UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS
GRUPO DE POLÍMEROS BERNHARD GROSS

ANDRÉ BRISOLARI

Estudo da Molhabilidade em Madeiras Tropicais ou de Reflorestamento por Medidas de Ângulo de Contato e de Permeabilidade

SÃO CARLOS – SP
2008

ANDRÉ BRISOLARI

Estudo da Molhabilidade em Madeiras Tropicais ou de Reflorestamento por Medidas de Ângulo de Contato e de Permeabilidade

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.
Orientadora: Profª. Dra. Débora Gonçalves.

SÃO CARLOS – SP

2008

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

Brisolari, André

Estudo da molhabilidade em madeiras tropicais ou de reflorestamento por medidas de ângulo de contato e de permeabiblidade/ André Brisolari; orientadora Débora Gonçalves.-- São Carlos, 2008.

98 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo

1.Madeira. 2. Ângulo de contato 3. Molhabilidade. 4. Permeabilidade. I. Título.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Benedicto e Soeli, aos meus irmãos Alessandra e Alexandre, por me darem incentivo, carinho e coragem para enfrentar todos os momentos da minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo grande mistério da vida e por ter dado tudo o que conquistei;

À professora Débora Gonçalves pela orientação, amizade, transmissão de conhecimentos e confiança no desenvolvimento do trabalho;

A CAPES pelo apoio financeiro, fundamental para o desenvolvimento deste trabalho;

Aos professores: Almir, pela amizade, discussões e entusiasmo e ao Calil por fornecer ajuda e a estrutura do seu laboratório para a execução das medidas de permeabilidade;

Aos amigos e colaboradores, Rodrigo (Guidoval), Francis e Márcio por terem dado uma grande ajuda e apoio no decorrer do trabalho, assim como as idéias e discussões;

À Kátia pelo grande carinho, companheirismo, apoio e incentivo em todos os momentos da minha vida;

A todos os meus familiares que me apoiaram e, em especial aos meus sobrinhos Rafael e Gustavo e a minha cunhada Agnesia;

Aos meus amigos da sala 18 e do grupo de polímeros: Juliana e Andrey (irmãos), Bruna, Rafael, Raquel, Adriana Pavinatto, Vananélia (Vana), Marcela, Dilleys e Heurison, Edvaldo, Marcelo, Maurício, Pagliai, Valquíria, Elaine, Alexandre, Washington, Luana e Guilherme;

Aos meus verdadeiros amigos conquistados no decorrer da vida acadêmica: Renata e Murillo, Tati e Daniel Picon, Letícia, Edilaine, Analine, Rafael (Zampa), Fernando Galetti, Juliana Pinotti, Edson, Karla (Kaká), Neuza (EESC).

Ao pessoal técnico: Rosângela, Níbio, Ademir, Bertho, Felipe e Débora Balogh pela ajuda.

Ao pessoal da seção acadêmica e biblioteca pela prontidão em servir.

“ A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo estudar a molhabilidade e a permeabilidade para quatro espécies de madeiras tropicais (*Pinus elliottii*, *Araucaria angustifolia*, *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus citriodora*). A molhabilidade é um parâmetro importante para a caracterização de diferentes espécies de madeira e, portanto, depende de fatores como o estado de limpeza da superfície da madeira, orientação das fibras, tipo de amostra (alburno ou cerne), secagem, tratamentos térmicos e químicos, rugosidade superficial, etc. Primeiramente, investigamos a molhabilidade para as quatro espécies tropicais por medida de ângulo de contato aparente para diferentes solventes na superfície da madeira. As amostras foram tratadas termicamente no intervalo 100 – 200º C, por 8h e foi utilizado o método da gota séssil e um goniômetro. Os valores dos ângulos de contato foram maiores para as amostras submetidas aos tratamentos térmicos, indicando um aumento no caráter hidrofóbico da madeira. A técnica de ângulo de contato não foi eficiente para tratamentos térmicos superiores a 200º C, devido a sua degradação. No experimento de permeabilidade foi utilizado um fluxo de ar através das amostras com poros fechados e abertos. Foi verificado um acréscimo de 82 % na vazão para as situações de poros abertos no *Eucalyptus citriodora*. Nossos resultados permitem detectar mudanças consideráveis na molhabilidade e permeabilidade da madeira, sendo informações valiosas para a conservação e utilização destas madeiras.

Palavras-chave: Madeira. Ângulo de contato. Molhabilidade. Permeabilidade.

ABSTRACT

The present work aims to study wettability and permeability of tropical wood species (*Pinus elliotti*, *Araucaria angustifolia*, *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus citriodora*). The wettability is an important parameter for characterizing wood species and depends on factors such as cleaning state of the wood surface, orientation of the wood fibers, type of sample (sapwood or heartwood), drying, thermal and chemical treatments, surface roughness, etc. First, we investigated the wettability by measuring the apparent contact angles of different solvents on the wood surfaces. The samples were heat-treated from 100 to 200 °C for 8 h, and the contact angles measured by the sessile drop method with a home-made goniometer. For samples heat treated below 200 °C, higher values of contact angles were obtained, indicating a hydrophobic character for thermal treated woods. After this temperature, the wood degradation took place. For permeability experiments, a flow of air was used for wood samples with closed and open pores. An increase of 82% in flow was verified for open pores woods such as *Eucalyptus citriodora*. Our results allowed us to detect considerable changes on wood wettability and permeability properties of wood and that are powerful information for conservation and use of these woods.

Keywords: Wood. Contact angle. Wetting. Permeability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Área de florestas plantadas e nativas certificadas no Brasil	16
Figura 2.	Direções ortogonais da madeira	21
Figura 3.	Estrutura macroscópica do tronco da árvore em corte transversal	22
Figura 4.	Fórmula da unidade estrutural da celulose	27
Figura 5.	Esquema ilustrativo mostrando a organização da celulose na parede celular	28
Figura 6.	Elementos precursores da lignina	29
Figura 7.	Estrutura em camadas da parede celular de uma fibra	31
Figura 8.	Distribuição da umidade pela madeira na árvore viva	33
Figura 9.	Ilustração de alguns tipos de molhabilidade de sólidos por um líquido	41
Figura 10.	Esquema das medidas de ângulo de contato e da tensão superficial	42
Figura 11.	Histerese no ângulo de contato	42
Figura 12.	Aquisição das madeiras utilizadas para a preparação das amostras	47
Figura 13.	Formato final das amostras utilizadas nas medidas: (a) ângulo de contato; (b) permeabilidade a gás	48
Figura 14.	Equipamentos utilizados: (a) goniômetro e a foto da gotícula na madeira; (b) medidor de fluxo e conjunto para acoplar a amostra	49

Figura 15.	Impermeabilização das amostras para as medidas de permeabilidade	51
Figura 16.	Esquema geral de utilização das amostras para as medidas	53
Figura 17.	Fluxômetros utilizados: (a) 20 a 180 $mL.m^{-1}$; (b) 10 a 100 $L.h^{-1}$; (c) 100 a 1100 $L.h^{-1}$	54
Figura 18.	Variação da densidade pela temperatura para as quatro espécies de madeira	63
Figura 19.	Avaliação percentual da perda de massa pela temperatura das amostras: (a) *Pinus elliottii*; (b) *Araucaria angustifolia*; (c) *Eucalyptus citriodora*; (d) *Eucalyptus grandis*	65
Figura 20.	Ângulo de contato para o *Pinus elliottii*: (a) água; (b) etilenoglicol	68
Figura 21.	Ângulo de contato para o alburno da *Araucaria angustifolia* utilizando água como solvente	70
Figura 22.	Ângulo de contato para o cerne da *Araucaria angustifolia*: (a) água; (b) etilenoglicol	71
Figura 23.	Ângulo de contato para o alburno do *Eucalyptus grandis*: (a) água; (b) etilenoglicol	73
Figura 24.	Ângulo de contato para o cerne do *Eucalyptus grandis*: (a) água; (b) etilenoglicol	75
Figura 25.	Ângulo de contato para o alburno do *Eucalyptus citriodora*: (a) água; (b) etilenoglicol	77
Figura 26.	Ângulo de contato para o cerne do *Eucalyptus citriodora*: (a) água; (b) etilenoglicol	79

Figura 27. Medidas de ângulo de contato para o envelhecimento da superfície da madeira: (a) alburno da *A. angustifolia*; (b) cerne da *A. angustifolia*; (c) *P. elliottii* 81

Figura 28. Medidas de ângulo de contato para o envelhecimento da superfície da madeira: (a) *E. citriodora* alburno; (b) *E. citriodora* cerne; (c) *E. grandis* alburno; (d) *E. grandis* cerne 83

Figura 29. Comparação por método estatístico da permeabilidade entre as espécies, cortes e desobstrução dos poros da madeira 86

Figura 30. Permeabilidade para a *Araucaria angustifolia* nos cortes longitudinal e transversal 87

Figura 31. Permeabilidade do *Pinus elliottii* nos cortes longitudinal e transversal 88

Figura 32. Permeabilidade do *Eucalyptus citriodora* para o alburno no corte longitudinal 89

Figura 33. Correlação de Spearman entre o ângulo de contato e a permeabilidade 90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Principal composição química da madeira	30
Tabela 2.	Coeficiente de correlação de Spearman	60
Tabela 3.	Comparação dos ângulos de contato entre dois goniômetros	66
Tabela 4.	Análise descritiva dos valores de permeabilidade para as madeiras com poros obstruídos e desobstruídos	84
Tabela 5.	Análise descritiva da diferença de permeabilidade entre as amostras com poros obstruídos e desobstruídos	85

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1
1 - APRESENTAÇÃO 15
1.1 - INTRODUÇÃO 15
1.2 – Breve descritivo das espécies 17
1.2.1 – Pinheiro-do-Paraná (*Araucaria angustifolia*) 17
1.2.2 – *Pinus* 18
1.2.3 – *Eucalyptus spp* 19
1.3 – Aspectos estruturais da madeira 21
1.3.1 – Estrutura macroscópica da madeira 21
1.3.2 – Estrutura microscópica da madeira 25
1.3.2.1 – Coníferas 25
1.3.2.2 – Dicotiledôneas 25
1.3.2.3 – Coníferas *vs* Dicotiledôneas 26
1.4 – Aspectos químicos da formação da madeira 26
1.4 – Organização estrutural da parede celular 30
1.4.1 – A parede celular 30
1.5– Propriedades da madeira 32
1.5.1 – Umidade 32
1.5.2 – Densidade e Porosidade 34
1.5.3 - Capilaridade 36
1.5.4 – Permeabilidade 37
1.6 – Ângulo de contato 39
1.6.1 – Superfícies heterogêneas 43
1.6.2 – Molhabilidade da madeira 44
1.6.3 - Tratamento térmico da madeira 45
1.7– OBJETIVOS 46

CAPÍTULO 2
2 – MATERIAIS E MÉTODOS 47
2.1 – Materiais 47
2.2 – Equipamentos 48
2.3 – Medidas de ângulo de contato e de permeabilidade 49
2.4 – Controle de umidade 51
2.5.1 – Medidas de ângulo de contato 53
2.5.2 – Envelhecimento 53
2.5.3 – Medidas de permeabilidade a gás 54
2.6 – Análise estatística adotada para a análise dos resultados 55
2.6.1 – Teste de Wilcoxon 56
2.6.2 – Teste de Kruskal-Wallis 57
2.6.3 – Teste Post-hoc[54] (Comparações múltiplas) 59
2.6.4 – Coeficiente de correlação de Spearman 59

CAPÍTULO 3

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES 61
3.1 – Densidade 61
3.2 – Perda de Massa 63
3.3 – Ângulo de Contato 66
3.3.1 – *Pinus elliottii* 67
3.3.2 – *Araucaria angustifolia* 69
3.3.3 – *Eucalyptus grandis* 72
3.3.4 – *Eucalyptus citriodora* 76
3.4 – Envelhecimento 80
3.4.1 - Coníferas 80
3.4.2 – Dicotiledôneas 82
3.5 – Permeabilidade 84

CAPÍTULO 4

4.1 – CONCLUSÕES 91

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS 93

CAPÍTULO 1

1 - APRESENTAÇÃO

Esta dissertação será dividida em cinco capítulos. O **CAPÍTULO 1** destina-se à apresentação, introdução e aos objetivos do trabalho. No **CAPÍTULO 2** serão apresentados os materiais, equipamentos e a metodologia empregada no decorrer do trabalho. No **CAPÍTULO 3**, apresentamos os resultados obtidos e a discussão dos resultados. As conclusões finais e as perspectivas futuras serão mostradas no **CAPÍTULO 4.** Por fim, no **CAPÍTULO 5**, temos as referências bibliográficas que serviram como base de apoio para o desenvolvimento deste trabalho.

1.1 - INTRODUÇÃO

Como o conceito de globalização econômica está fortemente incorporado às relações entre as várias economias mundiais, cada país busca novas alternativas para se manter competitivamente no mercado mundial. Além disto, há uma inadiável necessidade de se alcançar soluções inovadoras para os mais diversificados problemas do mundo, destacando-se os grandes desastres ecológicos. Mediante aos graves problemas ecológicos de repercussão mundial e enfrentados pela nossa sociedade, é um tema de interesse a empregabilidade de técnicas alternativas, menos agressoras ao meio ambiente e que permitam um melhor aproveitamento, otimização de custos na geração do produto acabado e também favoreça uma preocupação com o descarte final do produto[1].

No caso do nosso país, uma das alternativas mais promissoras para a abertura de novos mercados, bem como para o decorrente aumento da atividade econômica, é o incentivo ao desenvolvimento de políticas que envolvam o setor florestal. Prática esta cada vez mais empregada nas regiões Nordeste, Sudeste e Sul do país, já que a madeira é um recurso natural renovável que provém de florestas naturais ou plantadas[2].

Assim, é necessário incentivar o uso desse recurso renovável e aplicar técnicas de replantio ou de reflorestamento, que devem ser feitas sob acompanhamento de engenheiros florestais e de profissionais de áreas correlatas. Essas técnicas são usadas há tempos em países de primeiro mundo, permitindo com que seja minimizada a associação do uso racional da madeira aos grandes desmatamentos, como acontece geralmente no Brasil.Vale ressaltar também que o crescimento, a extração e o desdobro de árvores envolvem um baixo consumo de energia e não provocam prejuízo ao meio ambiente quando são executados corretamente[2].

Durante o período de 2000 até 2005, segundo dados publicados pela revista Bracelpa, é crescente o número de florestas plantadas e de certificação de florestas nativas e plantadas, diminuindo a exploração predatória das mesmas. Estes dados podem ser observados na Figura 1.

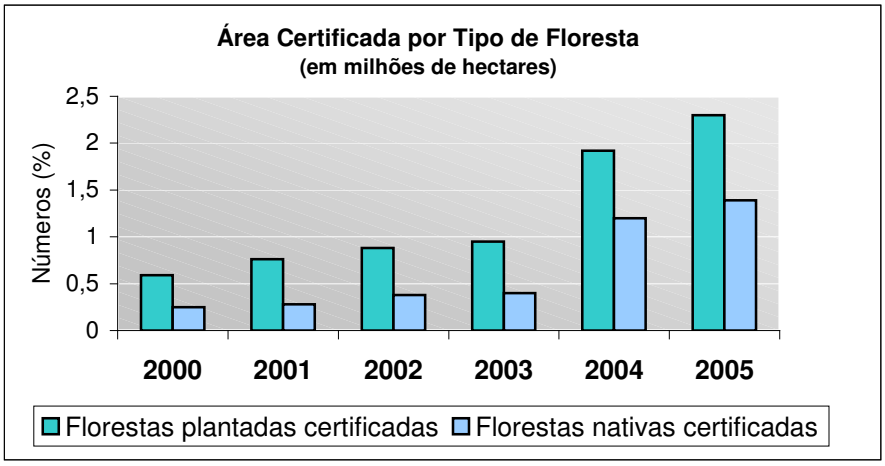


Figura 1. Área de florestas plantadas e nativas certificadas no Brasil [2].

Frente a este ideal de mudança de comportamento em relação ao uso dos nossos recursos naturais e devido aos problemas associados à extração de madeiras, decidimos utilizar em nossos estudos madeiras tipicamente brasileiras (tropicais) e de reflorestamento. Foram selecionadas madeiras de dois grupos, as gimnospermas, representadas pela classe das coníferas, e as angiospermas, representadas pelas dicotiledôneas ou folhosas, como são popularmente conhecidas. Dentre estes grupos, foram utilizadas amostras do Pinheiro-do-Paraná (*Araucaria angustifolia*), Pinus (*Pinus elliottii*), *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus citriodora*, separadas em cerne e alburno quando possível, devido às características de cada espécie. Posteriormente, foram aplicadas as técnicas de ângulo de contato e de permeabilidade a gás para as amostras.

1.2 – Breve descritivo das espécies

As árvores são classificadas como plantas superiores e de elevada complexidade anatômica e fisiológica. Botanicamente, elas estão inseridas na divisão das fanerógamas, que, por sua vez, se subdividem nos grupos das gimnospermas e angiospermas[3].

O Pinheiro-do-Paraná (*Araucaria angustifolia*) e o *Pinus elliottii* se enquadram dentro do grupo das gimnospermas, pertencentes à classe das coníferas, e na literatura internacional são conhecidos como *softwoods.* Já o gênero *Eucalyptus*, com as suas centenas de espécies e, neste caso especial, as espécies *grandis* e *citriodora,* pertence ao grupo das angiospermas, ou como um tipo conhecido de *hardwoods*[4].

1.2.1 – Pinheiro-do-Paraná (*Araucaria angustifolia*)

O Pinheiro-do-Paraná (*Araucaria angustifolia*) é uma árvore nativa brasileira, típica dos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Ela possui um tronco cilíndrico e

retilíneo e que quando adulta pode atingir até 50 m de altura[5]. A coloração da sua madeira é branco-amarelada e bastante uniforme, sendo o alburno pouco diferenciado do cerne[6].

Embora seja facilmente atacado por fungos xilófagos e cupins, o Pinheiro-do-Paraná é altamente permeável a preservativos sendo, portanto, de fácil tratabilidade, e recomendado para uso principalmente na fabricação de tábuas, compensados, celulose, instrumentos musicais e em marcenaria em geral[7, 8]. Como apresenta uma tendência a sofrer deformações e rachaduras, o que dificulta a sua secagem natural, o Pinheiro-do-Paraná exige uma secagem artificial controlada para se obter a partir dele uma madeira de boa qualidade[9].

Devido à sua intensa exploração, o Pinheiro-do-Paraná compõe a lista de espécies ameaçadas de extinção no Brasil, sendo o seu corte regulamentado. Atualmente, o seu uso só é possível se proveniente de reflorestamentos que possuam planos de manejo autorizados pelo IBAMA.

