de extrativos no cerne, o que aumentaria a possibilidade de adesão da água devido à maior quantidade de grupos ativos para serem atacados.

5.2. Perda de massa

A perda de massa das amostras foi acompanhada durante todo o tratamento térmico e para todas as amostras/espécies.

Foram calculadas as médias percentuais para cada temperatura e os resultados são mostrados na Figura 33.

A literatura aponta que apenas os estágios iniciais da pirólise acontecem nesta fase que vai até temperaturas próximas a 200 °C. A perda de água absorvida (livre) é a principal delas, ocorrendo até 100 °C. Água de constituição começa a ser perdida a partir de 140 °C através de reações de condensação que ocorrem nas regiões amorfas de constituintes como hemicelulose e celulose. Juntamente, ocorre também a perda de extrativos de baixo peso molecular que se volatilizam.^{11,38,104}

Pela Figura 33 pode-se ver que o *Pinus* apresentou uma perda de massa próxima a 9 % em 200 °C; semelhantemente à *Araucaria* (alburno). A região mais interna da *Araucaria*, o “cerne”, apresentou uma perda de massa ligeiramente inferior. A diferença estaria associada à menor perda de água dessa região.

O *Eucalyptus citriodora* apresentou uma maior perda de massa tanto para cerne quanto para alburno comparado ao *Eucalyptus grandis*. A espécie *Citriodora* registrou uma perda três vezes maior que o *Grandis* para a região do cerne. A perda de massa no alburno da primeira também foi ligeiramente maior que a da segunda. A diferença foi mais acentuada para temperaturas superiores a 180 °C. Nesta situação tem-se a degradação de material amorfo da hemicelulose principalmente, porém não é possível afirmar de forma categórica o que foi responsável pela observação. Além disso, o *Eucalyptus grandis* apresentou um resultado bastante parecido com aqueles obtidos para as coníferas.

Figura 33 - Variação percentual da perda de massa pela temperatura das amostras: a) *Eucalyptus grandis*; b) *Eucalyptus citriodora*; c) *Pinus elliotti*; d) *Araucaria angustifolia*.

5.3. Retratabilidade parcial

A retratabilidade de todas as amostras foi medida para todas as direções: longitudinal, tangencial e radial. A Figura 34 apresenta as retratabilidades (ou contrações) percentuais medidas para as folhosas. Pode-se ver que a direção tangencial foi a que apresentou a maior retratabilidade e a menor foi obtida na direção longitudinal. Os valores são compatíveis com observações existentes na literatura.⁴ As termorretrificações foram realizadas sobre amostras previamente secas. Portanto, para temperaturas maiores que 102 °C, pouca retratabilidade adicional foi observada sobre essas amostras. A partir de 180 °C, foi observado um aumento na retratabilidade volumétrica. Em 200 °C, todas as amostras, de todas as espécies apresentaram deformações e dependendo da sua aplicação, os seus usos seriam inviabilizados. Como conclusão geral também, vimos que a espécie *Eucalyptus grandis* sofreu uma maior influência do calor do que o *Eucalyptus citriodora*.

Figura 34 - Retratibilidade parcial nas direções longitudinal, tangencial e radial para o *Eucalyptus spp.*

A retratibilidade parcial para as coníferas são mostradas Figura 35. Elas sofreram menos a ação do calor quando tratadas a 102 °C do que as folhosas.

Figura 35 - Retrabilidade parcial nas direções longitudinal, tangencial e radial para o *Pinus elliotti* e *Araucaria angustifolia*.

Comparativamente, apresentaram uma retratibilidade menor que as folhosas, conforme era esperado. Novamente, as madeiras apresentaram grandes empenamentos e contrações quando submetidas ao tratamento a 200 °C. O pinus foi a espécie que melhor suportou o tratamento térmico, dentre as coníferas, a esta temperatura. A medida para o cerne da Araucária tratada a 200 °C não foi apresentada, pois as amostras sofreram degradação nos extremos, o que impossibilitou as medidas.

Como a metodologia seguida aqui não estava em acordo com a metodologia padrão, decidiu-se nomear esta retratibilidade como parcial e, por este motivo, quando esses valores forem comparados com dados publicados na literatura esta informação deverá ser levada em conta.

Acredita-se que a taxa de aquecimento do forno tenha sido fator determinante para os empenamentos. O aquecimento rápido favorece a mudança de fase de extrativos e água gerando grande pressão nas estruturas internas da madeira. A destruição parcial delas levaria aos reflexos macroscópicos da superfície como as rachaduras, torções e os empenamentos. A retratibilidade volumétrica apresentada pelas amostras foi muito intensa durante o tratamento térmico para secagem (Figura 36). Novamente, foi observado que o *E. grandis* apresentou comportamento parecido com a Araucária, principalmente com as amostras retiradas mais próximas da casca. As coníferas apresentaram comportamentos semelhantes, o mesmo ocorrendo para as folhosas entre si. A retração das amostras tratadas a 108 °C, após a secagem a 102 °C, foi menor para todas as espécies. Na mesma figura são apresentadas as retratibilidades volumétricas para as espécies segundo a literatura.¹⁰⁵

Figura 36 – Retratabilidade volumétrica para a) o tratamento de secagem e b) o tratamento térmico a 180 °C em relação à madeira seca a 102 °C e c) os valores publicados na literatura. ¹⁰⁵

5.4. Rugosidade das amostras

As medidas revelaram uma superfície extremamente rugosa, o que impediu o uso de modelos para calcular energias de superfície e dificultou (como será visto no tópico 5.8, a detecção de bons níveis de sinal na espectroscopia de infravermelho). A rugosidade não era periódica, apresentando perfis que oscilavam muito. Este mecanismo pode contribuir muito para histerese do ângulo de contato e, por isso, considerou-se ter sido este fator um dos grandes responsáveis por algumas medidas necessitarem de repetição.

A Figura 37 apresenta dois perfis tomados perpendicular e paralelamente à grã. Nenhuma grande diferença foi percebida entre as espécies e por isso não serão publicados.

Quando o perfil foi medido perpendicularmente à grã, a rugosidade média encontrada foi de aproximadamente 6000,0 Å e quando medida tangencialmente à grã, a rugosidade média foi de aproximadamente 1900,0 Å (Figura 37).

Figura 37 – Perfis de rugosidade traçados perpendicularmente e paralelamente a grã para amostras de Araucária.

5.5. Análises das cores

Um grande grupo de amostras previamente tratados conforme descrito no tratamento térmico padrão foi medido. A cor foi medida na superfície tangencial-longitudinal, tomando-se o cuidado de repetir as medidas na outra face (paralela à primeira). Os dados foram anotados e guardados na forma de planilha para análise posterior.

Foi preciso fazer uma análise investigatória sobre a planilha já que nenhum outro método estatístico se aplicava ao experimento. A análise por agrupamentos (cluster) foi a recomendada e que conseguiu classificar as amostras com fidedignidade.

Inicialmente, um grupo de 20 pessoas classificou visualmente todas as amostras de madeira. Consensualmente, chegou-se que a melhor separação sugeria 14 grupos para classificar as quase mil fotografias utilizadas em 14 cores (ou tons) diferentes. Os grupos foram então criados no computador. Na Tabela 6 são mostrados os valores medianos para os parâmetros L, a* e b* para todas as amostras dos respectivos conjuntos, classificadas pelo software SPSS. A numeração de 1 a 14 os separa. Na coluna Amostras são listados os exemplares contidos em cada grupo seguido da temperatura na qual a amostra foi tratada. Pode-se perceber pelos grupos 1 e 3, que praticamente não há diferença entre o que chamamos de “alburno” e o que chamamos de “cerne”, como era de se esperar para as coníferas. Portanto, mesmo sendo uma árvore adulta e com diâmetro do tronco a altura do peito grande - para efeito de cor - não foi notada a diferenciação significativa entre a região mais próxima da medula e aquela mais próxima à casca.

Com os dados desta tabela e os valores do desvio padrão de cada parâmetro, torna-se possível a classificação de novas observações. Para isso, faz-se a captura de cor da nova amostra, extraíndo-se os novos parâmetros L, a* e b*. Procede-se ao escalonamento de cada um deles segundo a equação:

$$P = \frac{(P - \bar{P})}{dP} \quad (6)$$

Em que P é um dos parâmetros L , a^* ou b^* ; $\bar{P}$ é o valor da mediana do parâmetro considerado e dP é o desvio padrão do parâmetro.

A seguir, calcula-se a distância Euclidiana ao quadrado em relação aos centros dos clusters. A nova observação estará mais próxima daquele grupo (dentre os catorze) cuja distância calculada anteriormente for menor.

A Figura 38 mostra uma foto de cada grupo para uma representação realística das cores dos 14 grupos, listados na Tabela 6. Nesta tabela são mostrados os valores medianos para cada temperatura, parâmetro de cor, espécie e posição anatômica da árvore.

Tabela 6 – Medianas dos parâmetros L , a^* e b^* para os 14 grupos de cor principais.

Grupos	L -Mediana	a -Mediana	b -Mediana	Amostras
1	70,09	8,84	18,76	AA: Alburno 23, 102 e 140; AA: Cerne 23 e 120
2	51,22	12,44	16,04	EC: Alburno e Cerne de 23 a 160; EG: Alburno 180 e 200
3	67,8	10,14	23,7	AA: Alburno 120 e 160; AA Cerne 102, 140 e 160; PE: 102 e 140
4	56,99	12,33	25,08	AA: Alburno 180; Cerne 180 e 200; PE: 160 e 180
5	36,77	9,82	10,3	AA: Alburno 200
6	35,87	12,49	11,83	PE: 200
7	61,36	17,75	16,21	EG: Cerne 23 e 102
8	48,29	16,71	12,01	EG: Cerne 120
9	44,42	14,42	10,7	EG: Cerne 140
10	32,29	9,58	5,26	EC: Alburno e Cerne a 180; EG: Cerne 160 a 200
11	76,15	14,34	15,24	EG: Alburno 23 a 140
12	61,06	14,71	14,54	EG: Alburno 160
13	82,2	7,86	21,71	PE: 23 e 120
14	26,6	5,01	0,67	EC: Alburno e Cerne 200
Legenda: AA = <i>Araucária angustifolia</i> ; EC = <i>Eucalyptus citriodora</i> ; EG = <i>Eucalyptus grandis</i> , PE = <i>Pinnus ellioti</i>				

Figura 38 - Representação dos exemplares para ilustração dos 14 grupos de cor formados.

Tabela 7 - Valores das medianas para todos os conjuntos de amostras utilizados no experimento.

Variável	Espécie		Temperatura						
			23	102	120	140	160	180	200
L	AA	Alburno	66	71	68	72	65	57	37
		Cerne	65	67	70	68	63	60	57
	EC	Alburno	62	55	53	49	49	27	26
		Cerne	60	55	49	55	50	29	29
	EG	Alburno	76	76	77	76	61	49	45
		Cerne	55	65	48	44	34	32	34
	PE		83	78	82	76	65	54	37
a	AA	Alburno	9	8	10	8	11	13	10
		Cerne	10	9	9	10	11	12	12
	EC	Alburno	11	13	12	14	14	8	5
		Cerne	13	12	13	12	11	9	5
	EG	Alburno	15	15	14	14	15	12	11
		Cerne	18	18	17	14	11	9	11
	PE		8	10	8	10	12	13	13
b	AA	Alburno	18	18	21	19	24	25	11
		Cerne	18	22	20	24	24	25	26
	EC	Alburno	17	17	16	17	17	3	1
		Cerne	18	18	14	16	13	5	1
	EG	Alburno	15	15	15	16	15	14	13
		Cerne	17	16	12	11	6	5	7
	PE		21	24	23	24	28	23	13

As diferenças médias relativas entre as medianas dos grupos foram: 38% para L, 34% para a e 50% para b.

5.5.1. Avaliação dos parâmetros L, a* e b*

5.5.1.1. Coníferas

Os gráficos a seguir mostram a tendência de cada parâmetro medido, L, a* e b*, para cada espécie em função da temperatura do tratamento térmico. Na Figura 39 e na Figura 40 são mostradas as variações dos parâmetros L, a* e b* para a Araucária (cerne e alburno) e o Pinus, respectivamente. À medida que o tratamento térmico era feito em temperaturas maiores, o parâmetro L, responsável pelo brilho, decaía em direção ao preto tanto para o cerne quanto para o alburno. Porém, o brilho do cerne reduzia mais lentamente que o do alburno. O Pinus mostrou comportamento muito parecido ao da região do alburno da Araucária.

O parâmetro a* oscilou, apresentando ligeiro decréscimo para temperaturas de 102 a 140 °C, seguido por um pequeno acréscimo. A variação total foi pequena. O parâmetro b* aumentou ligeiramente, puxando a cor para um tom mais amarelado na Araucária. No Pinus, praticamente não se alterou. Os valores de b* para ambas as espécies entre 140 e 180 °C foram muito próximos. Contudo, a Araucária alburno e o Pinus apresentaram grande variação no parâmetro b* para o tratamento a 200 °C.

Figura 39- Parâmetros L, a* e b* em função da temperatura para a *Araucaria angustifolia*.

Figura 40 - Parâmetros L^* , a^* e b^* em função da temperatura para a *Pinus elliotti*.

5.5.1.2. Folhosas

A Figura 41 e a Figura 42 mostram a variação dos parâmetros L, a^* e b^* para as espécies *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus grandis* em função da temperatura.

O parâmetro L de ambas as espécies decresceu com o aumento da temperatura, caminhando em direção ao preto. A espécie *E. citriodora* apresentou uma variação igual tanto para o alburno quanto para o cerne. A espécie *E. grandis* também apresentou uma redução para L, porém alburno e cerne mantiveram suas curvas bem distintas durante todo o tratamento.