1.2.2 – *Pinus*

O *Pinus elliottii* pertence à classe das coníferas e é uma espécie originária da América do Norte, espalhada hoje pelo Canadá, Estados Unidos e norte do México. Quando adulta, ela pode atingir uma altura entre 25 a 30 m, e apresenta como característica uma casca sulcada e acinzentada quando jovem e que se torna marrom-avermelhada na idade adulta[10].

Comercialmente, o *Pinus elliottii* é uma árvore de grande interesse, pois apresenta um rápido crescimento, cerca de oito anos, o que possibilita uma grande produção de sua madeira em um curto espaço de tempo. Por ser de rápido crescimento, para este tipo de madeira não se pode distinguir o seu cerne e o alburno[11]. Em linhas gerais, a sua madeira é extremamente útil, pois, além do seu aproveitamento para uso industrial em: vigas, caibros, móveis, aglomerados e

celulose para a fabricação do papel, possibilita ainda a coleta de sua resina para a produção do látex.

No Brasil, com a lei de incentivo fiscal, o plantio de *Pinus elliottii* foi iniciado entre os anos 60 e 70 nas regiões Sudeste e Sul. Atualmente, graças às variações climáticas do país, temos umas das maiores áreas de reflorestamento do mundo em coníferas, resultando em uma enorme vantagem sobre as outras nações produtoras de madeiras[12]. Vale mencionar que o *Pinus elliottii* suporta bem ambientes com condições adversas de clima e em solos com baixa fertilidade[13].

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 manejo são temas de interesse para a pesquisa, quando se visa consolidar técnicas e procedimentos que garantam o "desenvolvimento sustentável" para a cadeia produtora da madeira[14].

1.2.3 – *Eucalyptus spp*

O *Eucalyptus* é uma madeira que apresenta grande distinção entre o alburno e o cerne; o seu alburno é estreito e de coloração clara, já o seu cerne pode variar de coloração desde um tom de marrom claro até mais avermelhados, com pouco brilho e com anéis de crescimento distintos[15].

A madeira do Eucalyptus é utilizada para o abastecimento da maior parte das indústrias de base florestal no Brasil. Em 2004, foram consumidas oficialmente pelos setores de celulose e papel 34.113.000 m^3 de madeiras provenientes de reflorestamento com *Eucalyptus*, 2.475.000 m^3 pelo setor de geração de energia e 340.000 m^3 pelo setor de serraria[16]. Além dos setores industriais, existe também um grande consumo desta madeira em uma menor escala, que embora

não seja devidamente quantificado, quando somado aos outros valores, representa uma parcela significativa do consumo total.

A escolha do *Eucalyptus* para suprir o consumo de madeira no país, tanto na indústria quanto por pequenos consumidores, está relacionada a algumas vantagens da espécie, tais como: rápido crescimento, desejáveis características silviculturais, pela grande diversidade da espécie, adaptação às diversas condições de clima e de solo, facilidade de propagação, tanto por meio de sementes quanto por via vegetativa, uso para os mais diversos fins e a aceitação no mercado. Às características citadas soma-se o conhecimento já acumulado sobre silvicultura, manejo e melhoramento genético do *Eucalyptus*, favorecendo ainda mais a sua utilização para os mais diversos fins. Porém, não podem ser esquecidas algumas de suas limitações, tais como retratibilidade e certa facilidade à ocorrência de colapsos e tensões[13].

Apesar de serem descritas cerca de 700 espécies do gênero *Eucalyptus*, seu plantio é restrito a poucas espécies, sendo a definição da espécie a ser plantada a primeira etapa de um projeto de reflorestamento, que deve levar em consideração o objetivo da produção (qual será o uso da madeira) e as condições edafoclimáticas (solo e clima) da região[2]. O *Eucalyptus grandis* é indicado para os seguintes usos: celulose, lenha e carvão, serraria, móveis, laminação e caixotaria, já o *Eucalyptus citriodora*, para: lenha e carvão, serraria, móveis, construções, dormentes, postes, estacas e moirões, extração de óleos essenciais e taninos.

Analisar o mercado consumidor é fundamental durante o planejamento de reflorestamento, pois se deve conhecer as exigências do mercado quanto às características necessárias do produto e as técnicas que otimizam a relação custo/beneficio ou utilização da madeira. Sabe-se hoje que o custo de transporte de madeiras é um dos componentes mais caros que influenciam o seu preço.

1.3 – Aspectos estruturais da madeira

1.3.1 – Estrutura macroscópica da madeira

A madeira é um polímero natural dos mais complexos, porém, para a sua melhor aplicação necessita-se entender as suas propriedades e características. Na árvore, a madeira tem como funções a sustentação, condução de seiva bruta ascendente e a estocagem de reserva[3]. Para conhecer a sua estrutura, é fundamental o exame de três cortes realizados em três planos perpendiculares: transversal, perpendicular ao eixo do caule, radial, em um plano passando pela medula, e tangencial, em um plano excêntrico e paralelo ao eixo do caule.

As três direções, longitudinal, radial e tangencial, conforme Figura 2, definem a anisotropia da madeira e interferem de forma acentuada nas suas características físicas, tal como higroscopicidade, nas suas propriedades mecânicas, tal como resistência, e aplicações tecnológicas[17].

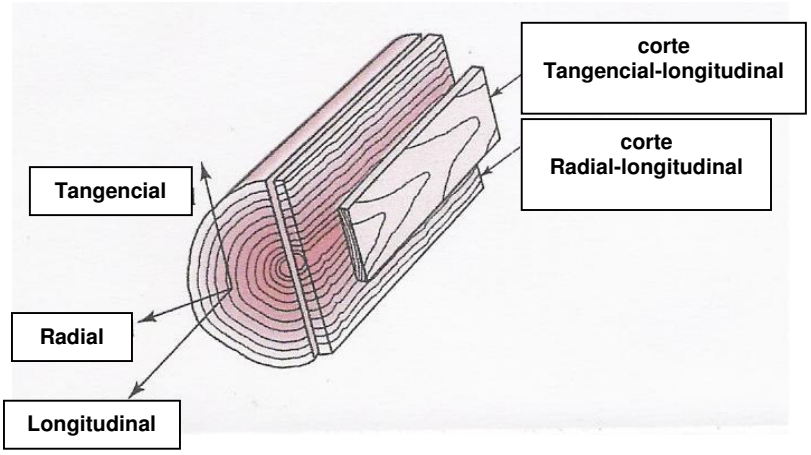


Figura 2. Direções ortogonais da madeira[18].

O conjunto dos três cortes da madeira fornece uma visão do conjunto da sua estrutura anatômica e permite com que seja possível definir as suas características morfológicas de acordo com o plano lenhoso. De um modo geral, o arranjo dos elementos anatômicos da madeira não apresenta grandes variações, sendo ele constante para uma dada espécie, análogos para espécies próximas e com características estruturais gerais para dada família ou grupo[19].

Como a madeira não é um material isotrópico, ela possui diferentes características de acordo com a direção, e a sua anatomia pode ser melhor descrita por meio das três seções ou superfícies fundamentais de observação. Na Figura 3 podem ser visualizadas as estruturas que compõe a madeira. A seguir, será feito um breve descritivo sobre cada uma delas.

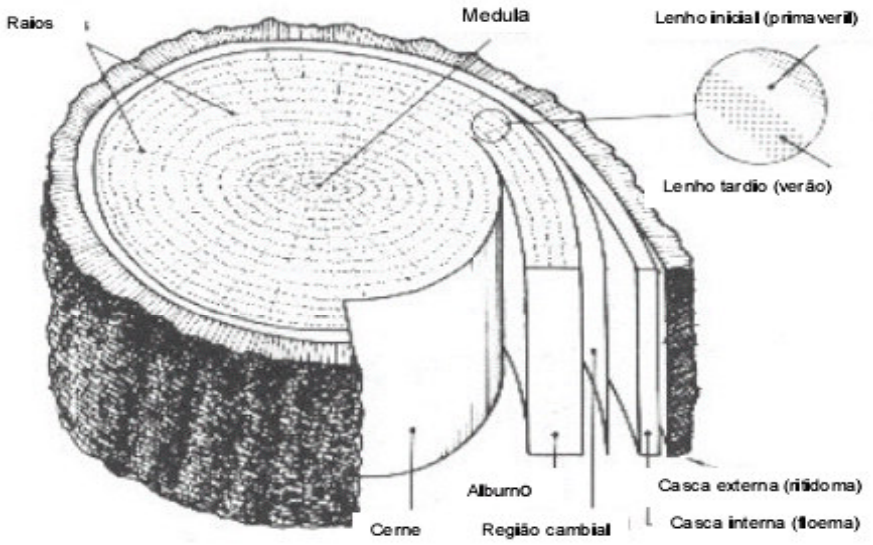


Figura 3. Estrutura macroscópica do tronco da árvore em corte transversal [38].

Casca – localizada na região periférica da árvore e com a função de proteção externa da árvore, é constituída por duas partes, o córtex (parte mais externa) e o floema (parte mais interna). O córtex é subdividido em duas regiões: a mais interna, denominada de periderme, e a

mais externa, ritidoma[20]. O floema é um conjunto de tecidos vivos responsável pela condução e armazenamento da seiva elaborada (nutrientes gerados a partir da seiva bruta).

Câmbio – camada fina de tecido meristemático, é responsável pela geração de novos elementos celulares da madeira. Como é constituído por uma camada de células situadas entre o xilema (mais precisamente alburno) e o floema (casca), esta região é invisível a olho nú[21] e a sua estrutura é responsável pelo crescimento e aumento do diâmetro das árvores, que pode ser influenciado pelas condições climatológicas, entre outras.

Alburno – região formada por células vivas responsáveis pela condução em movimento ascendente da seiva bruta através do tronco da árvore. Tido como tecido condutor que perde as suas funções de condução e reserva com o passar do tempo, transformando-se em parte do cerne[4]. Possui baixa resistência ao ataque de fungos e insetos e, em geral, apresenta uma coloração mais clara do que a do cerne.

Cerne – camada mais interna do alburno, que perdeu a sua atividade fisiológica e apresenta uma coloração mais escura do que a do alburno, pela presença de taninos, gorduras, carboidratos e de outras substâncias. A presença de lúmens (cavidades celulares obstruídas pela deposição de tilas) em seus elementos anatômicos favorece a redução do fluxo de substâncias nutrientes, tornando o cerne mais compacto e denso, com um menor teor de água, maior resistência mecânica, menos susceptível à ação de agentes de degradação, menos permeável e com maior dificuldade de receber substâncias preservativas[22]. Ambas as estruturas alburno e cerne podem ser denominadas de floema.

Anéis de crescimento – círculos que começam no centro do tronco e vão até a casca da madeira. A formação desses anéis é decorrente da contínua atividade do câmbio, que reflete também as diferentes condições ambientais nas quais a árvore foi submetida nas estações do ano. Geralmente os anéis representam um ciclo de crescimento vegetativo anual, sendo conhecidos

por anéis anuais. Em regiões de clima temperado, a contagem desses anéis permite com que a idade da árvore seja estimada. Em regiões de clima tropical, o crescimento dos anéis pode ser afetado pelo regime de secas ou de chuvas, levando à formação de mais de um anel (falsos anéis e/ ou anéis descontínuos) durante o período de um ano[21].

Para um anel de crescimento característico, distinguem-se normalmente duas partes: os lenhos inicial (lenho primaveril) e o tardio (lenho outonal ou estival)[21]. O primeiro é correspondente ao crescimento da árvore na primavera, no início do período vegetativo, que é quando termina o período de dormência da árvore. As células formadas durante este período têm paredes delgadas, com lúmens grandes e com a principal função de condução, além de serem menos densas e com uma coloração clara. Ao final do período vegetativo, as células vão diminuindo gradativamente as suas atividades fisiológicas, até chegar a um estado de dormência. Como conseqüência, as paredes celulares têm uma maior espessura, os lúmens uma menor dimensão e a sua função principal é dar sustentação, além de serem mais densas e com uma coloração mais escura. Por causa do aumento total de substâncias na parede celular, o lenho tardio influencia de forma marcante algumas das propriedades mecânicas da madeira.

Raios – constituídos por agrupamentos de células parenquimáticas, que são ordenadas em faixas horizontais, no sentido radial, em direção à medula. Desempenham a função do transporte horizontal e, principalmente, armazenamento dos nutrientes[22].

Medula – parte central do caule, que é a região inicial de crescimento de uma árvore. A sua função é armazenar substância nutritiva para a árvore durante a sua fase inicial de crescimento[23]. Como é uma região muito susceptível aos ataques de microorganismos xilófagos, é comum encontrarmos troncos ocos, com a medula deteriorada quando por ocasião do corte da árvore.

1.3.2 – Estrutura microscópica da madeira

Microscopicamente, uma amostra de madeira é constituída por vários tipos de células, que tem formato tubular e são compostas por camadas distintas. O arranjo celular da madeira afeta as suas propriedades físicas e mecânicas e desempenha um papel de fundamental importância. As amostras de madeiras *hardwood* (folhosas) e *softwood* (coníferas) são bastante distintas em tamanho e formação de células[24].

1.3.2.1 – Coníferas

As coníferas são constituídas por duas partes básicas: traqueídeos e raios medulares (células radiais). Os traqueídeos são células alongadas e delgadas de até 5 mm de comprimento por 60 μm (0,06 mm) de diâmetro, que ocupam o maior volume na madeira (até 95% das coníferas) e são dispostos verticalmente, paralelos à direção axial da árvore, interligando-se pelas extremidades da madeira, através de válvulas denominadas pontuações[3,25]. A sua função é conferir resistência mecânica à árvore, ser um depósito de substâncias polimerizadas (no cerne), além de conduzir a seiva bruta (no alburno). Os raios medulares são conjuntos de células alongadas e achatadas, que são distribuídas de forma horizontal da casca à medula e que constituem até 10% da madeira nas coníferas, tendo como principal função a condução da seiva elaborada da periferia do lenho em direção à medula[3].

1.3.2.2 – Dicotiledôneas

As dicotiledôneas apresentam pelo menos três elementos básicos: vasos, fibras e raios medulares. Os vasos são formados por células alongadas com até 1 mm de comprimento por 300 μm de diâmetro, tendo uma seção transversal arredondada e vazada, os poros[26]. Podem constituir

até 50% da madeira das dicotiledôneas, tendo como funções o transporte ascendente da seiva bruta (no alburno) e de depósito de substâncias polimerizadas (no cerne). As fibras são células longas, com até 1,5 mm de comprimento, de pequeno diâmetro, sendo responsáveis por rigidez e suporte mecânico da árvore[3]. As fibras, juntamente com os vasos, são as células que ocupam o maior volume na estrutura das dicotiledôneas. Para os raios medulares, seguem as mesmas descrições anteriores.

1.3.2.3 – Coníferas *vs* Dicotiledôneas

Entre as coníferas e as dicotiledôneas existe uma grande diferença percentual de peso e de volume entre os vários tipos de células que compõe as fibras da madeira. Outra grande diferença é o comprimento das fibras, onde existe uma estreita relação entre a idade da madeira, comprimento das fibras e grupo da madeira[23]. Por exemplo, as fibras das coníferas são duas vezes mais longas que as das dicotiledôneas. Outra característica que varia entre esses dois grupos é a distribuição dos constituintes químicos que compõem a madeira. Geralmente, as dicotiledôneas contem uma maior quantidade de celulose e hemicelulose e extrativos em relação às coníferas, porém uma menor quantidade de lignina.

1.4 – Aspectos químicos da formação da madeira

A madeira é um polímero heterogêneo de alta complexidade. As reações de polimerização subseqüentes ao processo de fotossíntese da árvore originam os açúcares que, por sua vez, formam as substâncias orgânicas constituintes da estrutura anatômica da madeira, dentre elas, as mais importantes são a celulose, a hemicelulose (ou poliose) e a lignina[13].

A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ é um polissacarídeo linear, de alta massa molecular, insolúvel em água e um dos compostos químicos em maior abundância no planeta. É um componente

estrutural fundamental da madeira, com cadeias longas e não ramificadas, caracterizado por regiões cristalinas em grande parte do seu comprimento, que são intercaladas por zonas amorfas (consideradas descontinuidades fragilizantes quando se avaliam os fenômenos de ruptura da madeira sob as diferentes solicitações mecânicas)[27]. Na Figura 4, é mostrada a unidade estrutural da celulose.

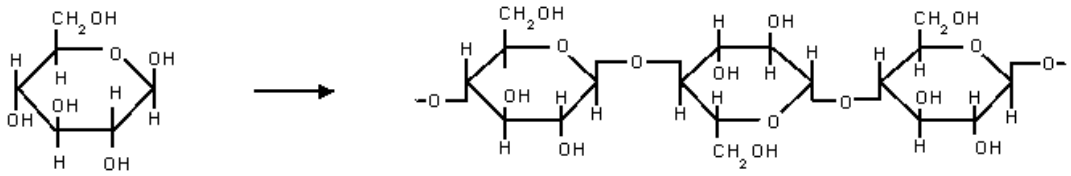


Figura 4. Fórmula da unidade estrutural da celulose [28].

As cadeias de celulose apresentam regiões cristalinas altamente ordenadas, regiões com alguma ordenação e regiões desordenadas ou amorfas. Quando as moléculas se agrupam em segmentos longos, as regiões de cristalinidade que se formam são difíceis de serem penetradas por solventes ou reagentes, em contraste, as regiões amorfas são mais facilmente penetradas e mais susceptíveis às reações de hidrólise[23].

Cerca de um terço do volume da celulose amorfa é capaz de adsorver moléculas de água resultando em um inchamento lateral[29]. A celulose é insolúvel em água, mas se solubiliza em algumas soluções ácidas, tais como em H_2SO_4, HCl e H_3PO_4, e a sua degradação ocorre rapidamente em H_2SO_4 e HCl[24]. A organização da celulose na parede celular é mostrada na Figura 5.

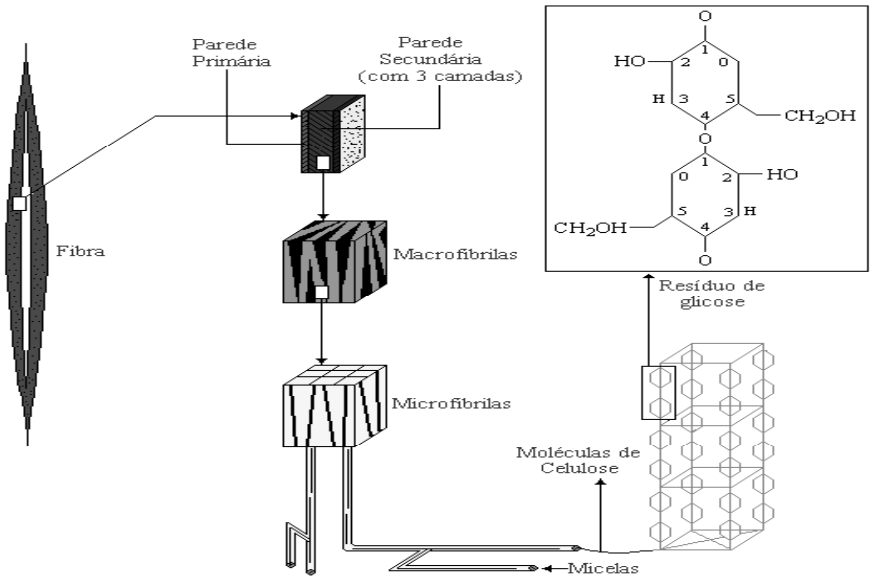


Figura 5. Esquema ilustrativo mostrando a organização da celulose na parede celular [23].