Os parâmetros a^* e b^* apresentaram maiores flutuações nas medidas, conforme pode ser visto na Figura 41. A espécie *E. grandis* apresentou curvas distintas entre cerne e alburno para os parâmetros a^* e b^* . Para o *E. citriodora* as curvas assumiram valores muito próximos durante todo o intervalo de temperatura, tanto para a^* , quanto para b^* . O parâmetro b^* foi pouco influenciado no intervalo de temperatura para a região do cerne do *E. grandis*.

Ambos os parâmetros seguiram tendências opostas às que apresentaram para as coníferas. Enquanto para as folhosas evoluíram para valores próximos a zero, para as moles caminharam para valores distantes dele.

Figura 41 - Parâmetros L, a* e b* em função da temperatura para a *Eucalyptus citriodora*.

Figura 42 - Parâmetros L, a* e b* em função da temperatura para a *Eucalyptus grandis*.

5.5.1. Análise multivariada: dendrograma

Um dendrograma foi gerado diretamente pelo software SPSS, conforme mostrado pela Figura 43. Olhando com cautela, é possível encontrar, sem dificuldades, os catorze grupos descritos anteriormente e assinalados em azul. Em vermelho, dois sub-grupos criados em desacordo com a observação, porém representado por uma minoria, o que mantém a reprodução válida. Alguns dos catorze grupos aparecem divididos em outros menores no dendrograma. Contudo, a observação visual das amostras não permitiu classificá-los com este nível de precisão, tendo sido obtido a partir da análise estatística das observações feitas eletronicamente pelo colorímetro.

Figura 43 - Dendrograma com diferentes níveis de agrupamento para as amostras e seus tratamentos. O número que precede a sigla indica a quantidade, numa escala de 1 a 10, de amostras daquela espécie e temperatura naquele agrupamento. O número que a segue indica a temperatura do tratamento térmico.

5.6. Análise Termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Objetivou-se mostrar e garantir com esta técnica que as amostras estudadas não estavam sofrendo degradação durante o tratamento térmico até 200 °C. Para isso, foram realizadas as medidas de termogravimetria e DSC. A Figura 44 mostra as curvas termogravimétricas para as espécies *Eucalyptus grandis* (alburno), *Eucalyptus citriodora* (alburno) e *Araucária angustifolia* ('alburno'). Foi feita, também, a TG de amostras de *Araucária* tratada a 180 °C por 8 h e envelhecida por 8 meses. Durante este tempo, as amostras foram abrigadas das intempéries. Os dados foram lidos e tratados no software Origin 6.0.

Figura 44 - Análise termogravimétrica para amostras de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus citriodora* e *Araucária angustifolia*.

Quatro passos puderam ser observados nos gráficos da TG:

1ª etapa: corresponde à perda de água absorvida. Ocorre para temperaturas inferiores a 110°C. A taxa de máxima perda de massa nesta etapa aconteceu para temperatura igual a 71 °C para o *E. citriodora* e *E. grandis* e 62 °C para *A. angustifolia*. A determinação foi feita através da derivada sobre o gráfico da TG para todas as espécies e são mostrados na Figura 45. Ainda por esta figura, pôde-se observar que a Araucária tratada absorveu menos água (aproximadamente 40% menos) do que as amostras não tratadas, mesmo após oito meses de envelhecimento.

Figura 45 - Curvas de TG e DTG para as espécies utilizadas no trabalho.

Sabe-se que a secagem natural ou o tratamento térmico reduz o número de hidroxilas disponíveis pra ligações do tipo pontes de hidrogênio na superfície da madeira.¹⁰⁶ Este fenômeno apenas foi observado para a madeira bruta. Para a celulose pura, por exemplo, o mesmo não acontece.¹⁰⁷

Portanto, quando se tem a amostra na sua condição natural, antes do tratamento térmico, o número de hidroxilas na sua superfície é grande, o que permite as ligações entre ela e a água circunvizinha na forma de vapor, por exemplo. Além disso, parte das moléculas de água podem se ligar em hidroxilas internas da madeira. Para isso, migram pelos poros e espaços existentes entre as fibras, conforme ilustrado na Figura 46 (esquerda). Quando acontece o tratamento térmico, o número de hidroxilas disponíveis na superfície é reduzido, o que dificulta a ligação do vapor de água na superfície. Por outro lado, os poros continuam existindo, permitindo que ele penetre e se ligue às hidroxilas interiores, justificando a presença de umidade observada pela curva da TG, mesmo quando o ângulo de contato para as gotículas de água na superfície da madeira continuavam grandes; Figura 46 (direita).

Figura 46 - Ilustração didática para entendimento da presença de umidade nas amostras tratadas termicamente mesmo após envelhecimento. Em verde, moléculas de oxigênio e, em azul, os hidrogênios. (Ilustração: Marcela Freitas).

2ª etapa: corresponde à degradação de estruturas macromoleculares da madeira que contém grupos OH de fácil acesso. Para as espécies estudadas, esta etapa ficou compreendida entre 100 e 270°C.

3ª etapa: foi observada para temperaturas maiores que 270°C, aproximadamente e menores que 350 °C. Nessa etapa ocorre a degradação total da hemicelulose com a produção de ácidos orgânicos e furfural, responsáveis por acelerarem a degradação da lignina e da celulose na etapa seguinte. Pôde-se ver, pela Figura 45 que as dicotiledôneas apresentaram um pico mais bem definido do que as coníferas. Neste último, apenas foi observado o surgimento de um ligeiro “ombro” no gráfico.

4ª etapa: ocorre no intervalo de 350 a 380 °C aproximadamente. A literatura aponta a destruição da celulose nesta etapa.

5ª etapa: foi observada para temperaturas maiores que 380 °C aproximadamente. Nesta fase ocorre a degradação da lignina com a produção do carvão vegetal e cinzas.^{41,42}

Uma análise térmica diferencial, DSC, também foi feita para complementar os resultados mostrados na Figura 45. Os resultados para a Araucária estão publicados na Figura 47. Observou-se que não havia nenhuma diferença entre as tendências das curvas para as duas posições anatômicas da araucária. Nenhuma temperatura de transição vítrea (T_g) foi observada para as amostras. Observou-se, também, que o alburno apresentou uma perda de massa maior, por possuir maior quantidade de água absorvida. Além disso, a região do alburno começou a se degradar em uma temperatura ligeiramente mais baixa que o cerne.

Figura 47 - Curva DSC para amostras de Araucária (“cerne” e “alburno”).

Observou-se que, para a temperatura em torno de 387 °C, a pirólise de todas as espécies já tinha sido completada. Um novo processo de degradação, porém mais lento, continuou até aproximadamente 650°C. Nesta situação, restaram ainda aproximadamente 14% de resíduo orgânico.

Para a Araucária e o *E. grandis*, observou-se que a umidade da amostra era de aproximadamente 6%. Para o *E. citriodora*, o valor observado foi de 4%, aproximadamente (ver detalhe na Figura 44). Esta observação permitiu uma avaliação sobre a condição hidrofóbica das amostras consideradas. Porém, não permitem afirmações definitivas.

As temperaturas para as quais completou-se 50% de perda de massa das amostras foram: 381 °C para o *E. citriodora*; 389 °C para *E. grandis* e 436 °C para *A. angustifolia*. A derivada apontou uma maior taxa de degradação para temperatura de 359 °C para a Araucária e o Citriodora e 370 °C para o Grandis.

A pirólise da madeira envolve inicialmente a decomposição da hemicelulose que se inicia em torno de 200 °C. Esta pirólise é mais evidente em amostras do cerne, quando podemos observá-la diretamente através de um “ombro” no termograma da Figura 47, em 260°C. As reações que se seguem são a pirólise da lignina e a depolimerização da α -celulose. Durante a pirólise da hemicelulose, há a formação de resíduos como ácido acético e formaldeído.⁵⁹ Esses componentes combinam-se e modificam o mecanismo da pirólise da lignina e da α -celulose deslocando-se o pico de pirólises subseqüentes para uma temperatura maior do que aquela observada para uma mistura lignina e celulose juntas. Novamente, os produtos se combinam para finalmente formarem o carvão.

Para as madeiras e os demais produtos constituídos por celulose e lignina, por exemplo, a DSC mostrará sempre o efeito total das reações de pirólise e combustão. Essas reações são complexas e são permeadas por outras reações consecutivas e/ou simultâneas onde gases e subprodutos (gasosos ou não) são oxidados e sofrem combustão. Por isso, os dados devem ser analisados sempre com parcimônia.

5.7. NMR ^{13}C PMAS

As medidas de NMR ^{13}C PMAS foram realizadas para se tentar detectar alterações conformacionais entre a madeira não tratada e aquela que recebeu tratamento térmico.

A área do sinal embaixo da curva quantifica o conteúdo de grupos carboxílicos existente na amostra. As medidas foram feitas em duas delas: a) uma sendo a madeira sem nenhum tratamento térmico, usada como referência; e b) a outra tratada termicamente à $180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os espectros de RMN ^{13}C CPMAS da amostra de referência e da amostra que passou pelo tratamento térmico são mostrados na Figura 48.

Figura 48 - Espectro de CP-MAS ^{13}C NMR para amostras de madeira tratada a temperatura ambiente e a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12h.

As curvas apresentaram o mesmo perfil, indicando que nenhuma mudança estrutural aconteceu na madeira devido ao tratamento.

O sinal em δ 104 corresponde ao carbono C-1 e o sinal forte em δ 74 refere-se aos carbonos C-2, C-3 e C-5. Os dupletos que aparecem nas regiões de δ 81-90 e δ 60-65 são relativos aos carbonos C-4 e C-6. Pode-se perceber que não há nenhuma mudança significativa entre os espectros considerados.

Em δ 171 vê-se, muito sutilmente, o pico associado ao carbono da carboxila em C-6 da cadeia de anidroglicose oxidada da celulose. O sinal δ 148,2 é geralmente atribuído à presença de furfural, metil furfural e outros materiais furânicos obtidos de carboidratos da madeira, como a hemicelulose, após o tratamento térmico.⁴⁷ Segundo a literatura,¹⁰⁸ um pico de baixa intensidade pode ser encontrado entre 152-155 ppm e estaria associado ao surgimento de C-2 de furanos produzidos pelo calor. O resultado só foi observado quando se ampliou consideravelmente aquela região do gráfico.

O espectro mostra um pico de sinal na região de δ 74, seguido por um ombro em δ 72. O primeiro valor, δ 74, está ligado à ressonância dos carbonos C-2, C-3 e C-5 e é comumente encontrado em celulose não oxidada. Já o segundo valor, δ 72, é atribuído à ressonância dos mesmos carbonos e é atribuída à celulose oxidada.

Em linhas gerais, os espectros encontrados pela técnica de NMR ^{13}C PMAS não revelaram alterações estruturais nas amostras consideradas, o que significaria que, estruturalmente, as amostras não foram influenciadas pelo tratamento térmico. Além disso, trata-se de uma técnica não invasiva. Porém, a grande dificuldade neste caso é o alto valor para se comprar e manter um equipamento de ressonância magnética nuclear.

5.8. Espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada

Os espectros obtidos foram muito parecidos para todas as espécies. Apenas alterações muito sutis foram detectadas. A Figura 49 apresenta um espectro obtido para amostras de *Eucalyptus citriodora* e a Figura 50 para amostras de *Araucaria angustifolia*, ambos tratados a 102 °C e 180 °C.

Em ambos os espectros, procurou-se por picos que sofreriam alterações devido à presença da guaiacila, existente em maior quantidade na lignina das coníferas¹⁰⁹

Figura 49 – Espectro de FTIR para amostras de *Eucalyptus citriodora* tratados a (—) 102 °C e (—) 180 °C.

Observou-se um aumento relativo para os picos em 1607 cm⁻¹ para o Eucalyptus e Araucária e 1515 cm⁻¹ para a Araucária após o tratamento térmico. Estes picos resultam das vibrações do anel aromático, indicando que o conteúdo relativo de lignina da amostra tratada termicamente aumentou. A literatura aponta que é natural a ocorrência de um deslocamento do pico de 1270 para 1296 cm⁻¹ quando as amostras são tratadas em

temperaturas próximas a 200 °C.^{110,111} Na Araucária tratada a 180 °C, foi observado um pequeno pico para o comprimento 1296 cm⁻¹ (Figura 50). Outros trabalhos sugeriram que estes picos poderiam estar ligados também à degradação da hemicelulose, cujos subprodutos acelerariam a degradação da lignina por via reação de condensação.^{112,113}

A redução do pico em 1640 cm⁻¹ indica redução de absorção devido à água, confirmando uma fase livre de água nas amostras para altas temperaturas.⁸⁸ Os picos 1440 cm⁻¹ aumentou para a Araucária e reduziu para o Eucalipto.

A distinção dos picos 1315 e 1335 cm⁻¹ são característicos de celulose cristalina,¹¹⁴ mais uma evidência da sua cristalinização quando o tratamento térmico ocorreu em temperaturas elevadas. Para a Araucária, o mesmo resultado não foi observado. Ao contrário, os picos regrediram o que pode significar um aumento relativo de outros subprodutos de degradação na superfície.