No que se refere a hemicelulose, esse termo não designa um único composto químico definido, mas sim um conjunto de compostos poliméricos presentes nos vegetais fibrosos, cada um com suas propriedades particulares[30]. Em contraste à celulose, que é um polímero composto apenas por glucose, a hemicelulose contém cinco diferentes açúcares (hexoses e pentoses) em sua estrutura[23]. A hemicelulose é um polímero amorfo, constituída por uma cadeia central com ramificações laterais, que além de atuarem como uma "matriz", onde estão imersas as cadeias de celulose nas paredes celulares dos elementos anatômicos que constituem a madeira, são os compostos mais higroscópicos das paredes celulares. A associação de um grupo de cadeias de celulose "envolvidas" por moléculas de hemicelulose pode ser chamada de microfibrila.

Assim como as ligninas, as hemiceluloses são consideradas materiais cimentantes, que contribuem para a integridade e rigidez da estrutura da madeira, principalmente em condições secas. O termo holocelulose é usado para descrever o total de carboidratos contidos nas fibras.

A lignina é definida como um polímero tridimensional complexo, amorfo, de elevada massa molecular, que atua como material incrustante em torno de microfibrilas, conferindo rigidez às paredes celulares dos elementos anatômicos e tornando-as resistentes às solicitações mecânicas[23,31]. Na Figura 6 pode-se observar os elementos precursores da lignina.

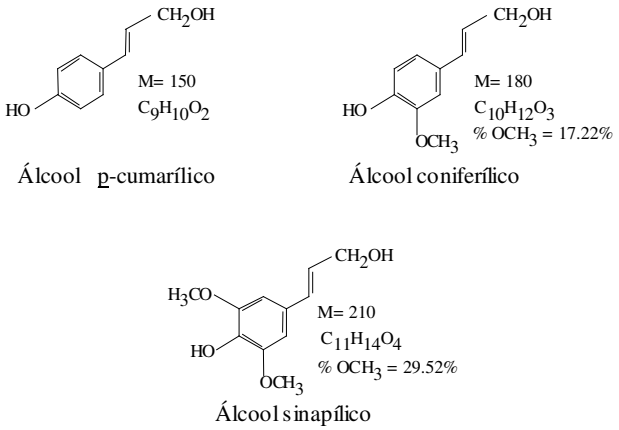


Figura 6. Elementos precursores da lignina.

Diversas substâncias, consideradas constituintes secundários, podem também ser extraídas da madeira pelo uso de água, solventes orgânicos ou por volatização. São os extrativos, que abrangem taninos, gomas, resinas, corantes, sais de cálcio orgânicos, compostos aromáticos, que quando depositados preponderantemente no cerne, conferem à madeira uma coloração mais acentuada e uma maior densidade[3]. O alburno é normalmente considerado sem extrativos e tem, por isso, uma menor durabilidade do que o cerne. A quantidade de extrativos na madeira pode variar entre as espécies e dentro de uma mesma árvore[32].

Tabela 1 – Principal composição química da madeira [29]

Constituintes da madeira	%
Celulose	≈ 50
Hemicelulose	20 a 35
Lignina	15 a 25
Extrativos e outros materiais	0 a 25

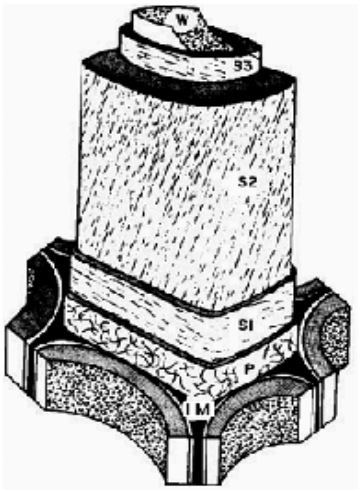
1.4 – Organização estrutural da parede celular

A estrutura anatômica da madeira pode ser compreendida não apenas pelo arranjo de suas células, mas também pela organização e particularidades das substâncias químicas que compõe a parede celular[33].

1.4.1 – A parede celular

A estrutura cristalina da madeira tem sido estudada há várias décadas, baseada em resultados obtidos por meio de técnicas de difração de raio x e microscópio de luz polarizada[24]. A associação de um grupo de cadeias de celulose envolvida por moléculas de hemicelulose é chamada de microfibrilas[3], que tem uma grande influência na parede celular, então composta principalmente por pectina, hemicelulose, e microfibrilas de celulose. As microfibrilas são formadas por grupos de fibrilas elementares, que encerram mais ou menos 36 cadeias de celulose.

A madeira é constituída por diferentes células que podem apresentar uma grande diferença na organização de suas paredes que, por sua vez, são de alta complexidade. Em todas as células da madeira, as microfibrilas e os outros elementos estão organizados em pequenas lâminas, também conhecidas por lamelas que, por sua vez, organizam-se dentro das camadas da parede celular conforme Figura 7.



S3 – camada externa

S2 – camada média } **Parede secundária**

S1 – camada externa

P – parede primária

LM – lamela média

Figura 7. Estrutura em camadas da parede celular de uma fibra[38].

Quando as células cambiais dividem-se para formar duas células filhas, uma nova parede é formada, compreendendo uma lamela média (LM) e duas paredes primárias, uma para cada célula. A parede secundária (S) é formada a partir das mudanças verificadas nessas novas células, que ocorrem em cerca de três dias[25]. A espessura da parede depende da função que a célula desempenhará, mas a sua constituição básica é igual para todas as células. A lamela média (LM) não pertence à parede celular, mas é um meio de interligação entre as células que são formadas a partir de um complexo lignina-pectina, isenta de microfibrilas celulósicas. Na parede primária (P), as microfibrilas estão dispostas de forma aleatória. A espessura dessa parede é muito fina, cerca de 0,1 μm, contribuindo muito pouco no comportamento físico da madeira. A combinação entre a lamela média (LM) e a parede primária (P) é freqüentemente denominada de "composto lamela média" (CLM). Após a formação da parede primária (P), verifica-se um engrossamento, resultando na formação da parede secundária S e das camadas S_1, S_2 e S_3, sendo que nestas camadas, as lamelas se distribuem bem próximas e paralelas entre si.

Os componentes químicos da madeira não estão distribuídos uniformemente entre as células ou entre as camadas da parede celular[32]. A lamela média (mais a parede primária) das madeiras pertencentes ao grupo das coníferas contém a lignina como constituinte predominante (65 a 75%), sendo que nas folhosas esse percentual é de 75 a 85%. Portanto, verifica-se que na lamela média (LM) e na camada S_1, a lignina é o constituinte principal.

A celulose, por sua vez, está presente em todas as camadas da parede celular, mas o seu teor é bem pequeno na lamela média, cerca de 10%. Na camada S_2, das principais florestas pertencentes ao grupo das coníferas, o seu teor é de aproximadamente 70% do total de celulose da parede celular. A camada S_3 é composta principalmente por hemiceluloses e celuloses.

A composição química da parede celular dos raios é um pouco diferente da dos outros tecidos, onde a hemicelulose está presente em maiores quantidades, em alguns casos, até 50%[32].

1.5 – Propriedades da madeira

1.5.1 – Umidade

A umidade é de grande importância quando se estuda madeiras por se tratar de um parâmetro que afeta o seu comportamento em relação ao seu uso, estabilidade dimensional, resistência mecânica e durabilidade natural[17].

A árvore, por meio do seu sistema radicular, absorve água e sais minerais do solo (seiva bruta), que se deslocam até as folhas através do alburno. Das folhas até as raízes, circula a seiva elaborada, constituída de água e de substâncias formadas por meio da fotossíntese. Assim, a madeira de árvores vivas ou recém-cortadas apresenta uma elevada porcentagem de água. Nas citadas condições, as moléculas de água estão presentes no interior dos elementos anatômicos

(lúmem), bem como no interior das respectivas paredes, promovendo a sua saturação. Nestes níveis de umidade, diz-se, usualmente, que a madeira está saturada ou "verde"[3].

Uma árvore recém-cortada, exposta ao meio ambiente, perde umidade continuamente, inicialmente pela evaporação das moléculas de água dos lúmens, denominada de água livre ou água de capilaridade. Depois, pela evaporação das moléculas de água do interior das paredes celulares, a água de impregnação ou água de adesão[24,34]. A evaporação das moléculas de água livre ocorre rapidamente até ser atingido o ponto de saturação (PS), que em geral, corresponde a um teor de umidade entre 20 e 30%. A NBR 7190/1997 adota como valor de referência à umidade de 25% para o PS. (Figura 8)

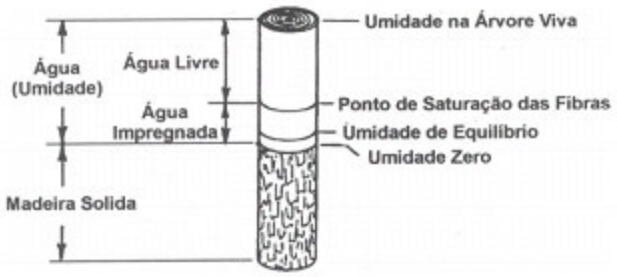


Figura 8. Distribuição da umidade pela madeira na árvore viva [35].

A saída de água livre de uma árvore recém-abatida não interfere na sua estabilidade dimensional e nem nos valores numéricos correspondentes às suas propriedades de resistência e de elasticidade[3]. Após o ponto de saturação (PS), a evaporação prossegue com uma menor velocidade até alcançar o nível de umidade de equilíbrio (UE), que depende da espécie considerada, temperatura (T) e umidade relativa do ar (URA). A NBR 7190/1997 considera os valores de UE = 12%, condição atingida sob T = 20^{o}C e URA = 65%. Desta forma, a secagem da

madeira pode ser considerada como um processo constituído simultaneamente, pela capilaridade e difusão de vapor de água.

1.5.2 – Densidade e Porosidade

A colagem da madeira não depende somente das propriedades de aderência da superfície da madeira, mas também de suas propriedades físicas, particularmente da densidade, porosidade, teor de umidade e variação dimensional[24].

A densidade de uma espécie de madeira é a massa da amostra dividida pela unidade de volume sob um mesmo teor de umidade[3]. Para as várias espécies de madeira, podemos calcular diferentes tipos de densidades, sendo cada um empregado de acordo com a aplicação que se deseja dar para esta madeira. Os tipos de densidades a serem descritos são: a densidade real, densidade básica (ρ_{bas}) e densidade aparente (ρ_{ap}).

A densidade real é a razão entre a massa da madeira e o volume efetivamente ocupado por ela, descontados os vazios internos cheios de água e ar. Na prática, esta densidade não é muito utilizada para a caracterização da madeira, mas se trata de um procedimento esclarecedor de sua natureza e do seu comportamento.

A densidade básica (ρ_{bas}) é dada pela razão entre a massa seca da amostra e o seu respectivo volume nas condições de total saturação, ou seja, tendo todos os seus vazios internos preenchidos por água.

A densidade aparente (ρ_{ap}) é a razão entre a massa e o volume da amostra sob dado teor de umidade (U%). No caso particular da NBR 7190/1997, a densidade aparente se refere às amostras com umidade de 12%.

A densidade é o mais simples e útil parâmetro para a avaliação da qualidade da madeira, estando relacionada à produção de polpa e às propriedades mecânicas da madeira. A densidade é ainda influenciada pelo ritmo de crescimento das árvores, pela qualidade do solo e condições ambientais. Além disto, a densidade da madeira tende a aumentar topo para a base da árvore[36].

Já a porosidade pode ser considerada como o inverso da densidade, desde que esta se relacione às aberturas da madeira relativas à passagem de líquidos ou de gases[37], ou seja, a porosidade é a fração de volume vazio na madeira, sendo este termo, às vezes confundido com permeabilidade, que se refere à facilidade com a qual o fluxo de líquidos ou de gases escoa através da madeira.

A porosidade pode ser calculada pela expressão:

$$V_a = 1 - G(0{,}685 + 0{,}01M / G_s) \quad (1)$$

Onde:

V_a = porosidade (fração de poros vazios);

G = densidade básica da madeira (g/cm^3);

M = teor de umidade da madeira (M está abaixo do ponto de saturação das fibras);

G_S = densidade aparente da madeira (a M%) (g/cm^3);

0,685 = volume específico do material lenhoso (cm^3/g).

Se o conteúdo de umidade (M) da madeira estiver acima do ponto de saturação das fibras, o termo 0,01 M/G_S pode ser substituído por 0,01(30)/1,115 ou 0,270, e então:

$$V_a = 1 - G[0{,}955 + 0{,}01(M - 30)] \quad (2)$$

Observando as equações (1) e (2), pode-se verificar que o termo 0,685 G corresponde à fração de volume do material lenhoso e MG/G_s é equivalente à fração de volume de água de ligação. Esse termo é equivalente à máxima quantidade de preservativo absorvido pela madeira[38].

1.5.3 - Capilaridade

A capilaridade é um fator intimamente ligado à permeabilidade e à perda de água da madeira. Quando o teor de umidade na superfície e no interior de uma peça de madeira é maior do que o ponto de saturação das fibras, o movimento das moléculas de água ocorre por via fluxo capilar como uma conseqüência das forças de tensão superficial. Portanto as forças intermoleculares nos líquidos são as responsáveis por fenômenos de capilaridade. As forças capilares podem ser expressas pela equação abaixo:

$$P_0 - P_1 = \frac{2\lambda}{R_i} \tag{3}$$

Onde:

$P_o - P_l$ = diferença de pressão (lb/in^2);

R_i = raio da interface gás-líquido (cm);

γ = tensão superficial (dina/cm).

A tensão superficial pode ser definida como a energia de superfície por unidade de área[29], sendo a quantidade máxima de tensão capilar determinada pelo tamanho da abertura da pontuação no sistema. A equação abaixo tem sido utilizada para calcular o raio de abertura das pontuações em coníferas[29]:

$$P_0 - P_1 = \frac{21,4}{R} \quad (4)$$

Onde:

R = raio de capilaridade (μm).

O colapso na madeira ocorre quando a tensão capilar excede a força compressiva perpendicular para a grã[29]. No decorrer da secagem, as tensões causadas na madeira se tornam um importante fator para a ocorrência do colapso, pois a superfície da madeira sofre uma secagem inicial encolhendo para o centro exercendo uma força compressiva contribuindo para o colapso[29]. A tensão capilar foi reconhecida como a principal causa do colapso. Outros fatores contribuem para o colapso na secagem da madeira:

- tamanho da abertura das pontuações: pequenas pontuações estão relacionadas a uma baixa permeabilidade e alta tensão capilar;
- tensão superficial do líquido que está evaporando da madeira: uma alta tensão superficial tende provocar o colapso, pelas altas tensões capilares;
- densidade da madeira: uma baixa densidade se relaciona a paredes celulares finas, fazendo com que a madeira tenha baixa resistência compressão;
- temperatura da madeira: sob elevadas temperaturas, com a diminuição da sua resistência, ela tende a ficar mais susceptível a entrar em colapso.

1.5.4 – Permeabilidade

A permeabilidade é uma propriedade que indica para as madeiras a facilidade ou não, de um determinado fluído (líquido ou gás) de penetrar pelas suas estruturas celulares. Como as coníferas e dicotiledôneas apresentam diferenças nos seus elementos anatômicos, a

permeabilidade é diferente entre elas. A permeabilidade pode determinar a qualidade de impregnação após a aplicação de tratamentos de preservação e este dado é muito importante, pois pode-se ou não prolongar a durabilidade da madeira por meio de determinado tratamento químico.

Conforme a facilidade de penetração de fluídos no cerne, as madeiras podem ser agrupadas em quatro grupos[38], e o grau de permeabilidade pode variar dentre uma mesma espécie e/ou para o cerne e alburno, sendo o alburno a região mais permeável e mais fácil para receber o tratamento.

A permeabilidade pode ser expressa por uma equação conhecida como lei de Darcy, onde é igual ao fluxo dividido pelo gradiente de pressão.O fluxo é igual a taxa de escoamento por unidade de área da seção transversal em determinado tempo de escoamento[29].

O escoamento de um fluído através da madeira, segundo a Lei de Darcy, para fluido incompressível, pode ser escrita como:

$$K = \frac{fluxo}{gradiente} = \frac{V / tA}{\Delta P / L} = \frac{VL}{tA\Delta P} \qquad (5)$$

Onde:

$$K = permeabilidade, \frac{cm^3(líquido)}{cm.atm.seg} ou \frac{cm^3(líquido)cm}{dina.seg};$$

V = volume do líquido escoando através da espécie (cm^3);

L = comprimento da madeira na direção do fluxo (cm);

t = tempo do fluxo (s);

A = área da seção transversal da espécie perpendicular à direção do fluxo (cm^2);

ΔP = potencial ou diferença de pressão entre a entrada e a saída da espécie final da espécie (atm) ou (dina/cm^2).

Como a lei de Darcy se aplica para fluídos líquidos e gasosos, esta lei, para o escoamento gasoso pode ser escrita como:

$$K_g = \frac{VLP}{tA\Delta P\overline{P}} \quad (6)$$

Onde:

K_g = permeabilidade do gás (cm^3 / (cm.atm.seg);

V = volume do fluxo de gás (cm^3);

P = pressão a um dado volume (atm);

L = comprimento da madeira na direção do fluxo (cm);

ΔP = diferença de pressão (atm);

t = tempo (s);

A = área da seção transversal (cm^2);

$\overline{P}$ = média da pressão (atm).