Na Figura 49 pode-se observar um deslocamento e uma redução do pico 1032 cm⁻¹. Na Araucária, este pico aumentou consideravelmente após o tratamento térmico, Figura 50. Este pico está associado a deformações e aumento de comprimento das ligações entre carbono e oxigênio de éteres e alcoóis¹¹⁵. Para o Eucalipto o comportamento foi oposto ao previsto na literatura. Folhosas sofrem degradação mais acelerada quando comparada às coníferas, principalmente devido às catalisações da lignina a partir de subprodutos de extrativos e da decomposição da hemicelulose. Este processo pode ter contribuído para uma redução do estresse superficial, minimizando a ocorrência de torções e alterações dos modos vibracionais dos grupos C-O.

O pico 1171 cm⁻¹ também aumentou quando o Eucalipto foi tratado a 180 °C. Na literatura, o surgimento desses picos é associado ao surgimento de difenilmetano na lignina durante o aquecimento.¹¹⁶ Já o pico 1221 cm⁻¹ reduziu em ambas espécies após o tratamento térmico.

Foi observado um aumento do pico 744 cm⁻¹ para a Araucária. Essa variação geralmente está associada à migração de extrativos para a superfície, levando ao surgimento de ésteres.¹¹⁷

Figura 50 - Espectro de FTIR para amostras de *Araucaria angustifolia* tratados a (--) 102 °C e (--)180 °C.

Não foi possível obter um espectro publicável para o *Eucalyptus grandis*. Acredita-se que a rugosidade da superfície tenha dificultado a obtenção do espectro. O *Pinus elliotti* apresentou comportamento semelhante à Araucária. Na Tabela 8 são mostrados os principais picos observados e suas origens segundo a literatura.^{118,119}

Tabela 8 – Picos e respectivas origens dos grupos por meio da técnica FTIR-ATR.

Pico (cm ⁻¹)	Origem
744	Vibração C-O
1030	Deformação CH aromático; deformação C-O em álcool e éteres; estiramento C-O-C dialquil éteres.
1220	Lactonas, fenóis, diarileteres, OH- celulose, aril aldeído.
1272-1296	Éster e fenol
1420-1440	Deformação C-H no plano (celulose); vibrações anel (lignina)
2856, 2928 e 3012	Estiramento CH

6. CONCLUSÕES

As madeiras quando tratadas termicamente apresentaram um grande aumento nas suas características hidrofóbicas. Entre 140 e 160 °C o ângulo de contato se manteve relativamente estável para todas as amostras. O envelhecimento reduziu ligeiramente os valores do ângulo de contato ao longo do período. Estudos detalhados sobre o envelhecimento serão necessários ainda para averiguar *in loco* o que acontece superficialmente para se explicar o fenômeno. Mas em 200 °C todas as amostras apresentaram grandes empenamentos e rachaduras.

O espectro de raios-X revelou um aumento da cristalinidade na superfície da madeira para tratamentos térmicos feitos em temperaturas mais altas, justificando o aumento da hidrofobicidade para tratamentos térmicos em temperaturas altas.

O tratamento térmico foi eficiente para minimizar efeitos de empenamentos e torções devido à contração/expansão da madeira.

Especificamente para os tratamentos térmicos entre 140 e 160 °C, as amostras apresentaram bom fator anisotrópico, excetuando-se a espécie *Eucalyptus grandis*.

As técnicas de análise térmica revelaram as temperaturas em que fenômenos físicos e químicos ocorriam na madeira, bem como garantiram que as amostras não se degradavam durante os tratamentos térmicos utilizados neste trabalho.

O método CIE Lab foi suficiente para perceber diferenças entre as diversas cores (ou tons de cores) obtidas através dos tratamentos térmicos. Além disso, o método mostrou-se capaz de separar as coníferas das folhosas neste trabalho, já que os parâmetros a^* e b^* tenderam a decrescer nas folhosas e assumiram comportamento oposto nas coníferas.

A análise multivariada de dados permitiu classificar as cores de todas as amostras utilizadas no experimento com relativa facilidade e precisão. A partir de parâmetros de obtenção rápida (L , a^* e b^*) foi possível encontrar no dendrograma gerado, os catorze grupos identificados pelo olho humano.

A técnica de ressonância magnética não permitiu fazer nenhuma distinção entre as madeiras duras e moles e nem em madeiras de um mesmo grupo, antes e após o tratamento térmico. Um novo estudo, dessa vez considerando o tempo de relaxação nuclear de átomos de carbono e hidrogênio, poderá ser feito para se tentar distinguir coníferas de folhosas através da técnica de ressonância magnética nuclear.

A técnica de FTIR-ATR, mesmo apresentando baixa intensidade de sinal, reforçou estudos anteriores e colaborou na explicação do por que a hidrofobicidade sofreu acréscimo, além de ter permitido a distinção entre coníferas e folhosas, acompanhando as variações produzidas pela guaiacila durante o tratamento térmico. Também forneceu informações que sugeriram alguns mecanismos de degradação da madeira, especialmente da hemicelulose e da celulose.

7. REFERÊNCIAS¹

- ¹ GIUDICE, R.R. Proposta do Governo Brasileiro para a Gestão das Florestas Públicas e Fomento das Atividades Florestais. Disponível em: [http://www.ecoeco.org.br/conteudo/publicacoes/encontros/vi en/mesa2/Proposta do Governo Federal brasileiro para a gest o florestal.pdf](http://www.ecoeco.org.br/conteudo/publicacoes/encontros/vi%20en/mesa2/Proposta%20do%20Governo%20Federal%20brasileiro%20para%20a%20gest%C3%A3o%20florestal.pdf). Acesso em: 05 de maio de 2009.
- ² Food and Agriculture Organization. Disponível em: <http://www.fao.org/forestry/41256/en/> Acesso em: 17 de maio de 2009.
- ³ SMOOK, G.A., **Handbook for pulp & paper technologists**. 2 ed., 1994. p. 419. ISBN 10: 0969462816.
- ⁴ CALIL JÚNIOR, C.; ROCCO, F.A.; DIAS, A.A. **Dimensionamento de elementos estruturais de madeira**. São Carlos: Manole, 2003. 152 p.
- ⁵ DINWOODIE, J.M. **Timber: its nature and behavior**. New York: Van Nostrand Reynold Company Inc. 1981. 101 p.
- ⁶ SHIRAISHI, N.; HON, D. N. S. **Wood and Cellulosic Chemistry** , 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2001. ISBN 0-8247-0024-4.
- ⁷ FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood handbook: wood as an engineering material**, 1999. 463 p.
- ⁸ SANTANA, M.A.E.; OKINO, E.Y.A. Chemical composition of 36 Brazilian Amazon forest wood species. **Holzforschung**, 61, p.469-477, 2007.
- ⁹ BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Madeiras brasileiras**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/lpf/madeira/introducao.htm>>. Acesso em: 14 de maio de 2009.
- ¹⁰ FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, utrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.
- ¹¹ DUMITRIU, S. **Polysaccharides – structural diversity and functional versatility**. 2. ed., 2004. ISBN: 9780824754808
- ¹² PILO-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E.A., MORAES, A.L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v.16, n.5, p.435-448, 1993.
- ¹³ WATANABE T.J. et al. Binding site analysis of the ether linkages between lignin and hemicelluloses in lignin-carbohydrate complexes by oxidation. **Agricultural Biology and Chemistry**, v. 53, n. 8, p. 2233-2252, 1989

---

¹ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6023.