1.6 – Ângulo de contato

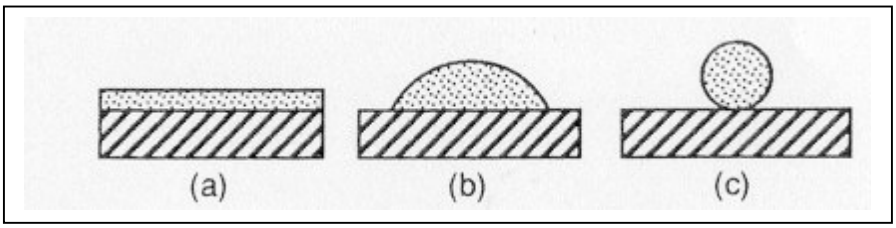
O ângulo de contato de um líquido com outras fases condensadas é uma das principais características de um sistema imiscível que contém duas ou três fases, com duas delas condensadas e, ao menos, uma fase líquida[39]. Do ponto de vista da pesquisa, as medidas do ângulo de contato de líquidos sobre superfícies sólidas é de grande interesse, pois respondem muitas das perguntas a respeito de certas propriedades ou características da superfície sólida[39].

Elas podem ser consideradas uma ferramenta de rápido diagnóstico em qualquer processo de molhabilidade, além de serem relativamente fáceis para obtenção com equipamentos de baixo custo.

No caso das superfícies de madeiras, onde vários líquidos ou materiais podem ser depositados sobre sua superfície, como forma de acabamento, preservação ou até mesmo em processos de colagem de várias camadas, estudos sobre a molhabilidade de cada uma dessas camadas ou superfícies são de grande interesse.

Quando medido sob condições especificadas de equilíbrio, tempo, temperatura, pureza dos componentes, dentre outros, o ângulo de contato entre um líquido e um sólido pode ser considerado como uma característica inerente ao sistema[39]. Em termos experimentais, as medidas de ângulo de contato exigem apenas alguma prática, pois se não forem tomadas às devidas precauções, podem fornecer resultados enganosos.

Ao depositar uma gota de um líquido sobre a superfície de um sólido, ela pode se espalhar uniformemente sobre toda a superfície sólida como quase um filme fino ou formar uma gota esférica sobre a superfície. No caso de o líquido formar um filme, o ângulo θ , será zero e o sólido será completamente molhado pelo líquido, ou seja, a sua superfície terá propriedades hidrofílicas. Quando $\theta > 0$, o sólido pode ser descrito como parcialmente molhado ou "molhante", quando θ for menor ou igual a 30^o e, entre 30^o e 89^o, como "parcialmente molhante" e para valores iguais ou maiores que 90^o, "não molhante"[39], conforme mostrado na Figura 9.



(a) molhada; (b) parcialmente molhada; (c) não-molhante.

Figura 9. Ilustração de alguns tipos de molhabilidade de sólidos por um líquido[39].

Os líquidos tendem a apresentar formas esféricas, pois nesta situação, tem-se uma menor área superficial para um dado volume. Porém, é possível que outras forças atuem sobre uma gota, tal como a gravidade, tendendo a achatar as esferas. Para reduzir a atuação destas forças, é necessário que uma das fases como, por exemplo, a água, esteja dispersa em pequenas quantidades, gotículas, criando assim uma elevada área superficial por unidade de volume[40]. No caso das superfícies dificilmente molhadas por um líquido (hidrofóbicas), a gotícula assume uma forma quase que totalmente esférica.

Geometricamente, o ângulo de contato pode ser definido como o ângulo formado pela intersecção dos dois planos tangentes entre as superfícies do líquido e do sólido e o contorno de contato entre as duas fases e a terceira fase circundante vizinha[39], normalmente, ar ou vapor. O contorno de contato entre as três fases é comumente referido para as três fases da linha de contato ou de molhabilidade, conforme Figura 10.

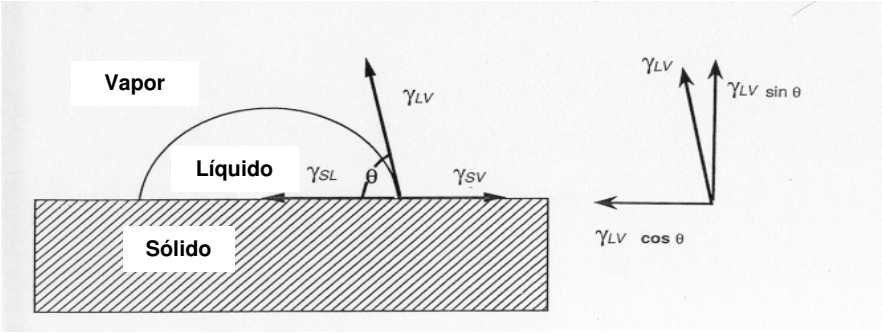


Figura 10. Esquema das medidas de ângulo de contato e da tensão superficial[44].

Por ser a madeira um material heterogêneo e apresentar caráter poroso, caracterizar a sua molhabilidade não é uma tarefa fácil, pois além de algumas superfícies da madeira apresentar fácil absorção de líquidos[41] e possível contaminação do solvente com os extrativos durante a medida[42], ocorre também o fenômeno da histerese no ângulo de contato que pode ser caracterizado, por exemplo, como a diferença entre um alto e baixo valor de θ, conforme mostrado na Figura 11.

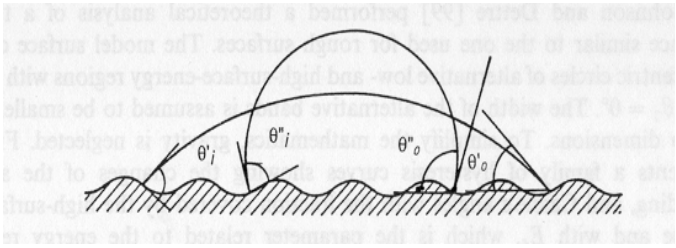


Figura 11. Histerese no ângulo de contato[44].

Uma variedade de técnicas podem ser usadas para se medir o ângulo de contato de líquidos sobre superfícies sólidas, dentre elas podemos citar: bolha de ar presa, bolha de ar séssil, placa inclinada de Wilhelmy e, por último a gota séssil, técnica mais tradicionalmente utilizada que se baseia na observação do perfil da gota depositada sobre a superfície de um sólido[43].

Quando usamos a equação de Young e as outras relações derivadas desta equação, o ângulo de contato nos fornece uma visão termodinâmica sobre a natureza química da superfície, como o trabalho de adesão. Porém, infelizmente, como já foi dito, os valores de ângulos de contato podem exibir variações (histereses) e, por isso, é importante sempre conhecer um pouco sobre as características da superfície de trabalho, tais como limpeza, pureza, homogeneidade e composição.

Os ângulos de contato diferem se o líquido estiver avançando e retrocedendo sobre uma superfície. Esse efeito, histerese, é mais acentuado em superfícies impuras. A rugosidade da superfície tem efeito de afastar ou retroceder o ângulo de contato[44].

A variação no ângulo de contato θ de líquidos sobre a madeira depende de fatores característicos, tais como: espécie, diferentes tratamentos, seiva, história prévia de exposição à água, efeitos de luminosidade, desgaste por ataques biológicos, limpeza, tipo de corte, métodos de secagem, idade, dentre outros[45].

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 interior[46]. Um 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.

1.6.1 – Superfícies heterogêneas

A rugosidade representa apenas um efeito que contribui para as características superficiais da madeira, afetando nos valores de ângulo de contato e a molhabilidade. O segundo

fator importante é a heterogeneidade química da superfície. Wenzel[47,48], Cassie e Baxter[49] correlacionaram o ângulo de contato aparente com a composição química da superfície:

$$\cos\theta = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (7)$$

Onde:

f_1, f_2 = fração de superfície de contato inerente aos ângulos θ_1 e θ_2.

Se $f_2 = 1 - f_1$, a Equação 7 pode ser escrita em termos de somente um componente. Teoricamente, se o ângulo de contato inerente de um líquido-teste em uma superfície homogênea for conhecido, então a composição da superfície heterogênea pode ser determinada por meio de uma simples medida de ângulo de contato. Obviamente, essa abordagem deve ser aceita como bastante qualitativa, considerando-se as armadilhas inerentes aos resultados de ângulos de contato.

1.6.2 – Molhabilidade da madeira

A tensão superficial é simbolizada por γ e pode ser 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})[50].

Uma das primeiras relações entre a energia de superfície e o ângulo de contato para uma gota de um líquido e uma superfície sólida é dada pela equação de Young (1805)[51]:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\theta \quad (8)$$

Onde:

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;

θ = ângulo de contato.

Define-se o trabalho ideal de adesão como o trabalho necessário para se separar reversivelmente duas fases (ou corpos) mantidas em contato. O trabalho de adesão é dado pela equação de Dupré (1896):

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (9)$$

Combinando essa expressão com a equação de Young, temos a equação de Young-Dupré,

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (10)$$

A temperatura pode afetar o valor da tensão superficial de forma quase linear e deve ser mantida constante durante toda a medida.

1.6.3 - Tratamento térmico da madeira

A história da preservação da madeira não é uma preocupação recente, mas desde tempos antigos, quando os óleos naturais e outros materiais eram utilizados para a sua preservação. Atualmente, a preservação da madeira tem dois objetivos principais, buscar uma melhora da sua resistência contra o ataque de organismos xilófagos e o aumento da sua vida útil[52].

Como a madeira é um material naturalmente com características hidrofílicas, para melhorar a sua conservação e durabilidade, muitas vezes torna-se necessário à utilização de

tratamentos químicos sobre a sua superfície que, de certa maneira, podem ser agressores ao meio ambiente. Uma outra maneira para a conservação da madeira é a realização de tratamentos em temperaturas de 130 e 160 ^{o}C. Estes tratamentos térmicos agem sobre alguns componentes químicos da madeira, tais como a celulose e a hemicelulose, e tornam a madeira com caráter mais hidrofóbico e ajudam assim, a minimizar os problemas para a sua conservação[46].

1.7– OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal objetivo estudar o comportamento das superfícies de algumas espécies de madeiras brasileiras nativas ou plantadas, pela análise da molhabilidade com as técnicas de medidas de ângulo de contato da gota séssil e de permeabilidade.

Especificamente: i) avaliar nas amostras de madeira as alterações na molhabilidade devido aos tratamentos térmicos; ii) determinar as alterações na permeabilidade pela injeção de ar atmosférico nessas amostras; iii) correlacionar o ângulo de contato à permeabilidade.

CAPÍTULO 2

2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 – Materiais

Nesta dissertação, foram utilizadas quatro espécies diferentes de madeiras brasileiras nativas ou plantadas: *Eucalyptus grandis, Eucalyptus citriodora, Pinus elliotti e Araucaria angustifolia* (Figura 12). As madeiras foram doadas por empresas que atuam no ramo madeireiro e preparadas no laboratório de madeiras e estruturas de madeiras (LaMEM).

Figura 12. Aquisição das madeiras utilizadas para a preparação das amostras.

Para as medidas de ângulo de contato, as quatro espécies citadas anteriormente foram preparadas segundo tamanho estabelecido pela NBR 7190/1997[53] para ensaios de umidade (5x3x2) cm. Para os ensaios de permeabilidade a gás, foram utilizadas amostras de *Pinus elliotti, Eucalyptus citriodora* e *Araucaria angustifolia* com dimensões de (2x5) cm na forma cilíndrica (Figura 13). Em ambos os casos, não existem normas de medidas padronizadas na literatura brasileira.

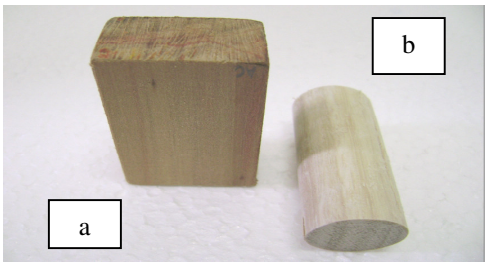


Figura 13. Formato final das amostras utilizadas nas medidas: (a) ângulo de contato; (b) permeabilidade a gás.

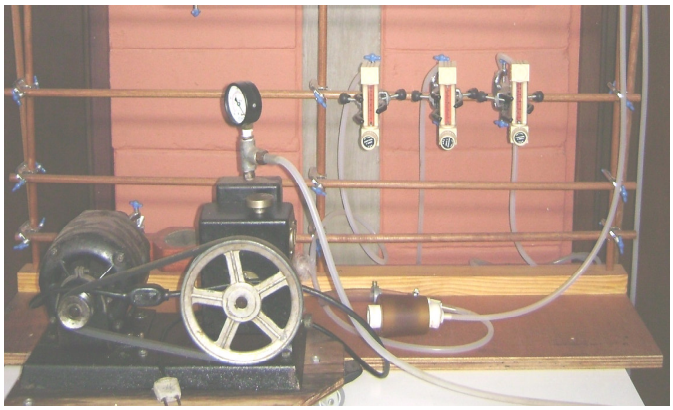
Com o intuito de minimizar os erros e obter uma menor variação nos resultados, procurou-se retirar as amostras de uma mesma árvore adulta para todas as espécies estudadas. As amostras de *Pinus elliottii* foram retiradas aproximadamente do centro do tronco da árvore (direção raiz-copa) com um diâmetro médio de 31 cm. Para o *Eucalyptus citriodora*, as amostras foram retiradas da parte inferior do tronco com um diâmetro médio de 28 cm e aproximadamente 20 cm de cerne e 4 cm de alburno. As amostras do *Eucalyptus grandis* foram retiradas do centro do tronco com 21 cm de diâmetro, sendo 13 cm de cerne e 4 cm de alburno. Por fim, as amostras de Araucária foram retiradas da parte superior do tronco de uma árvore com aproximadamente 43 cm de diâmetro. Para a realização das medidas de ângulo de contato, foram também utilizados três solventes diferentes: água, etilenoglicol e hexadecano.

2.2 – Equipamentos

Para os ensaios experimentais, foram utilizados dois equipamentos: um goniômetro, construído em nossos laboratórios (Grupo de Polímeros – IFSC), constituído por um trilho e uma plataforma ajustáveis, uma webcam comercial, um computador e um programa de análise de imagens, e um aparelho de determinação de fluxo em madeiras, construído no Laboratório de Madeiras e Estruturas de Madeiras (LaMEM), conforme Figuras 14a e 14b. O equipamento de medida da permeabilidade é constituído por uma estrutura de madeira, suporte de madeira,

conjunto de rolhas, junta cônica, fluxômetros, buretas, mufla, mangueiras e uma bomba de vácuo. Os fluxômetros têm por finalidade a medida do fluxo de ar através das amostras. O dispositivo montado contém três fluxômetros, com fluxos variáveis entre 20 a 180 $mL.min^{-1}$, 10 a 100 $L.h^{-1}$ e 100 a 1100 $L.h^{-1}$.

(a)



(b)

Figura 14. Equipamentos utilizados: (a) goniômetro e a foto da gotícula na madeira; (b) medidor de fluxo e conjunto para acoplar a amostra.

2.3 – Medidas de ângulo de contato e de permeabilidade

Após o corte definitivo das amostras, elas foram lixadas manualmente com uma lixa 180 para superfícies de madeira, visando obter uma maior uniformidade de superfície. Depois, as

amostras foram separadas em conjuntos compostos pelas quatro espécies de madeiras aqui estudadas e subdivididas entre cerne e alburno, dependendo da espécie.

Para as medidas de ângulos de contato em diferentes temperaturas, foram adotados dois procedimentos para a secagem das amostras; na temperatura ambiente não foi possível trabalhar a umidade dentro dos parâmetros estabelecidos pela norma. Para as medidas de ângulo de contato em amostras tratadas em temperaturas superiores a 100 ^{o}C, foi possível realizar o controle da umidade da madeira. Após o controle de umidade, foram montados oito conjuntos de amostras para cada faixa de temperatura (entre 102 e 200 ^{o}C). Os blocos de madeira foram aquecidos por 8 h em uma mufla a uma variação de 1 ^{o}C min^{-1} a diferentes temperaturas: 102 ^{o}C, 120 ^{o}C, 140 ^{o}C, 160 ^{o}C, 180 ^{o}C e 200 ^{o}C. Em seguida, os blocos foram pesados novamente e armazenados em um dessecador a vácuo até atingirem a temperatura ambiente.

Para as medidas de permeabilidade a gás, as amostras foram cortadas nas direções longitudinal e transversal às fibras em formatos retangulares. Depois, elas foram levadas a um torno para adquirirem o formato cilíndrico, forma esta exigida pelo aparelho de medida de permeabilidade. Posteriormente, as amostras foram colocadas nos padrões de umidade e, por fim, impermeabilizadas.

Para garantir a permeabilidade somente na direção ortogonal desejada, as amostras foram impermeabilizadas lateralmente com adesivo epóxi de uso comercial (Figura 15). O adesivo foi aplicado antes que as amostras fossem cortadas no seu tamanho final, evitando, desta forma, que os resíduos do adesivo escoassem para as extremidades das amostras, podendo afetar o deslocamento do fluxo durante as medidas. Após a secagem, os tamanhos das amostras foram corrigidos e elas foram lixadas com lixa 180 em suas extremidades, para ser obtida uma melhor uniformidade da superfície.

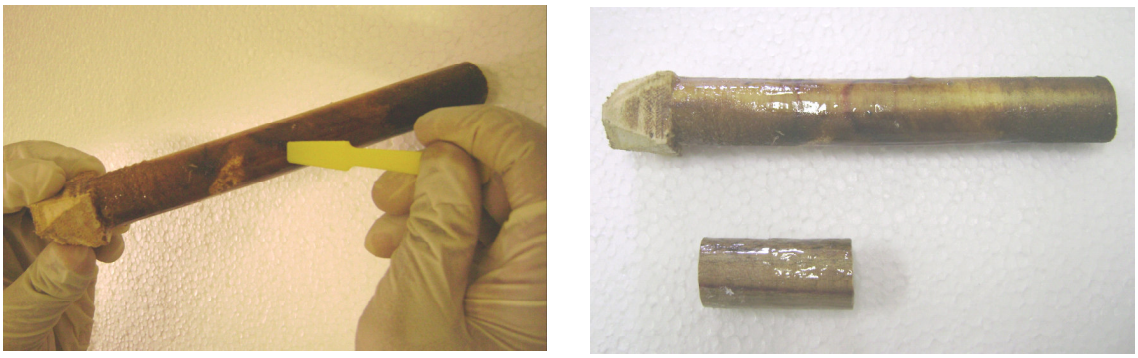


Figura 15 - Impermeabilização das amostras para as medidas de permeabilidade.

O adesivo epóxi foi aplicado nas amostras com certa facilidade após o seu preparo (mistura da cola e do secante) pelo uso de uma pequena espátula. A aplicação foi realizada com movimentos retilíneos rápidos, já que o adesivo era de rápida secagem e a sua viscosidade aumentava com o tempo, dificultando o espalhamento do produto. Vale alertar sobre este procedimento para o preparo de pequenas quantidades de adesivo impermeabilizante.

Após a aplicação do adesivo, as amostras foram colocadas dentro de um sistema isolado (caixa de isopor) para a secagem do adesivo evitando, desta forma, o contato excessivo das amostras com o meio exterior, o que levaria a um ganho ou perda de umidade, dependendo do ambiente. Depois dos procedimentos descritos acima, novos conjuntos de amostras foram montados seguindo o padrão por espécie, orientação e parte da madeira.

2.4 – Controle de umidade

O controle de umidade das amostras foi realizado, já que altas taxas de umidade podem influenciar os valores das medidas de ângulo de contato e de permeabilidade. Foram preparados vários conjuntos com 10 amostras de cada espécie, divididas entre cerne e alburno. Para as

espécies nos quais não ocorre a diferenciação entre cerne e alburno, foram utilizadas apenas cinco amostras.

Na primeira etapa, todas as amostras foram pesadas e levadas a uma estufa em uma temperatura de 103 ± 2 °C. Aproximadamente a cada seis horas, as amostras foram pesadas até ser obtida uma variação de massa igual ou inferior a 0,5%, valor este necessário para se obter a massa seca da amostra. Tendo os valores da massa inicial e da massa seca, foi possível calcular o teor de umidade de cada amostra pela Equação 11 e estimar o valor da massa ideal para cada amostra dentro do teor de umidade desejado, neste caso em U (%) = 12 ± 2 °C.

$$U(\%) = \frac{m_i - m_S}{m_S}.100 \qquad (11)$$

Onde:

m_i = massa inicial da amostra;

m_s = massa da madeira seca.

Depois de calculado o valor da massa esperada, através do conjunto controle, para as amostras dentro do teor de umidade desejado, as amostras a serem ensaiadas foram levadas a uma estufa, onde permaneceram até atingirem o valor de massa desejado. Depois, as amostras foram resfriadas em um dessecador a vácuo e guardadas envoltas por um filme plástico dentro de um sistema isolante (caixa de isopor).

2.5 - Metodologia

2.5.1 – Medidas de ângulo de contato

Após a preparação das amostras, conforme já descrito nas etapas anteriores, os ângulos de contato para cada conjunto de amostras foram medidos separadamente para cada orientação das fibras (longitudinal, tangencial e radial) no alburno e no cerne, conforme esquema abaixo.

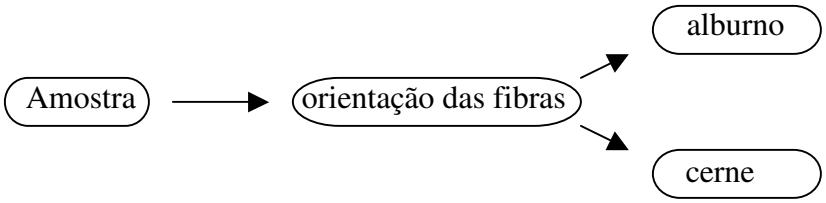


Figura 16. Esquema geral de utilização das amostras para as medidas.

Para estas medidas, foram utilizados três solventes: água deionizada (DI), hexadecano ($C_{16}H_{34}$) e etilenoglicol (1,2 etanodiol). Foram adicionadas gotículas do solvente em estudo nos blocos de madeira com uma micropipeta regulada para 8 μL e com o auxílio de uma webcam comercial tiradas fotos das gotículas, após um tempo de 5s para uma melhor estabilização da gota. Depois, com um programa de computador (*Imaje J*)[54], foram obtidos os valores de ângulo de contato do solvente com a superfície das amostras de madeiras tratadas em diferentes temperaturas. Vale salientar que para obter-se o ângulo de contato foi feita uma média aritmética de três medidas consecutivas sobre a mesma gotícula.

2.5.2 – Envelhecimento

Nesta etapa, os procedimentos adotados foram os mesmos para os já descritos para as medidas de ângulo de contato, com a única diferença do tempo de envelhecimento em que as amostras foram submetidas. No decorrer do ano, os ângulos de contato foram medidos a cada 120 dias sob as mesmas condições para poder analisar a variação da molhabilidade da madeira com o

envelhecimento, ou seja, para verificar se a superfície da madeira se tornava mais hidrofóbica ou mais hidrofílica com o tempo.

Portanto, serão apresentadas as diferenças nos ângulos de contato para medidas realizadas durante aproximadamente oito meses.

2.5.3 – Medidas de permeabilidade a gás

Para a realização das medidas de permeabilidade a gás, as amostras também foram separadas por espécie, direção (longitudinal e transversal) e cerne e alburno. Inicialmente colocou-se cada amostra entre um conjunto de rolhas e uma mangueira de silicone transparente. Depois, passou-se cola quente nas partes onde poderia haver escape de gás e foi colocada uma braçadeira por cima da mangueira transparente. Todas estas medidas foram adotadas com o intuito de se evitar ao máximo qualquer tipo de vazamento que pudesse influenciar no resultado final.

A próxima etapa foi ligar a bomba de vácuo e observar as variações do fluxo, que se estabilizava entre 1 e 2 min. Para a realização das medidas e para cada espécie foi necessário fazer a escolha de um dos três fluxômetros (Figura 17), ou seja, quando um atingia a vazão máxima, trocava-se por outro de maior fluxo, adequando desta maneira o fluxômetro correto para cada amostra.

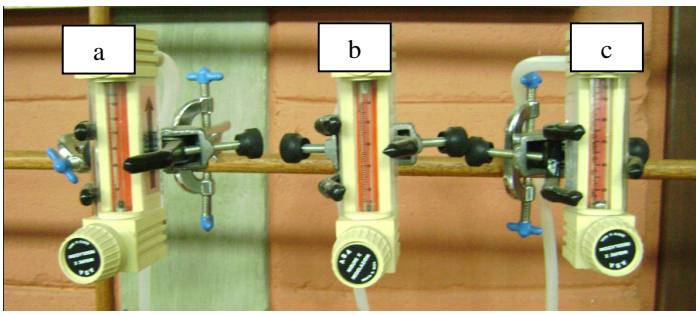


Figura 17. Fluxômetros utilizados: (a) 20 a 180 mL.min^{-1}; (b) 10 a 100 L.h^{-1}; (c) 100 a 1100 L.h^{-1}.

Para efeito de confiabilidade, a medida era repetida mais de uma vez para uma determinada amostra. Outro fator a ser verificado foi à medida do fluxo no sentido contrário ao adotado, invertendo a amostra para se verificar a variação do resultado da medida, mas pode-se observar que os valores sofriam variações muito pequenas.

O mesmo procedimento foi repetido para cada amostra e anotado em tabelas para poder-se, através dos dados coletados, calcular a permeabilidade de cada amostra para as diferentes espécies. Nota-se que as quantidades de cada espécie é variável em torno de 20 peças devido a disponibilização de cada amostra.

Feitas às medidas de permeabilidade com os poros obstruídos, as mesmas amostras foram trabalhadas novamente da mesma forma, só que agora com as desobstruções dos poros através da utilização de uma lâmina de estilete afiada.

2.6 – Análise estatística adotada para a análise dos resultados

Após a realização das medidas e determinação dos valores da permeabilidade, conforme a equação 6, foram aplicados alguns testes estatísticos para comparar a permeabilidade de cada espécie e também, avaliar o efeito da desobstrução dos poros na permeabilidade da madeira. Como não foram satisfeitas as suposições necessárias para aplicação do modelo paramétrico (normalidade e homogeneidade dos resíduos), as análises foram realizadas pelo método não-paramétrico. Os testes não-paramétricos utilizados foram:

- ✓ Teste de Wilcoxon para duas amostras relacionadas;
- ✓ Teste de Kruskal-Wallis para K amostras independentes;
- ✓ Teste Post-hoc (comparações múltiplas) para identificar as diferenças apontadas pelo teste de Kruskal-Wallis.

2.6.1 – Teste de Wilcoxon

A prova de Wilcoxon[55] é aplicável ao acaso para duas amostras relacionadas. Ela utiliza informações sobre o sentido da diferença dentro de cada par de observações, mas também sobre o valor das diferenças. Assim, a prova de Wilcoxon atribui uma maior ponderação a um par de observações que acusa grandes diferenças entre as condições, do que a um par em que essa diferença seja pequena.

Seja d_i (diferença relativa a determinado par de observações), isto é, a diferença entre os valores do par, sob os dois tratamentos e cada par tem uma d_i. Para empregar a prova de Wilcoxon, atribui-se postos a todos os d_i´s independentemente de sinal: ao menor d_i, o posto 1, ao seguinte posto 2 e assim por diante. Em seguida, a cada posto atribui-se o sinal da diferença. Isto é, indicar quais postos decorrem de diferenças negativas e quais decorrem de diferenças positivas.

Se dois tratamentos A e B são equivalentes, isto é, se H_0 é verdadeira, é de se esperar que alguns dos d_i´s maiores favoreçam o tratamento A, e alguns favoreçam o tratamento B. Isto é, alguns dos postos maiores proviriam de d_i´s positivos, enquanto outros proviriam de d_i´s negativos. Assim se somando os postos com sinal "+" e os postos com sinal "-", essas duas somas deveriam ser aproximadamente iguais. Se, entretanto a soma dos postos positivos é muito diferente da soma dos postos negativos, podería inferir que o tratamento A difere do tratamento B, devendo-se então rejeitar H_0. Em outras palavras, rejeitamos H_0 seja quando a soma dos postos com d_i´s negativos, ou a soma dos postos com d_i´s positivos, for muito pequena.

Nos casos de empates, ou seja, onde não houver diferença entre determinado par (d=0), excluir-se-á esse resultado da análise. Pode ocorrer também outro tipo de empate, dois ou mais d´s podem ter o mesmo valor. Atribui-se então o mesmo posto a tais casos empatados. Esse posto é a média dos postos que seriam atribuídos se os d´s fossem ligeiramente diferentes.

Para pequenas amostras (N≤25): Seja T a menor das somas dos postos de mesmo sinal. Isto é, T é, ou a soma dos postos negativos ou a soma dos postos positivos (a que for menor). Para pequenas amostras os valores da significância associados aos valores de T são dados pela tábua de Wilcoxon. Assim, se um T observado não supera o valor dado pela tábua, sob determinado nível de significância e N, pode-se rejeitar a hipótese de nulidade àquele nível.

Para grandes amostras (N>25): Em tais casos, a soma dos postos, T, tem distribuição praticamente normal e, portanto representado pela Expressão 12:

$$z = \frac{T - \frac{N(N+1)}{4}}{\sqrt{\frac{N(N+1)(2N+1)}{24}}} \qquad (12)$$

2.6.2 – Teste de Kruskal-Wallis

A prova de Kruskal-Wallis[55] é extremamente útil para decidir se k amostras independentes provêm de populações diferentes. Os valores amostrais quase invariavelmente diferem entre si e, o problema é decidir se essas diferenças entre amostras significam diferenças efetivas entre as populações, ou se representam apenas variações casuais, que podem ser esperadas entre amostras aleatórias de uma mesma população. A técnica de Kruskal-Wallis comprova a hipótese de nulidade, de que k amostras provenham de uma mesma população.

No cálculo da prova de Kruskal-Wallis cada uma das N observações é substituída por um posto. Isto é, todos os escores de todas as k amostras combinadas são dispostos em uma única série de postos. Ao menor escore se atribui o posto 1, ao seguinte o posto 2, ..., ao maior o posto

N. No caso de empates entre dois ou mais escores, atribui-se a cada um deles a média dos postos respectivos.

Feito isto, determina-se à soma dos postos em cada amostra (coluna). A prova de Kruskal-Wallis determina se essas somas são tão díspares que não seja provável que se refiram a amostras extraídas da mesma população.

Pode-se mostrar que as k amostras provém efetivamente da mesma população ou de populações idênticas, isto é, se H_0 é verdadeira, então H (a estatística usada na prova de Kruskal-Wallis é definida pela equação abaixo) tem distribuição qui-quadrado com gl = k-1, desde que os tamanhos das k amostras não sejam muito pequenos. Isto é (Equação 13):

$$H = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{j=1}^{k} \frac{R_j^{\,2}}{n_j} - 3(N+1) \qquad (13)$$

Onde:

k = número de amostras

n_j = número de casos na amostra j

$N = \Sigma\, n_j$, número de casos em todas as amostras combinadas

R_j = soma de postos na amostra (coluna) j

$\sum_{j=1}^{k}$ = somatório sobre todas as k amostras (colunas)

Desta forma, H tem distribuição aproximadamente qui-quadrado com graus de liberdade gl = k-1, para tamanhos de amostras (n_j´s) suficientemente grandes.

2.6.3 – Teste Post-hoc[55] (Comparações múltiplas)

Se o teste de Kruskal-Wallis rejeita a hipótese de igualdade entre os efeitos dos tratamentos, então a análise prossegue na identificação de quais pares de tratamentos podem ser considerados diferentes. Os valores de z associados a cada comparação são dados pela Equação 14:

$$z_{u,v} = \frac{\left|\overline{R}_u - \overline{R}_v\right|}{\sqrt{\frac{N(N+1)}{12\left(\frac{1}{N_u} + \frac{1}{N_v}\right)}}} \qquad (14)$$

Onde:

$\overline{R}$ = escore médio para os dois grupos;

N_u e N_v são o número de observações nos dois grupos (u e v).

E os valores de p associados a cada comparação são dados por:

$$p = p(z')k(k-1) \qquad (15)$$

Onde:

p(z´) = probabilidade obtida com a distribuição normal padrão associada com z´;

k = é o número total de grupos comparados.

2.6.4 – Coeficiente de correlação de Spearman

É o método mais apropriado para os casos em que os dados não formam uma nuvem homogênea, com alguns pontos deslocados, ou em que parece existir uma relação crescente ou

decrescente num formato de curva. O coeficiente de correlação de Spearman é uma medida de correlação não-paramétrica e avalia uma função monótona arbitrária que pode ser a descrição da relação entre duas variáveis, sem fazer nenhuma suposição sobre a distribuição de freqüências das variáveis, não requerendo a suposição que a relação entre as variáveis seja linear e que as variáveis sejam medidas em intervalo de classe[55]. A fórmula utilizada para esse cálculo é a seguinte:

$$r = 1 - \frac{6\Sigma_i d_i^{\,2}}{n(n^2 - 1)} \qquad (16)$$

Onde:

r = coeficiente de correlação dos postos;

d = diferença entre os postos;

n = número de pares de dados.

Este coeficiente pode ser analisado de acordo com a Tabela 2 para estabelecer a relação entre os dados analisados.

Tabela 2 - Coeficiente de Spearman

Coef.(+ ou -)	**Interpretação**
0,00 a 0,19	Correlação bem fraca
0,20 a 0,39	Correlação fraca
0,40 a 0,69	Correlação moderada
0,70 a 0,89	Correlação forte
0,90 a 1,00	Correlação muito forte

CAPÍTULO 3

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados das medidas de ângulo de contato e de permeabilidade para as diferentes espécies de madeira, antes e após o tratamento térmico, assim como os métodos estatísticos utilizados nestes estudos. Inicialmente serão mostrados os resultados de densidade e de perda de massa, que são propriedades secundárias, porém monitoradas durante as medidas.

3.1 – Densidade

A Figura 18 mostra a variação da densidade para as quatro espécies de madeiras aqui estudadas, separadas de acordo com as suas características anatômicas (cerne e alburno).

Nesta figura pode-se verificar uma diferença expressiva nos valores das densidades entre os grupos das coníferas (*Pinus elliottii* e *Araucaria angustifolia*) e das dicotiledôneas (*Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus citriodora*). Este resultado já é o esperado, pois as variações de densidade de madeiras entre as diferentes espécies são relacionadas às diferenças de estrutura anatômica e quantidade de substâncias extrativas presentes por unidade de volume[56]. Em relação à temperatura, as densidades das espécies permaneceram praticamente inalteradas quando obtidas entre a temperatura ambiente e 102 ^{o}C, fato este que pode ser relacionado a dois fatores que atuaram de forma compensatória, na perda de água para a atmosfera e na retração da madeira com o aumento da temperatura.

Conforme encontrado na literatura, verificou-se que as espécies (*Pinus elliottii* e *Araucaria angustifolia*) apresentaram valores de densidade mais baixa e, assim formam o grupo das espécies chamadas de madeiras macias (softwoods).[57]

O *Pinus elliottii* apresentou uma ligeira flutuação nos valores da densidade para o intervalo de temperatura entre 102 e 200 ^{o}C. Antes desse valor e durante a própria secagem, a densidade permaneceu constante. Pelo valor da densidade dos corpos de prova à temperatura ambiente, pode-se concluir que grande parte das amostras para esta espécie foi retirada do lenho tardio de uma árvore já adulta, segundo pesquisa na literatura[58].

A *Araucaria angustifolia* não apresentou grandes diferenças entre as medidas de densidade para as regiões do alburno e do cerne; executando-se à temperatura de 200 ^{o}C, onde o valor da densidade do cerne foi bem menor que a região do alburno.

A espécie do *Eucalyptus grandis* apresentou um comportamento bem diferente entre as duas regiões consideradas, apresentando um maior valor de densidade para 200 ^{o}C na região do cerne. O alburno apresentou um comportamento típico das coníferas, que talvez pode ser explicado pelo fato de esta região da madeira perder uma grande quantidade de água durante o tratamento térmico a 200 ^{o}C.

O *Eucalyptus citriodora* apresentou um comportamento mais próximo do grupo das dicotiledôneas, classe esta que engloba as madeiras com uma maior densidade. A temperaturas mais elevadas, como a 180 ^{o}C, a sua densidade tende a diminuir e este fato pode estar diretamente relacionado a redução de sua massa pela perda de água.

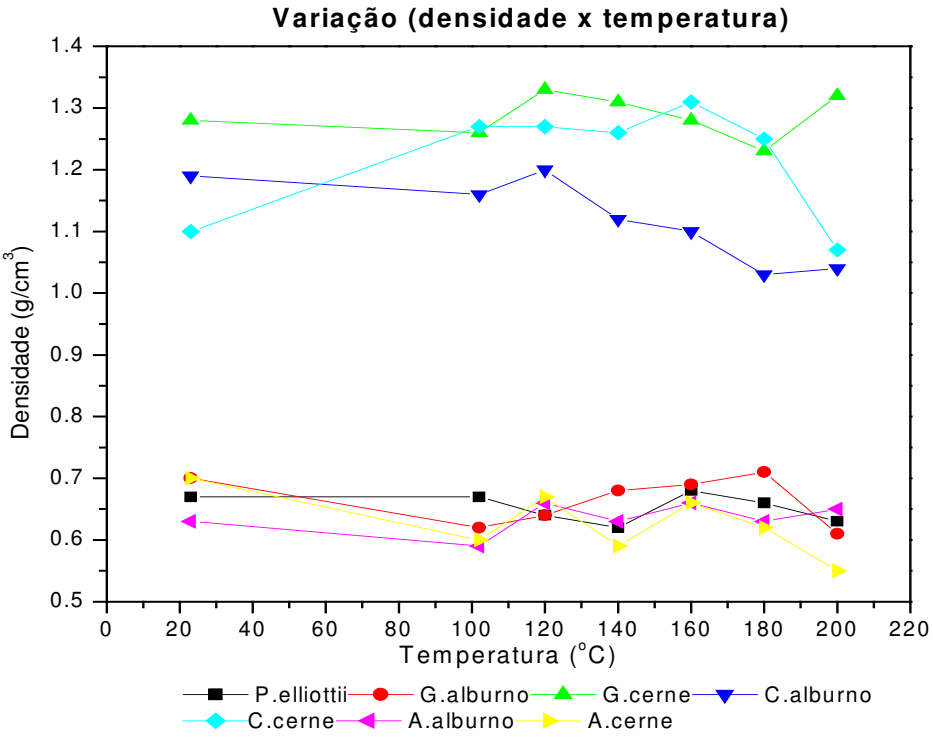


Figura 18. Variação da densidade pela temperatura para as quatro espécies de madeira.