-
- ¹⁴ JEFRIES, T.W. Biodegradation of lignin-carbohydrate complexes, **Biodegradation**, v. 1, n. 2-3, p. 163-176, 1990.
- ¹⁵ BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. **Monomers: polymers and composites from renewable resources**. Elsevier, 2008. ISBN: 978-0-08-045316-3.
- ¹⁶ REITZ, P.R.; KLEIN, R.M.; REIS, A. **Projeto Madeira de Santa Catarina**. Itajaí: Herbário Barbosa Rodrigues, 1978. 320 p.
- ¹⁷ INOUE, M.T., RODERJAN, C.V., KUNIYSHI, Y.S. **Projeto Madeira do Paraná**. Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná, 1984. 260 p.
- ¹⁸ MAINIERI, C.; CHIMELO, J.P. **Fichas de características das madeiras brasileiras**. São Paulo: IPT, 1989. 418 p.
- ¹⁹ CARVALHO, P.E.R. **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira**. EMBRAPA: CNPF/SPI, 1994. 640 p.
- ²⁰ JANKOWSKY, I.P. et al. **Madeiras brasileiras**. Caxias do Sul: Spectrum, 1990. 172 p.
- ²¹ HELLMMEISTER, J.C., *Sobre a determinação de características físicas da madeira*. 1973. 161p., Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1973.
- ²² SABER, A.A. et al., Identificação de áreas para o florestamento no espaço total do Brasil. **Estudos avançados**, v. 4, n. 9, p. 63-119, 1990.
- ²³ VASQUES, A.G. et al., Uma síntese da contribuição do gênero *Pinus* para o desenvolvimento sustentável no Sul do Brasil, **Floresta**, v. 37, n. 3, p. 445-450, 2007.
- ²⁴ BALDANZI, G., MALINOVSKI, J.R., Ensaio comparativo de diferentes origens de *Pinus taeda* e *Pinus elliottii*. **Floresta**. v. 6, n. 1, p. 8, 1976.
- ²⁵ MORESCH, J.C., Levantamento da qualidade da madeira em plantações artificiais de *Pinus elliotti* nos estados do sul do Brasil. **Floresta**, v. 8, n. 1, p. 39-40, 1977.
- ²⁶ VALVERDE, S.R.; SOARES, N.S.; SILVA, M.L. Desempenho da exportação brasileira de celulose, **Árvore**, v.30, n.26, p. 1017-1023, 2006.
- ²⁷ BRACELPA - Associação Brasileira de Celulose e Papel. **Números do setor**. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br>> Acesso em: 05 de maio de 2009.
- ²⁸ STAM, A.J.; SEBORG. Resin-treated, compressed wood. **Transactions of the American Institute of Chemical Engineers**, v. 37, p. 385-397, 1941.
- ²⁹ STAM, A.J, BURR, H.K. and KLINE, A.A. . Staybwood. Heat stabilized wood. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 38, n. 6, p. 630-634, 1946.
- ³⁰ Finnish ThermoWood Association. **ThermoWood Handbook**. Helsinki, Finland. 08-04-2003.
- ³¹ RetiWood bois retifié. Disponível em: <<http://www.retiwood.com>> Acesso em: 05 de maio de 2009.

- ³² Le Bois Perdure – PCI Technologies. Disponível em: < <http://www.perdure.com>>. Acesso em: 05 de maio de 2009.
- ³³ SHAFIZADEH, F.; CHIN, P.P.S. Thermal deterioration of Wood. In: Goldstein, I. S. (Ed.). *Wood Technology: chemical aspects*. Washington: American Chemical Society, p. 57-81, 1977.
- ³⁴ BOURGOIS, J.; GUYONNET, R. Characterization and analysis of torrified Wood. **Wood Science and Technology**, v. 22, n. 2, p. 143-155, 1988.
- ³⁵ CHOW, S. Z. Infrared spectral characteristics and surface inactivation of Wood at high temperatures. **Wood Science and Technology**, v. 5, n. 1, p. 27-39, 1971.
- ³⁶ MITCHELL, P.H. Irreversible property changes of small loblolly pine specimens heated in air nitrogen, or oxygen. **Wood and Fiber Science**, v. 20, n. 3, p. 320-355, 1988.
- ³⁷ GARROTE, G. DOMINGUEZ, H. e PARAJÓ, J.C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 57, n. 3, p. 191-202, 1999.
- ³⁸ BOURGOIS, J., BARTHOLIN, M.C. e GUYONNET, R. Thermal treatment of Wood: analysis of the obtained product. **Wood Science and Technology**, v. 23, n. 4, p. 303-310, 1989.
- ³⁹ MITCHELL, R. L., SEBORG, R.M., and MILLETT, M.A. Effect of heat on the properties and chemical composition of Douglas-fir Wood and its major components. **Journal of the Forest Products Research Society**, v. 3, n. 4, p. 38-42, 1953.
- ⁴⁰ STAM, A. J. **Wood and cellulose science**. New York: Ronald Press, 1964.
- ⁴¹ BEALL, F.C. Thermogravimetric analysis of Wood lignin and hemicelluloses. **Wood and Fiber**, v.1, n.3, p. 215-226, 1969.
- ⁴² BEALL, F.C. Differential calometric analysis of Wood and Wood components. **Wood Science and Technology**, v. 5, n. 3, p. 159-175, 1971.
- ⁴³ SIVONEN, H. et al. Magnetic resonance studies of thermally modified Wood. **Holzforshung**, v. 56, n. 6, p. 648-654, 2002.
- ⁴⁴ WEILAND, J.J.; GUYONNET, R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified Wood using DRIFT spectroscopy. **Holz als Roh and Werkstoff**, v. 61, n. 3, p. 216-220, 2003.
- ⁴⁵ SIAU, J.F. **Flow in Wood**. Syracuse: Syracuse University Press, 1971. 131 p.
- ⁴⁶ KIM, D. Y.; NISHIYAMA, Y.; WADA, M.I.; KUGA, S.; OKANO, T. Thermal decomposition of cellulose crystallites in Wood. **Holzforshung**, v.55, n.5, p. 521-524, 2001.
- ⁴⁷ FENGEL, D.; WEGENER, G., **Wood: chemistry, ultrasctructure, reactions**. Berlim: Walter de Gruyter, 1989.
- ⁴⁸ WINDEISEN, E.; STROBEL, C.; WEGENER, G. Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. **Wood Science and Technology**, v. 41, p. 523-536, 2007.