3.2 – Perda de Massa

Durante o tratamento térmico foi feito um acompanhamento sobre a perda de massa para as amostras, fez-se uma média da perda percentual para cada temperatura e os resultados serão apresentados a seguir.

Para a preservação das amostras, a temperatura de tratamento térmico não superou o valor de 200 °C. Abaixo desta temperatura, a literatura relata que ocorrem os estágios iniciais da pirólise e, que podem ser identificados pela perda de massa após a ocorrência de reações químicas durante a elevação da temperatura[59]. Acima dela, através do método empregado,

começa a ocorrer à degradação das amostras, que de fato observa-se pelo aparecimento de pequenas fissuras e deformações de alguns corpos de prova para temperaturas superiores a 200 ^{o}C.

O *Pinus elliottii* (Figura 19a) apresentou uma perda de massa próxima a 8 % em 200 ^{o}C. De forma semelhante, a *Araucaria angustifolia* apresentou o mesmo comportamento para as duas partes anatômicas (Figura 19b), porém o cerne apresentou uma perda de massa ligeiramente maior do que o alburno. Esse fenômeno pode ser explicado pelo maior volume de água nessa região e que se perde durante o tratamento térmico.

Dentre as dicotiledôneas, o comportamento foi diferente entre os *Eucalyptus citriodora* e *grandis*. Pode-se verificar através das Figuras 19c e 19d que a espécie *citriodora* perde massa em uma proporção quase duas vezes maior do que a espécie *grandis*.

Analisando o conjunto dos gráficos, pode-se verificar um comportamento típico para todas as espécies, com exceção do alburno do *Eucalyptus grandis* (Figura 19d), que apresenta um comportamento distinto para as duas partes anatômicas. Enquanto o alburno apresentou um comportamento desordenado, o cerne segue uma tendência crescente como nas outras espécies e apresentando para o cerne uma perda de massa de aproximadamente 7,5 % na temperatura máxima. De forma geral, pode-se ver que em 160 ^{o}C, essa redução de massa começa a ser mais elevada em comparação às temperaturas anteriores.

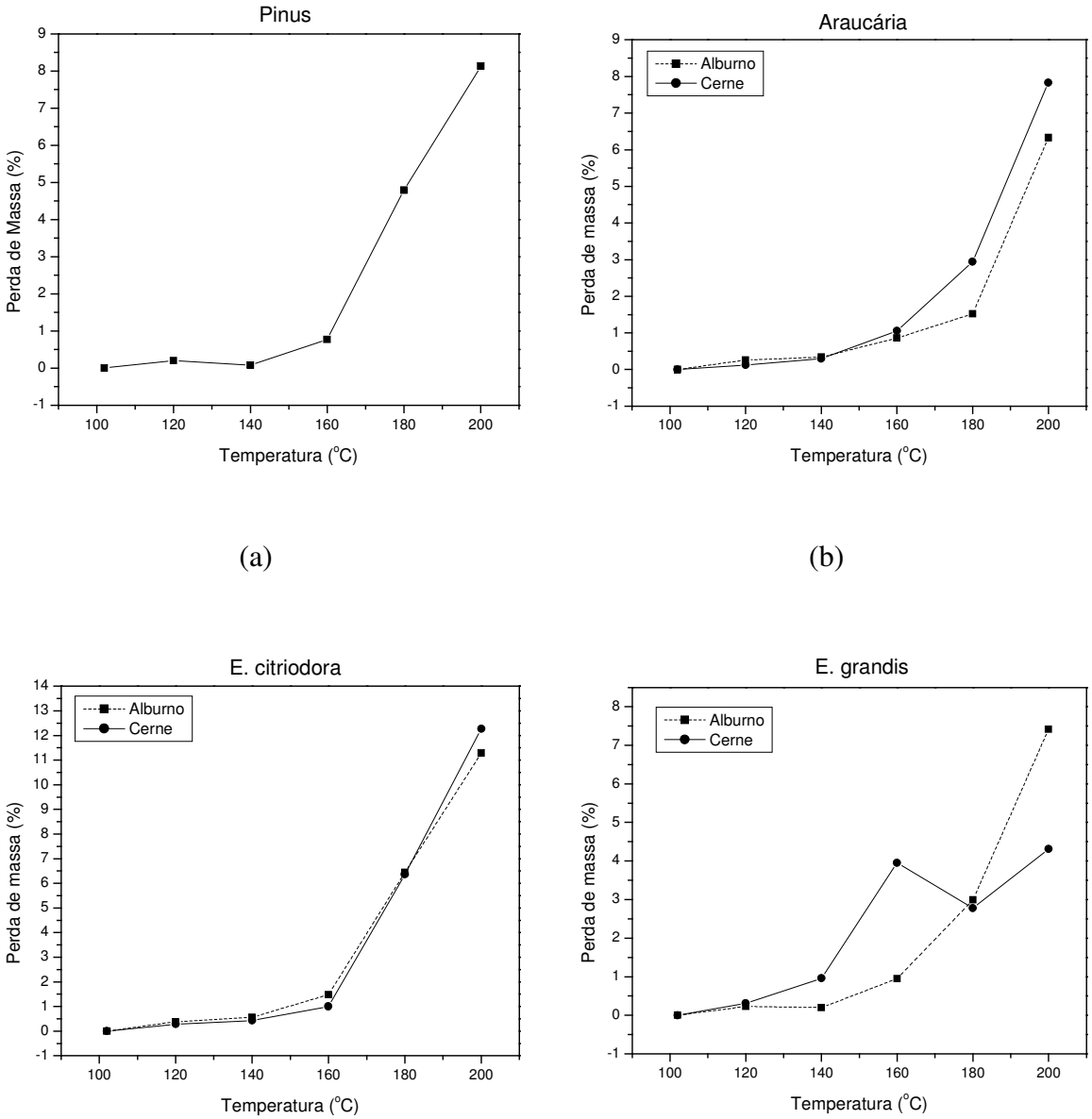


Figura 19 - Avaliação percentual da perda de massa pela temperatura das amostras: (a) *Pinus elliottii*; (b) *Araucaria angustifolia*; (c) *Eucalyptus citriodora*; (d) *Eucalyptus grandis*.

Conforme a literatura[59], pode-se dizer que a perda de massa das amostras de madeiras mostradas na Figura19 está diretamente relacionada à perda de água, tanto higroscópica quanto de constituição, da sua estrutura celular, sendo que a eliminação da "água de constituição" é acompanhada por uma degradação irreversível da madeira, sobretudo de seus grupamentos hidroxílicos.

3.3 – Ângulo de Contato

O goniômetro utilizado nesta dissertação não é um instrumento comercial, assim, comparou-se às medidas realizadas neste equipamento com outro goniômetro existente no Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross (IFSC/USP). Foi feito um experimento buscando a equivalência entre esses dois equipamentos e de um aparelho comercial por meio de medidas realizadas com um filme polimérico. Para isso, utilizou-se um filme de polietileno uniforme, impermeável a líquidos e gases e que possui absorção de umidade praticamente nula. Os solventes testados foram à água deionizada (DI) e o etilenoglicol (EG). Na Tabela 3 serão apresentados os resultados obtidos fazendo a média entre as medidas dos dois goniômetros. Foram adotados os nomes **Goniômetro 1** para o equipamento usado neste trabalho e **Goniômetro 2** para o outro aparelho.

Tabela 3 – Comparação dos ângulos de contato entre dois goniômetros

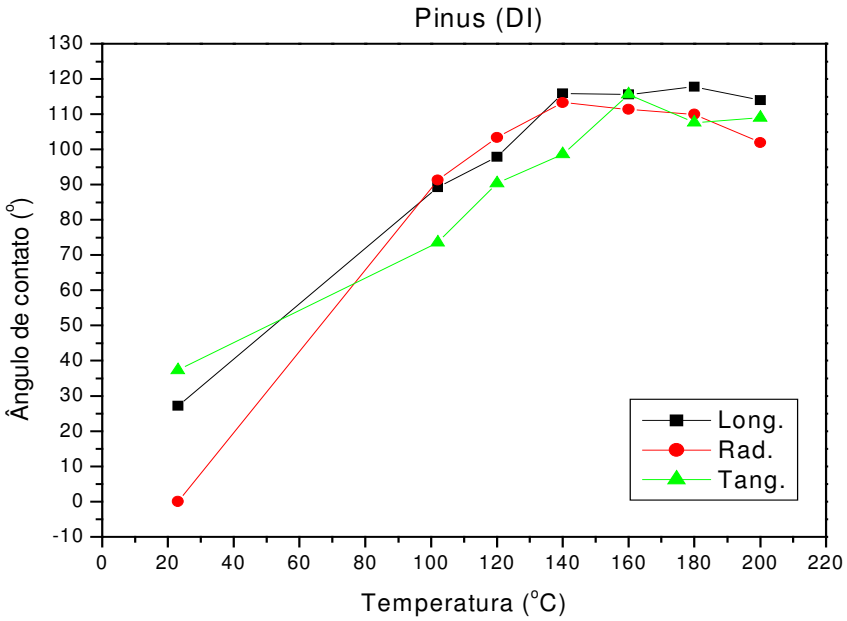
	Goniômetro 1	**Goniômetro 2**	**Variação (%)**
DI	92,88^{o}	90,36^{o}	2,71
Etilenoglicol	73,61^{o}	71,40^{o}	3,00

Analisando a Tabela 3, pode-se verificar que as diferenças nos valores dos ângulos de contato ou da molhabilidade obtidos nos dois goniômetros são em torno a 3 %, limite de erro que se considerou aceitável para os experimentos realizados neste trabalho. Além disso, a propriedade de interesse é a variação do ângulo de contato antes e após o tratamento térmico e não o valor absoluto, pontual dessas medidas.

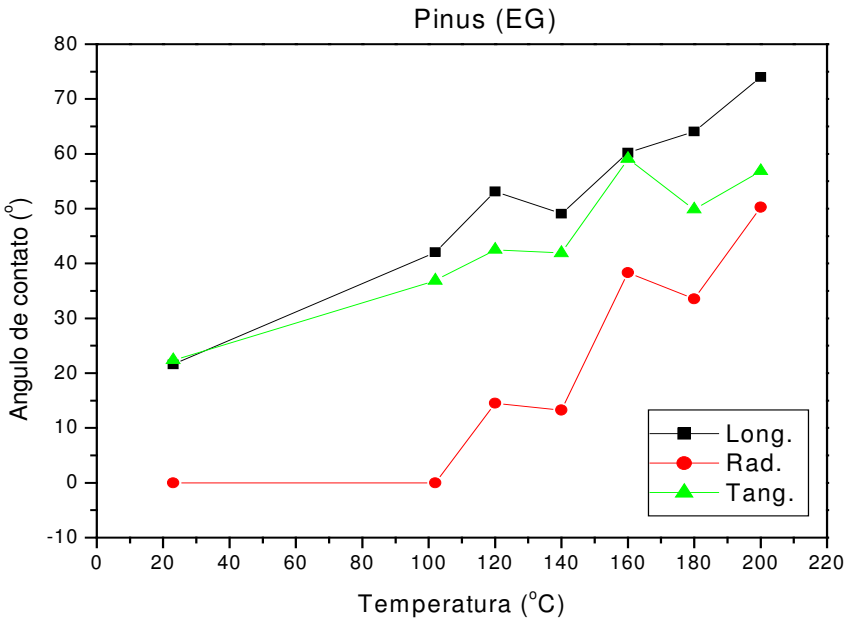
A seguir, serão mostrados os resultados de ângulos de contato obtidos. Conforme já explicado, foram utilizados três solventes: água, etilenoglicol e hexadecano. Dentre eles, não serão apresentados os resultados para o hexadecano, visto que todos os valores de molhabilidade para a madeira foram iguais a zero. Portanto os dois outros solventes (água e etilenoglicol) foram escolhidos por serem polares, assim como é a superfície da madeira. Além disto, nas interações solvente-madeira, a água pode assumir o papel de um ácido de Lewis o etilenoglicol, de uma base de Lewis[60].

3.3.1 – *Pinus elliottii*

Na Figura 20a tem-se os ângulos de contato para gotículas de água aplicadas à superfície da madeira. É nítida a diferença entre os valores de ângulo de contato entre a água e o etilenoglicol. Percebe-se, para as medidas de água que ocorre um grande salto dos ângulos medidos na temperatura ambiente para os ângulos medidos na superfície tratada termicamente a partir de 102 ^{o}C. As variações chegam a 90 º na direção radial, indicando um acréscimo considerável na hidrofobicidade da superfície. A partir do tratamento a 140 ^{o}C, as três direções tiveram comportamentos parecidos, ou seja, os valores do ângulo de contato mateve-se bastante estável para as três direções de crescimento e , a partir de 200 ^{o}C, ocorreu uma redução gradativa do ângulo de contato para a água e que pode ter sido devido ao surgimento de pequenas fissuras na superfície das amostras.



(a)



(b)

Figura 20. Ângulo de contato para o *Pinus elliottii*: (a) água; (b) etilenoglicol.

Na Figura 20b, tem-se a variação do ângulo de contato para gotículas de etilenoglicol ao longo da temperatura e nas três direções de crescimento da madeira. As curvas obtidas apresentaram um comportamento linear com o aumento da temperatura utilizada no tratamento térmico. Na direção longitudinal, o ângulo de contato apresentou uma variação de aproximadamente 50º, sendo a direção mais hidrofóbica dentre elas. Na direção radial, a gotícula molhava completamente a superfície antes do tratamento térmico, assumindo também uma variação de 50º entre os extremos do tratamento térmico. A maior molhabilidade nesta direção é justificável devido à menor homogeneidade desta superfície, o que facilitava o espalhamento e a absorção da gotícula.

3.3.2 – *Araucaria angustifolia*

i) Alburno (parte mais externa)

Quando se usou gotículas de etilenoglicol sobre o alburno da *Araucaria angustifolia* não foi possível verificar consistência nos resultados. Ora o ângulo de contato era alto, ora baixo; sem comportamento bem definido, fato este que pode ter sido causado pela heterogeneidade da superfície da madeira e que podem ser mais porosas em determinados pontos.

Em contraste, na Figura 21 tem-se uma boa uniformidade nos valores de ângulo de contato para a água, sendo bem próximos para as três direções. Na direção tangencial o valor do ângulo de contato permaneceu praticamente constante. Nas demais direções, observa-se uma grande variação na molhabilidade. A partir de 200 ^{o}C os ângulos sofrem decréscimo, devido à degradação da superfície da madeira. Outro fato que nos chama a atenção é a equivalência dos pontos em torno de 120 ^{o} para a temperatura de 180 ^{o}C.

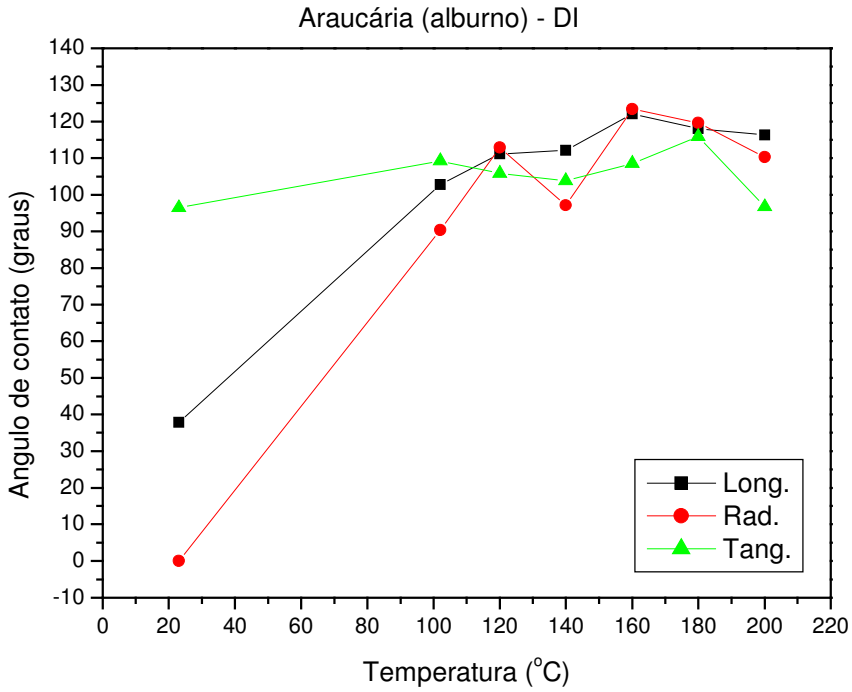
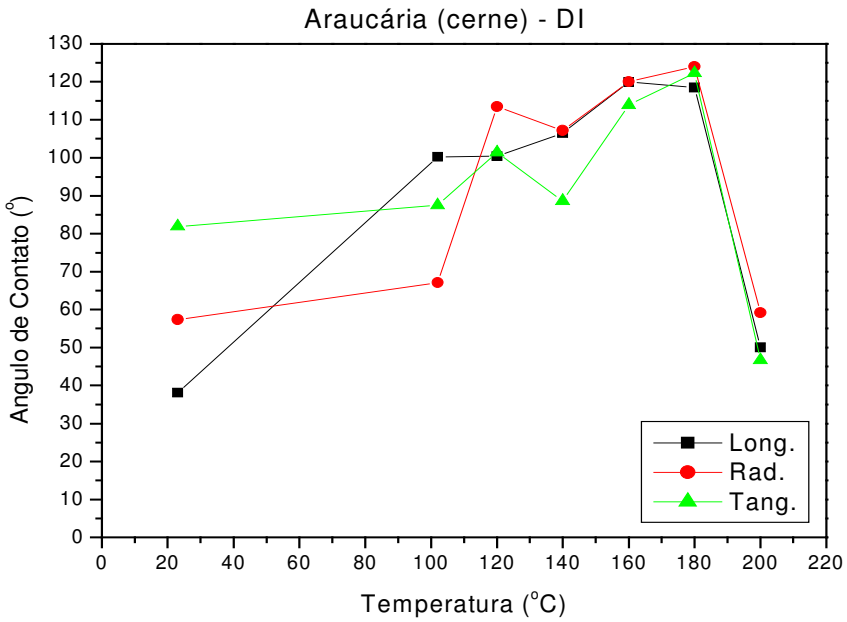