-
- ⁴⁹ NASSAR, M.M.; MACKAY, G.D.M. Mechanism of thermal decomposition of lignin. **Wood and Fiber Science**, v. 16, n.3, p. 441-453, 1984.
- ⁵⁰ SARNI, F. et al. Effect of heat treatment on oak Wood extractable compounds. **Holzforschung**, v. 44, n. 6, p. 461-466, 1990.
- ⁵¹ SUDO, K. SHIMIZU, K. and SAKURAI, K. Characterization of steamed Wood lignin from beech Wood. **Holzforschung**, v.39, n.5, p.281-288, 1985.
- ⁵² TJEERDSMA, B.F; BOONSTRA, M.; PIZZI, A.; TEKELY, P.; MILITZ, H. Characterization of thermally treated Wood: molecular reasons for wood performance improvement. **Holz als Roh und Werkstoff**, v. 56, n. 3, p. 149-153, 1998.
- ⁵³ SANDER, C.; KOCH, G. Effects of acetylation and hydrothermal treatment on lignin as revealed by cellular UV-spectroscopy in Norway spruce (*Picea abies*). **Holzforschung**, v. 55, n. 2, p. 193-198, 2001.
- ⁵⁴ BLAND, D.E.; LOGAN, A.F. The properties of syringyl, guaiacyl and *p*-hydroxyphenyl artificial lignins. **Biochemical Journal**, v. 95, p. 315-320, 1965.
- ⁵⁵ PARHAM, R.A. **TAPPI** v. 65, n.4, p.127-?, 1982.
- ⁵⁶ NUOPPONEN, M. et al. The effects of a heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. **Wood Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 109-115, 2003.
- ⁵⁷ MANNIEN, A.M.; PASANEN, P.; HOLOPAINEN, J.K. Comparing the atmospheric emissions between air-dried and heat-treated Scots pine Wood. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 11, p. 1763-1768, 2002.
- ⁵⁸ MAYES, D.; OKSANEN, O. **ThermoWood Handbook**. Finland: Finnforest, 2002.
- ⁵⁹ RUSCHE, H. Thermal degradation of Wood at temperatures up to 200 deg C. part II. reaction kinetics of loss of mass during heat treatment of Wood. **Holz als Roh und Werkstoff**, v. 31, n. 8, p. 307-312, 1973.
- ⁶⁰ MILLETT, M.A.; GERHARDS, G.C. Accelerated aging: residual weight and flexural properties of Wood heated in air at 115 °C to 175 °C. **Wood Science**, v. 4, n. 4, p. 193-201, 1972.
- ⁶¹ ALMEIDA, G.; ASSOR, C.; PERRÉ, P. The dynamic of shrinkage/moisture content behavior determined during the drying of micro-samples. **Drying Technology**. v.26, n. 9, p. 1118-1124, 2008.
- ⁶² BEKHTA, P.; NIEMZ, P. Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce Wood. **Holzforschung**, v. 57, n. 5, p. 539-546, 2003.
- ⁶³ PARK, B.S.; FURUNO, T.; UEHARA, T. Histochemical changes of Wood surfaces irradiated with ultraviolet light. **Mokuzai Gakkaishi**, v. 42, p. 1-9, 1996.

- ⁶⁴ KATAOKA, Y.; KIGUCHI, M. Depth profiling of photo-induced degradation in Wood by FT-IR microspectroscopy. **Journal of Wood Science**, v. 47, n. 4, p. 325-327, 2001.
- ⁶⁵ MITSUI, K. MURATA A., TOLVAJ, L. Investigation of the change in the DRIFT spectra of light-irradiated Wood with heat treatment. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 61, n. 2, p. 82, 2003.
- ⁶⁶ MULLER, U. et al. Yellowing and IR-changes of spruce Wood as the result of UV-irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B**, v. 69, p. 97-105, 2003.
- ⁶⁷ OHKOSHI, M. FTIR-PAS study of light-induced changes in surface of acetylated or polyethylene glycol-impregnated Wood, **Journal of Wood Science**, v. 48, p. 394-401, 2002.
- ⁶⁸ CHOW, S.Z. and MUKAI, H.N. Effect of thermal degradation of cellulose on Wood-polymer bonding. **Wood Science**, v. 4, n. 4, p. 202-208, 1972.
- ⁶⁹ MITSUI, K., MURATA, A. TSUCHIKAWA, S. KOHARA, M. Wood photography using light irradiation and heat treatment. **Application Color Research & Application**, v. 29, n. 4, p.312-316, 2004.
- ⁷⁰ MITSUI, K. Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment: Part 2. Effect of light-irradiation time and wavelength. **Holz als Roh und Werkstoff**. v. 62, n. 1, p. 23-30, 2004.
- ⁷¹ MYERS, D. **Surface, interfaces and colloids: Principles and Applications**. NY: VCH, 1990, cap. 17, 433.p. ISBN 1-56081-033-5
- ⁷² WU, X.; SHI, G. Production and characterization of stable superhydrophobic surfaces based on copper hydroxide nanoneedles mimicking the legs of water striders. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 23, p. 11247-11252, 2006.
- ⁷³ LEE, H.J.; MICHELSEN, S. Preparation of a superhydrophobic Rough Surface. **Journal of Polymer Science: Part B**, v. 45,n. 3, p. 253-261, 2007.
- ⁷⁴ ATKINS, P.W. **Físico-Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2003. v. 1
- ⁷⁵ SHEIKL, M., DUNKY, M. Measurement of dynamic and static contact angles on wood for the determination its surface tension and penetration of liquids into the wood surface, **Holzforschung**, v. 52, n. 1, p. 89-94, 1998.
- ⁷⁶ CHAN, C.M. **Polymer Surface Modification and Characterization**. New York: Hanser, 1994.
- ⁷⁷ DORRER, C.; RUEHE, J. Advancing and receding motion of droplets on ultrahydrophobic post surfaces. **Langmuir**, v. 22, n. 18, p. 7652-7657, 2004.
- ⁷⁸ YOSHIMITSU, Z.; et al. Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets. **Langmuir**, v.18, n.15, p. 5818-5822, 2002.
- ⁷⁹ BRANDON, S.; et al. Partial wetting of chemically patterned surfaces: The effect of drop size. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.263, n.1, p.237-243, 2003.