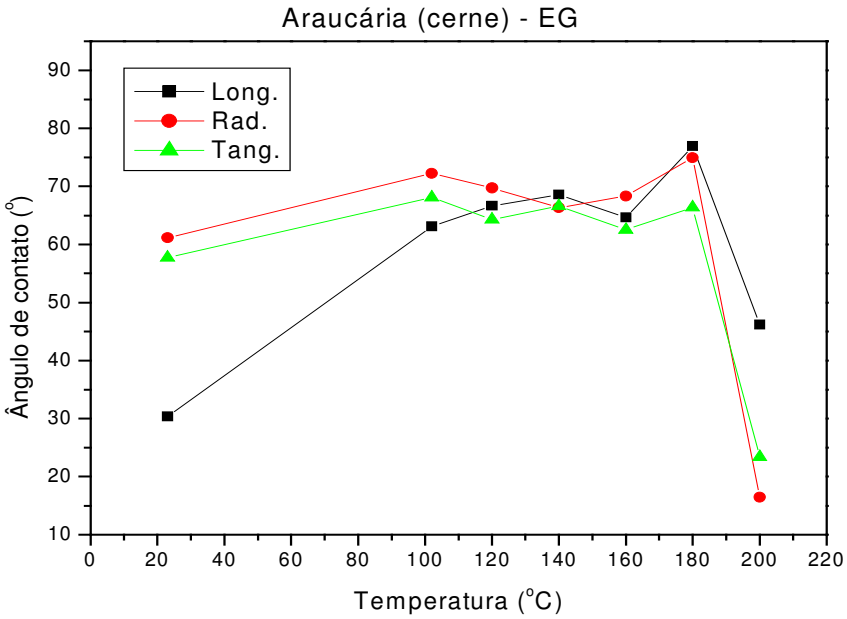
Figura 21. Ângulo de contato para o alburno da *Araucaria angustifolia* utilizando água como solvente.

ii) Cerne (parte mais interna)

Analisando as Figuras 22a e 22b, pode-se verificar um comportamento bem diferente para os valores dos ângulos com os dois solventes. Para as gotículas de água, observou-se uma molhabilidade decrescente. Verifica-se também para este solvente, ângulos instáveis devido à alta histerese da madeira e, que são necessárias técnicas de análise de superfícies mais direcionadas para compreender o que pode ter influenciado esse comportamento das gotículas. No cerne para o etilenoglicol, os valores de ângulo de contato para as três direções apresentaram bom comportamento ao longo dos tratamentos térmicos. Em 200 °C, observa-se novamente a queda nos valores dos ângulos de contato. As direções radial e tangencial foram as que apresentaram menores variações da molhabilidade.



(a)



(b)

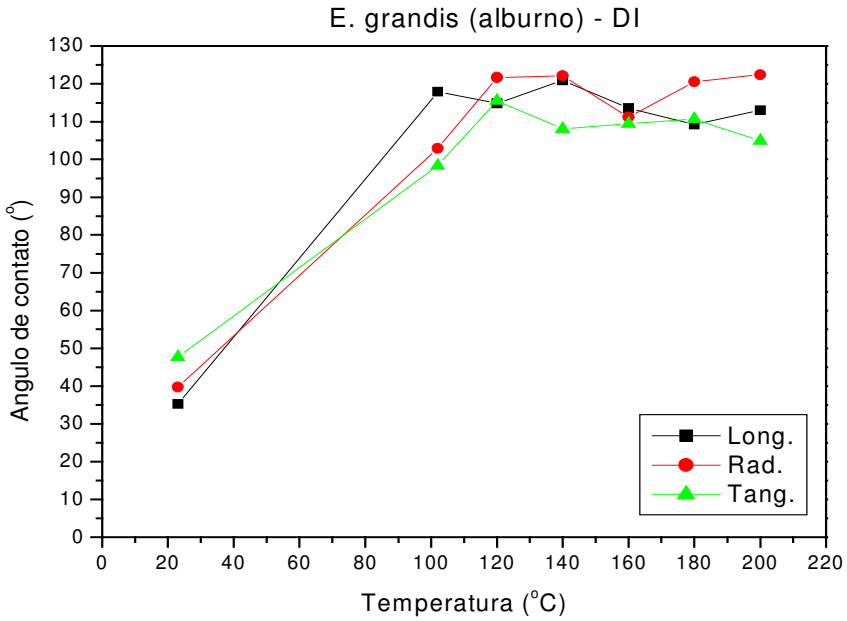
Figura 22. Ângulo de contato para o cerne da Araucária: (a) água; (b) etilenoglicol.

3.3.3 – *Eucalyptus grandis*

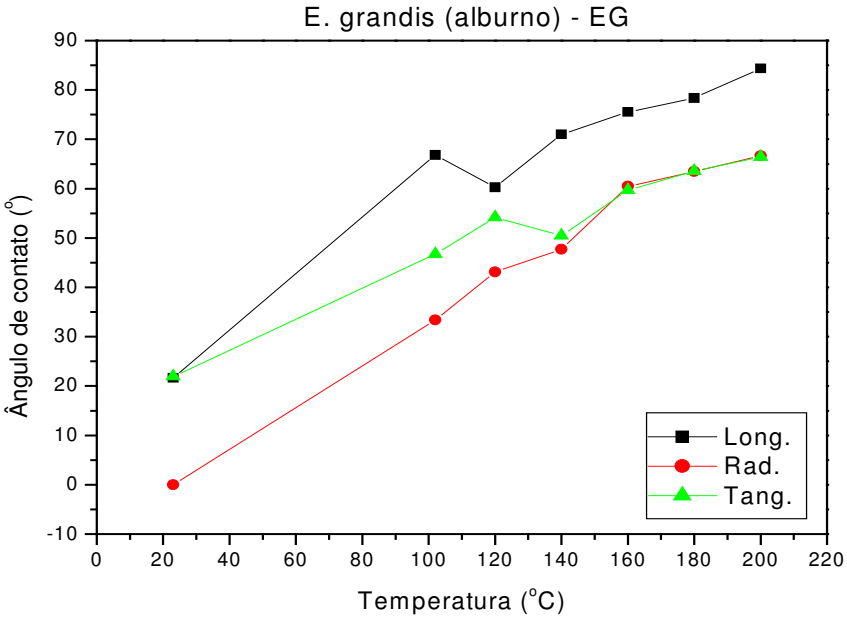
i) Alburno

Nas Figuras 23a e 23b apresentam-se os valores dos ângulos de contato entre as gotículas de água, etilenoglicol e a superfície de amostras retiradas do alburno de uma árvore de *Eucalyptus grandis*. A molhabilidade foi crescente para os dois casos e para o intervalo de temperatura estudado.

Para a Figura 23a, foi possível verificar a existência de um patamar para os valores de ângulo de contato medidos com a água para cada direção de crescimento, onde não se observou redução no valor do ângulo de contato para as direções longitudinal e radial. Já a Figura 23b apresentou valores quase coincidentes a partir de 140º nas direções radial e tangencial para o etilenoglicol e, neste caso, não ocorreu a redução do valor do ângulo para temperatura igual a 200º C. Portanto, para água e para o etilenoglicol, verificou-se um aumento considerável para o ângulo de contato, indicando redução na molhabilidade na região do alburno para a madeira do *Eucalyptus grandis.* Também, pode-se notar, que mesmo a região do alburno sendo uma parte menos estável devido às características anatômicas, ela se comportou de forma satisfatória em resposta ao tratamento térmico para este caso.



(a)



(b)

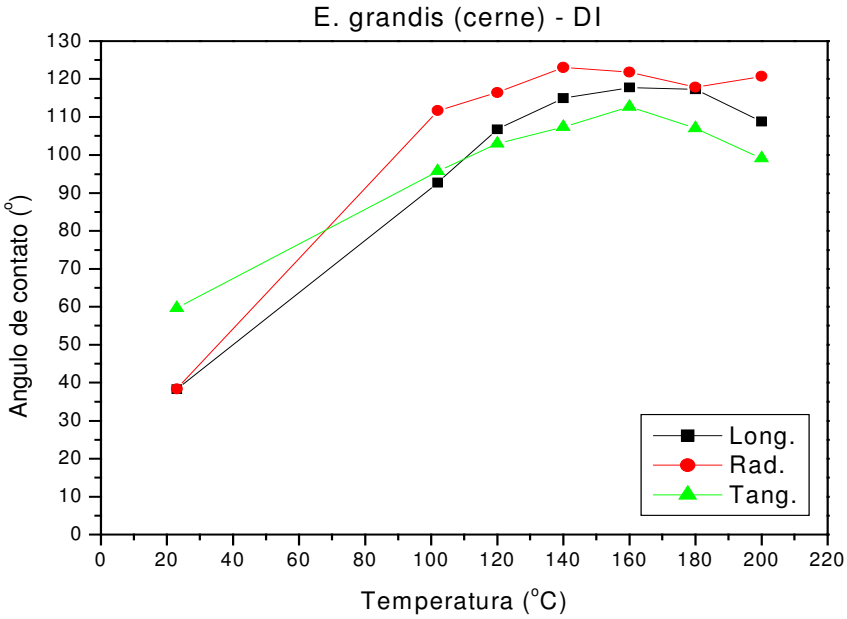
Figura 23. Ângulo de contato para o alburno do *Eucalyptus grandis*: (a) água; (b) etilenoglicol.

ii) Cerne

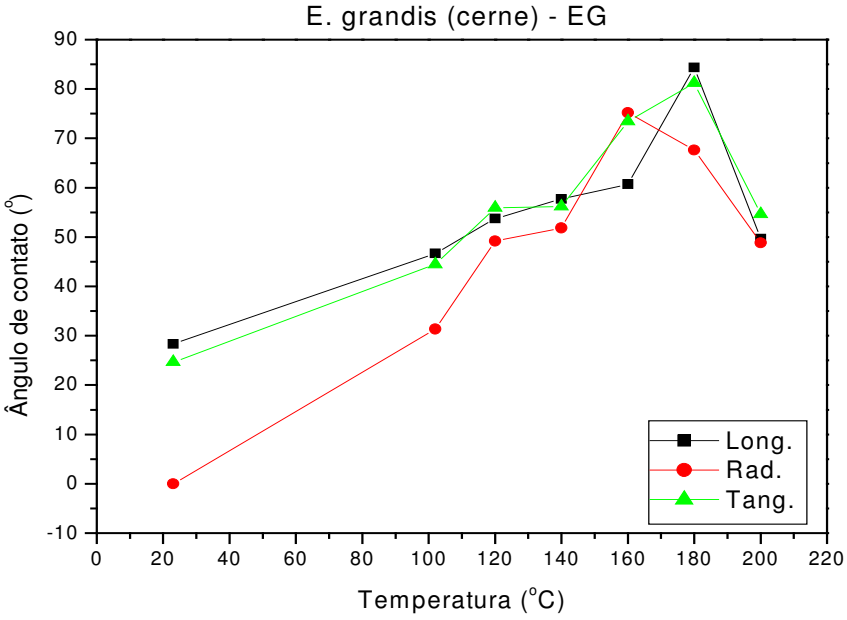
Pelas Figuras 24a e 24b, pode-se notar que a região do cerne apresentou um comportamento parecido com a região do alburno da mesma espécie estudada. A 200º C, o ângulo de contato voltou a reduzir. Talvez esteja relacionado ao fato de que o cerne é uma região mais carregada por polímeros menores, extrativos e água e que a combinação desses ingredientes pode resultar em tensões que levam às alterações no caráter hidrofóbico e também podendo ocorrer fenômenos como rachaduras e empenamentos.

Para o etilenoglicol teve-se um aumento linear do ângulo de contato com a temperatura. A molhabilidade para a água nesta região apresentou um ponto de máximo entre 160 e 180º C.

Portanto, pode-se observar uma melhor estabilidade também, para as medidas realizadas com a água e, novamente verificar o aumento do caráter hidrofóbico da madeira com o aumento da temperatura pelo tratamento térmico aplicado.



(a)



(b)

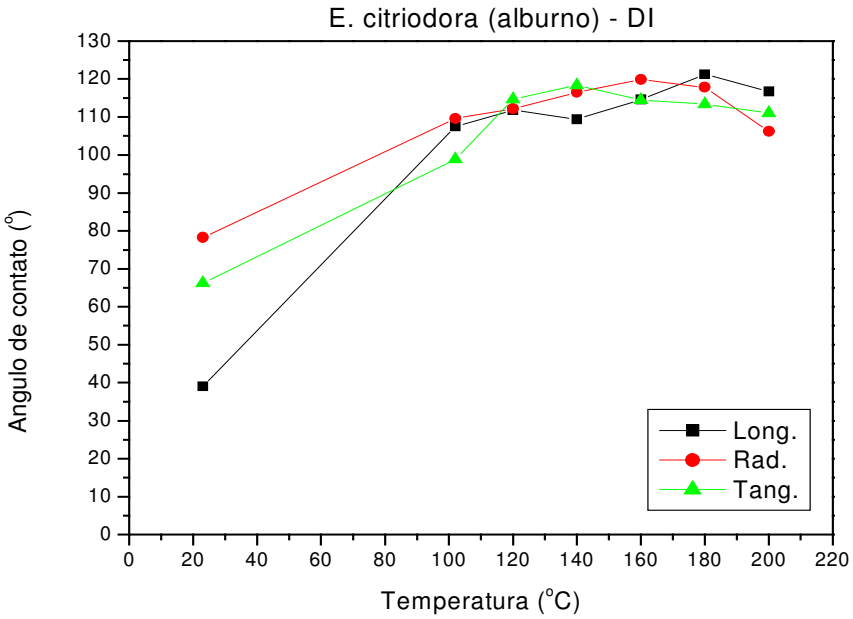
Figura 24. Ângulo de contato para o cerne do *Eucalyptus grandis*: (a) água; (b) etilenoglicol.

3.3.4 – *Eucalyptus citriodora*

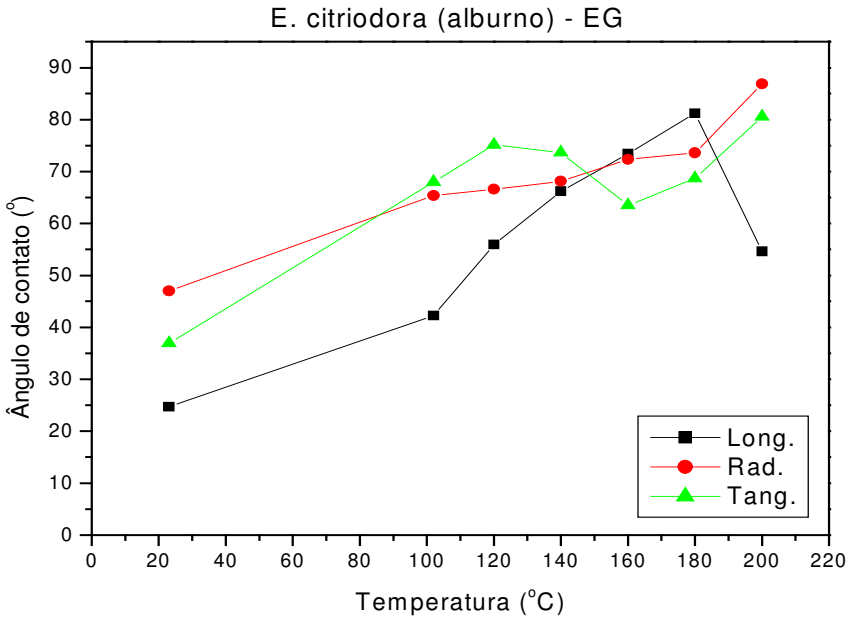
i) Alburno

Para gotículas de água os dados apresentaram uma maior homogeneidade na variação dos valores do ângulo de contato para todas as direções (Figura 25a). Observou-se um salto nos valores dos ângulos de contato assim que se iniciou o tratamento térmico e, também que estes valores se mantiveram constantes até 180 ^{o}C, onde os valores de ângulo de contato tendem a decrescer. As amostras retiradas do alburno do *Eucalyptus citriodora* mostraram um comportamento bastante parecido com os apresentados para o Eucalyptus grandis (Figuras 24a e 24b) e para os dois solventes**.**

Para o etilenoglicol (Figura 25b)**,** observou-se um comportamento anômalo em 160º C na direção tangencial. Portanto, é necessária uma análise mais cuidadosa com o uso de técnicas poderosas de caracterização de superfícies para tentar entender esse comportamento. Os valores de ângulo de contato também aumentaram para as três direções, sendo que para a direção longitudinal, o valor diminui para 200 ^{o}C.