-
- ⁸⁰ MCHALE, G.; SHIRTCLIFFE, N. J.; NEWTON, M. I. Super-hydrophobic and super-wetting surfaces: Analytical potential? **Analyst**, v.129, n.4, p.284 – 287, 2004.
- ⁸¹ ZHANG, J.L.; HAN, Y.C. Shape-Gradient Composite Surfaces: Water Droplets Move Uphill, **Langmuir**, v.23, p.6136-6141, 2007.
- ⁸² LIPTÁKOVÁ, E., KÚDELA, J. Analysis of the wood wetting process, **Holzforschung**, v.48, n.2, p.139-144, 1994.
- ⁸³ WALINDER, M.E.P., JOHANSSON, I., Measurement of wood wettability by the Wilhelmy method, part 1, **Holzforschung**, v.55, n.1, p.21-32, 2001.
- ⁸⁴ GINDL, M. et al., Effects of surface ageing on wettability, surface chemistry and adhesion of wood, **Holz as Roh-und Werkstoff**, v.62, n.4, p.273-280, 2004.
- ⁸⁵ SHAW, D. J. *Introdução à química dos colóides e de superfície*. São Paulo: EDUSP, 1975.
- ⁸⁶ MANTANIS, G.I; YOUNG, R.A. Wetting of wood. **Wood Science and Technology**, v.31, n.5, p.339-353, 1997
- ⁸⁷ WENZEL R. N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 28, n.8, p.988-994, 1936.
- ⁸⁸ HAKKOU, M., et al, Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis, **Polymer Degradation and Stability**, v.89, n.1, p.1-5, 2005.
- ⁸⁹ FERREIRA, V. L. P. **Colorimetria em alimentos**. Instituto de Tecnologia de Alimentos. Campinas, 1991. 43 p.
- ⁹⁰ STEJSKAL, E.O.; MEMORY, J.D. **High Resolution NMR in the Solid State**: fundamentals of CP/MAS. Oxford: Oxford University Press, 1994. 208 p. ISBN-13: 978-0195073805
- ⁹¹ JOHNSON, R.; WICHERN, D. **Applied Multivariate Statistical Analysis**, Prentice Hall; 6 ed., 2007. p. 800. ISBN-13: 978-0131877153.
- ⁹² ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7190**: projeto de estruturas de madeira. Rio de Janeiro, ABNT, 1997.
- ⁹³ MACKENZIE, R.C. **Differential Thermal Analysis**: fundamental aspects. New York: Academic Press, 1978. 775p. v. 1
- ⁹⁴ WALINDER, M.E.P., Study of Lewis acid-base properties of wood by contact angle analysis, **Holzforshung**, v.56, n.4, 2002.
- ⁹⁵ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7190**: projeto de estruturas de madeira. Rio de Janeiro. ABNT, 1997.
- ⁹⁶ IMAGE J (Image Processing and Analysis in Java). Disponível em: <<http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html>>. Acesso em: 01 de maio de 2009.
- ⁹⁷ Dektak 150 Profiler, **User's Manual**, VEECO, 2007. 349 p.

-
- ⁹⁸ ColorQA Pro System III. Disponível em: <<http://www.pocketspec.com/>>. Acesso em: 01 de maio de 2009.
- ⁹⁹ BRISOLARI, A. **Estudo da molhabilidade em madeiras tropicais ou de reflorestamento por medidas de ângulo de contato e de permeabilidade**. 2008. 98p., Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- ¹⁰⁰ MACHADO, G.O. **Preparação e caracterização de CMD e CMC grafitada**. 2000. 101p., Dissertação(Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- ¹⁰¹ BHUIYAN, M.T.R.; HIRAI, N.; SOBUE, N. Changes of crystallinity of Wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. **Journal of Wood Science**. V. 46, n.6, p. 341-436, 2000.
- ¹⁰² KUBOJIMA, Y.; OKANO, T.; OHTA, M. Vibrational properties of heat-treated Green Wood. **Journal of wood science**, v. 46, n.1, p. 63-67, 1998.
- ¹⁰³ BHUIYAN, M.T.R.; HIRAI, N.; SOBUE, N. Effect of intermittent heat treatment on crystalinity in wood cellulose. **Journal of Wood Science**. V. 47, n.5, p. 336-341, 2001.
- ¹⁰⁴ BRITO, J.O. et. AL, Densidade básica e retratibilidade da madeira de Eucalyptus grandis, submetida a diferentes temperaturas de termorretificação, **Cerne**, v.12, n.12, p.182-188, 2006.
- ¹⁰⁵ ZENID, G.J. **Madeira: Uso sustentável na construção civil**, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, SVMA, 2 ed., São Paulo, 2009.
- ¹⁰⁶ PHUONG, L.X.; Takayama, M.; SHIDA, S.; MATSUMOTO, Y.; AOYAGI, T. Determination of the accessible hydroxyl groups in heattreated Styra tonkinensis (Pierre) Craib ex Hartwich wood by hydrogen-deuterium exchange and 2H NMR spectroscopy, **Holzforschung**, v.61, n.5, p.488-491, 2007
- ¹⁰⁷ DINIZ, J.M.B.F.; GIL M.H; CASTRO, J.A.A.M. Hornification—its origin and interpretation in wood pulps. **Wood Science and Technology**,v.37,n.6, p. 489-494, 2004.
- ¹⁰⁸ KIM, M. G.; BOYD, G.; STRICKLAND R. Adhesive properties of furfural-modified phenol-formaldehyde resins as oriented strandboard binders. **Holzforschung** v.48, n.3, p.262-267, 1994.
- ¹⁰⁹ SARKANEN, K.V.; HERGERT, H.L. **Lignins-occurrence, formation, structure and reactions**. Ed. John Wiley, New York, 1971.
- ¹¹⁰ WIKBERG, H.; MAUNU, S.L. Characterisation of thermally modified hard and softwoods by ¹³CPMAS NMR. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, n. 4, p. 461-466, 2004.
- ¹¹¹ SARKANEN, K.V.; CHANG, H.M.; ERICSSON, B. Species Variarion in lingnins I. Infrared Spectra of Guaiacy I and syringil models, **Tappi**, 50, v. 11P1, p. 572-575, 1967.

-
- ¹¹² GARROTE, G.; DOMINGUEZ, H.; PARAJÓ, J.C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 57, p. 191-202, 1999.
- ¹¹³ AOYAMA, M.; SEKI, K.; SAITO, N. Solubilization of bamboo grass xylan by steaming treatment, **Holzforschung**, v.49, n. 3, p. 193-196, 1995.
- ¹¹⁴ COLOM X.; CARRILLO, F.; NOGUES, F.; GARRIGA, P. Structural analysis of photodegraded Wood by means of FTIR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 3, p. 543-549, 2003.
- ¹¹⁵ KOTILAINEN, R.A.; TOIVANEN, T.J.; ALÉN, R. J. FTIR monitoring of chemical changes in softwoods during heating. **Journal of wood chemistry and technology**, v.20, n. 3, p. 307-320, 2000.
- ¹¹⁶ FUNAOKA, M.; KAKO, T.; ABE, I. Condensation of lignin during heating of wood. **Wood Science and Technology**, v. 24, n. 3, p. 277-288, 1990.
- ¹¹⁷ NUSSBAUM, R.; STERLEY, M. The effect of wood extractive content on glue adhesion and surface wettability. **Wood and Fiber Science**, v.34,n.1, p.57-71. 2002.
- ¹¹⁸ FAIX, O. Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. **Holzforschung**, v.45, Supl., p. 21-27, 1991.
- ¹¹⁹ KACURAKOVA, M.; CAPEK, P.; SASINKOVA, V. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v.43,n. 2, p.195-203, 2000.