(a)



(b)

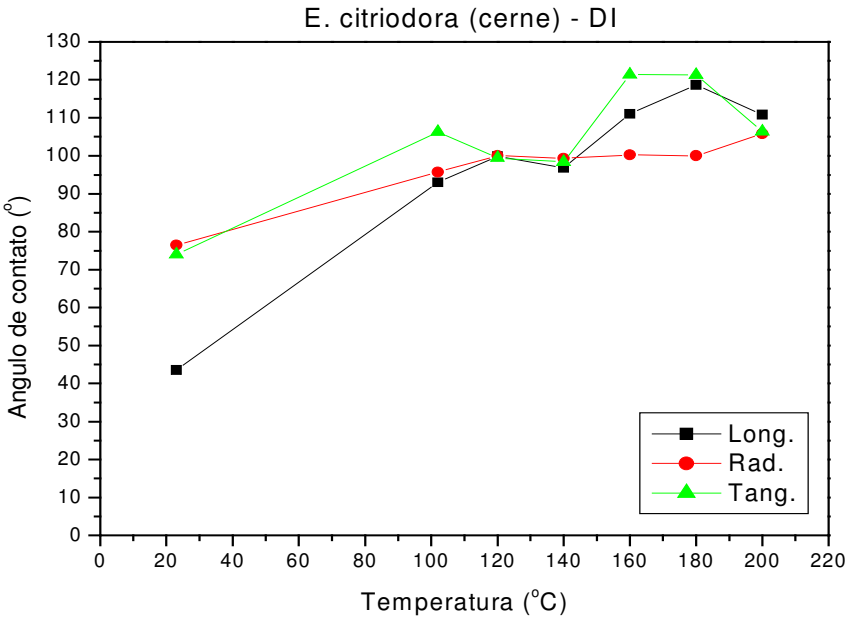
Figura 25. Ângulo de contato para o alburno do *Eucalyptus citriodora*: (a) água; (b) etilenoglicol.

ii) Cerne

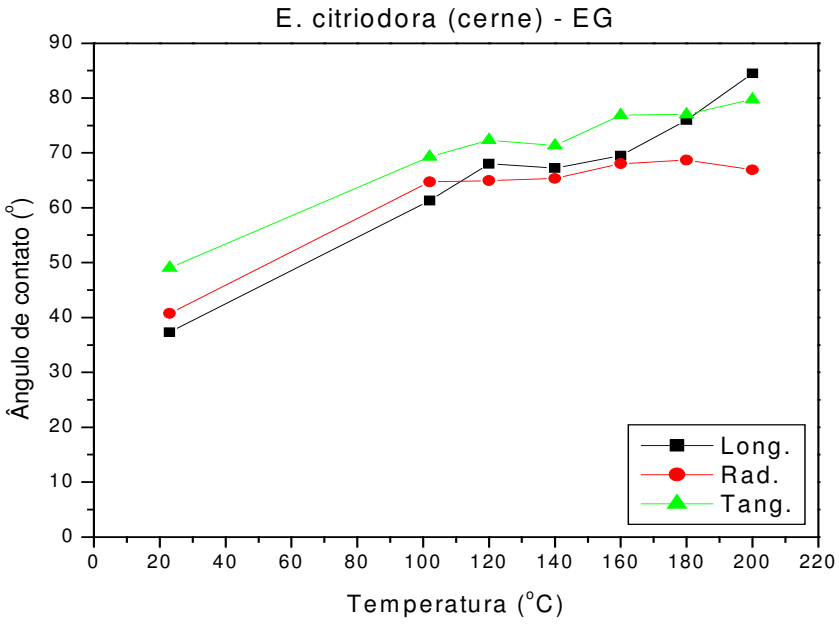
As Figuras 26a e 26b exibem os resultados para os ângulos de contato com gotículas de água e etilenoglicol. Para a água, pode-se observar uma singularidade em 140º C. Comportamento semelhante foi observado para o *Eucalyptus citriodora* (alburno) e para o cerne da Araucária. Na direção radial quase não se observou variações do ângulo de contato, mostrando-se bastante estável.

Para o etilenoglicol observa-se um crescente e linear aumento nos valores dos ângulos, seguido por uma mudança da inclinação nas direções tangencial e longitudinal. Além disso, pode-se constatar um maior aumento nos valores para a direção longitudinal a partir de 160º C.

Em todos os casos, verificou-se que a madeira aumenta seu caráter hidrofóbico em resposta ao tratamento térmico e, estes fatos são constatados em todos os gráficos, pois de acordo com a literatura, os constituintes químicos da madeira sofrem mudanças ao receberem os tratamentos térmicos[61].



(a)



(b)

Figura 26. Ângulo de contato para o cerne do *Eucalyptus citriodora*: (a) água; (b) etilenoglicol.

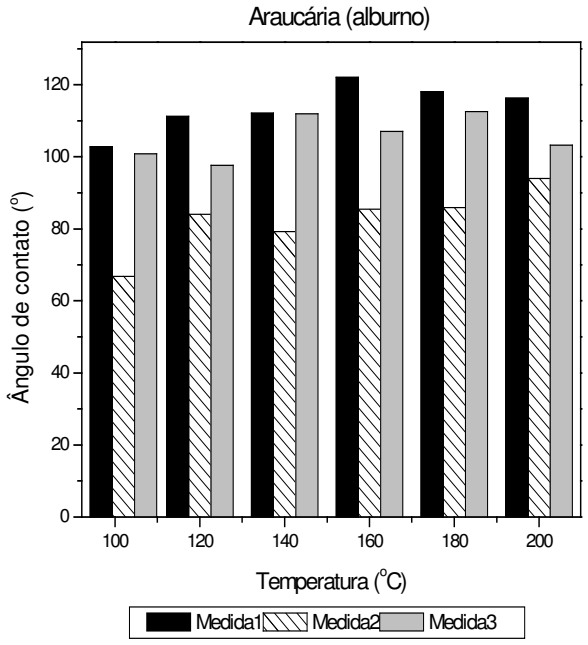
3.4 – Envelhecimento

Para as medidas de ângulo de contato no decorrer do processo de envelhecimento das amostras de madeira, pode-se observar alguns comportamentos inesperados em relação ao que era esperado. Portanto, foram selecionados apenas os gráficos com as medidas na direção longitudinal às fibras e que utilizaram água como solvente. Os gráficos serão apresentados em conjunto de acordo com os dois grupos: coníferas e dicotiledôneas.

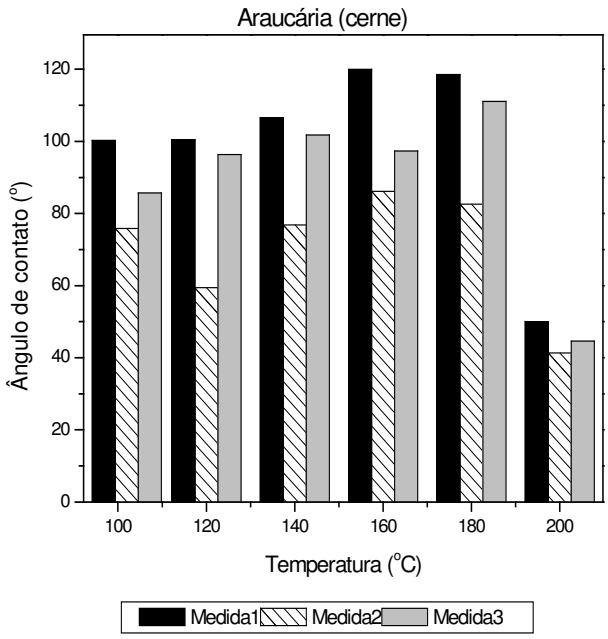
3.4.1 - Coníferas

Nesta classe de madeiras, pode-se verificar nas Figuras 27a, 27b e 27c um comportamento típico para o *Pinus elliottii* e *Araucaria angustifolia*, ou seja, os valores de ângulo de contato foram maiores para as medidas feitas após o tratamento térmico e 120 dias depois elas caíram, aumentando a molhabilidade da madeira. Em seguida, após 240 dias da realização do tratamento térmico observou-se que esses valores tenderam a aumentar e, em alguns casos, ficaram muito próximos aos valores da primeira medida. Como não foi possível encontrar afirmações na literatura para este período de envelhecimento, esse comportamento pode ser explicado através das moléculas que constituem a madeira e que, talvez sofreram um rearranjo na suas conformações durante este período alterando os valores do ângulo de contato.

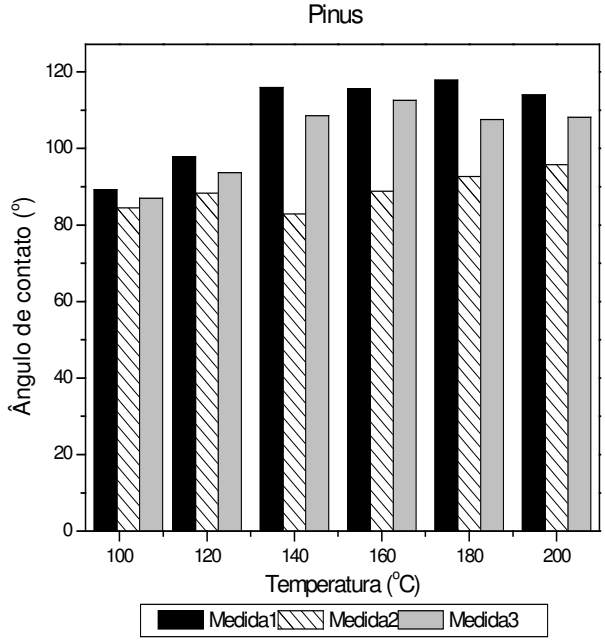
Verifica-se na Figura 27a para a Araucária na parte do alburno que a diferença entre as medidas 1 e 3 para a temperatura de 140 ^{o}C foi praticamente nula e, ainda que as medidas realizadas após 240 dias tenderam a comportamentos como nas medida 1, que foram realizadas próximas ao tratamento térmico.



(a)



(b)



(c)

Figura 27. Medidas de ângulo de contato para o envelhecimento da superfície da madeira: (a) alburno da *A. angustifolia*; (b) cerne da *A. angustifolia*; (c) *P. elliottii*

3.4.2 – Dicotiledôneas

Igualmente ao grupo das coníferas, as dicotiledôneas representadas pelo *Eucalyptus citriodora* e *grandis* (Figuras 28a, 28b, 28c e 28d) também apresentaram comportamentos muito parecidos em relação às medidas de molhabilidade no processo de envelhecimento.

Nas medidas 1 que foram realizadas após as madeiras receberem o tratamento térmico, pode-se verificar altos valores de ângulo de contato e conseqüentemente menor molhabilidade das amostras. Estes valores também são muito parecidos entre os dois tipos de *Eucalyptus*. Após 120 dias, quando foi realizada a segunda medida, vê-se que para todos os casos, sem exceção, que os valores de ângulo de contato sofreram decréscimo e a madeira apresentou maior molhabilidade, assim como aconteceu para o grupo das coníferas. Um fato interessante foi que o *Eucalyptus grandis* apresentou maior queda nos valores desta grandeza. Por exemplo, para o cerne, tem-se na faixa de temperatura entre 140 e 160 ^{o}C, uma queda aproximada de 70 ^{o}. Portanto, na medida 3 verificou-se um aumento expressivo da hidrofobicidade das amostras de madeira, valores estes muito próximos dos medidos na medida 1. Em conseqüência destas variações que apresentaram comportamentos muito parecidos, serão realizadas, pelo menos mais uma medida neste processo para verificar se o comportamento da molhabilidade continua a seguir uma tendência.

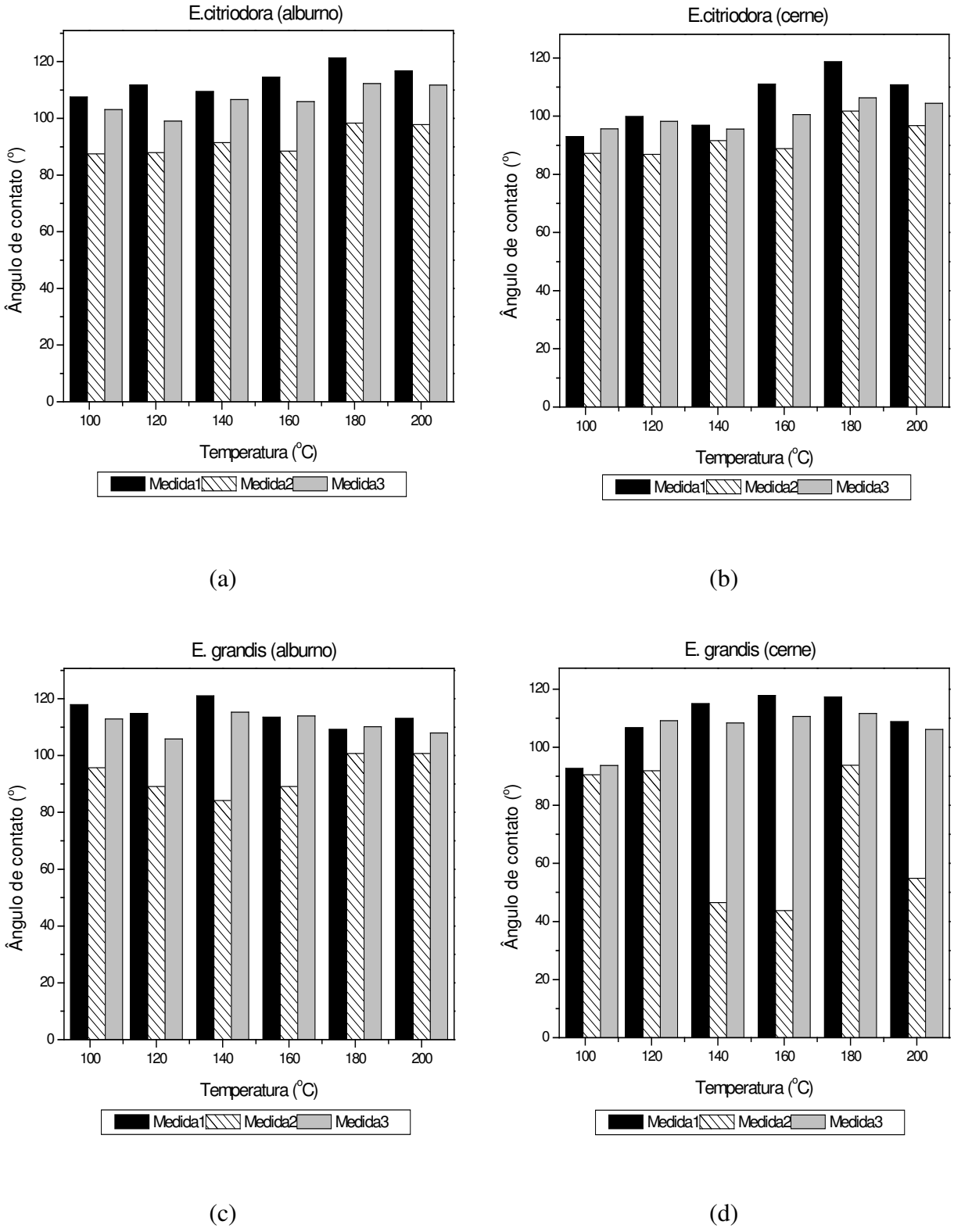


Figura 28. Medidas de ângulo de contato para o envelhecimento da superfície da madeira: (a) *E.citriodora* alburno; (b) *E. citriodora* cerne; (c) *E. grandis* alburno; (d) *E. grandis* cerne.

3.5 – Permeabilidade

Na determinação do fluxo foi utilizada uma bomba de vácuo no modelo DUO-SEAL com manômetro de mola de 760mmHg acoplado à bomba.

Para a aferição do equipamento foi utilizado um calibrador de bomba de vácuo, onde foram verificadas as equivalências entre a leitura do manômetro e a do calibrador da bomba de vácuo, e por fim, foi constatado que o equipamento se encontrava em perfeitas condições de funcionamento, e que o vácuo registrado pelo calibrador de bomba de vácuo e pelo manômetro de mola da bomba de vácuo eram equivalentes em 660mmHg.

A seguir serão apresentados os resultados da medida de permeabilidade e que tomam por base as Tabelas 4 e 5 para a discussão.

Tabela 4 – Análise descritiva dos valores de permeabilidade para as madeiras com poros obstruídos e desobstruídos

	Permeabilidade das Amostras com Poros Obstruídos					
Condição Experimental	N	Mediana	Mínimo	Máximo	Percentil 25	Percentil 75
Araucaria angustifolia - A.L	17	106,67	16,22	164,67	44,86	139,74
Araucaria angustifolia - A.T	13	10,77	3,77	135,96	7,85	23,41
Araucaria angustifolia - C.L	17	79,19	39,19	98,82	64,50	87,47
Eucalyptus citriodora - A.L	21	168,19	73,32	229,70	123,63	177,07
Pinus elliotti – L	21	241,09	200,35	304,57	218,97	261,26
Pinus elliotti – T	14	44,01	,00	81,87	22,74	57,78

	Permeabilidade das Amostras com Poros Desobstruídos					
Condição Experimental	N	Mediana	Mínimo	Máximo	Percentil 25	Percentil 75
Araucaria angustifolia - A.L	17	117,34	16,22	177,38	50,65	143,54
Araucaria angustifolia - A.T	13	12,63	3,77	143,11	8,07	31,07
Araucaria angustifolia - C.L	17	82,67	39,19	106,23	66,19	91,89
Eucalyptus citriodora - A.L	21	303,41	258,57	348,38	294,68	323,53
Pinus elliotti – L	21	251,26	215,99	314,72	237,79	274,22
Pinus elliotti – T	14	46,12	,00	84,21	23,81	68,89

Tabela 5 – Análise descritiva da diferença de permeabilidade entre as amostras com poros obstruídos e desobstruídos

	Diferença de Permeabilidade entre Amostras com Poros Obstruídos e Desobstruídos					
Condição Experimental	N	Mediana	Mínimo	Máximo	Percentil 25	Percentil 75
Araucaria angustifolia - A.L	17	5,78	,00	19,60	,00	10,31
Araucaria angustifolia - A.T	13	1,69	,00	11,56	,00	5,46
Araucaria angustifolia - C.L	17	2,95	-2,78	8,39	,00	5,78
Eucalyptus citriodora - A.L	21	138,35	115,77	244,46	128,46	178,21
Pinus elliotti – L	21	10,15	-5,96	35,00	,58	26,63
Pinus elliotti – T	14	2,01	-,62	17,29	1,22	4,38

	Diferença Percentual de Permeabilidade entre Amostras com Poros Obstruídos e Desobstruídos					
Condição Experimental	N	Mediana	Mínimo	Máximo	Percentil 25	Percentil 75
Araucaria angustifolia - A.L	17	6,67	,00	28,57	,00	12,92
Araucaria angustifolia - A.T	13	5,26	,00	36,36	,00	22,50
Araucaria angustifolia - C.L	17	3,33	-3,23	11,54	,00	7,04
Eucalyptus citriodora - A.L	21	82,01	51,67	312,11	71,11	133,31
Pinus elliotti – L	21	4,00	-2,06	17,29	,22	11,94
Pinus elliotti – T	12	4,72	-2,77	33,33	3,04	7,55

4.5.2 - Permeabilidade a gás

O teste de permeabilidade a gás foi aplicado para as espécies de *Pinus elliotti*, *Araucaria angustifolia* e *Eucalyptus citriodora* nos cortes longitudinal e transversal às fibras da madeira. Vale ressaltar, que os dados obtidos, mesmo não apresentando valores de mesma grandeza, seguiram a mesma tendência da literatura tida por base[62]. Nos gráficos abaixo serão apresentadas e discutidas apenas as estruturas que apresentaram vazão ao ar atmosférico durante os ensaios, devendo ficar subentendido que os outros grupos divididos em tipo de corte e características anatômicas (cerne e alburno) não foram permeáveis à técnica aplicada.

Portanto, na Figura 29, será apresentado um gráfico que permite um panorama geral sobre a variação da permeabilidade entre as espécies e também uma comparação entre essas

mesmas madeiras de acordo com a obstrução e desobstrução dos poros. Para a *Araucaria angustifolia* pode-se verificar que o alburno apresentou vazão nos cortes longitudinal e transversal e que para o cerne, apenas o corte longitudinal apresentou vazão. O *Eucalyptus citriodora*, apresentou vazão apenas no corte longitudinal e somente para o alburno, porém sendo a madeira que apresentou maior diferença entre a desobstrução dos poros, característica que pode ser explicada pela distribuição e tamanhos dos poros no grupo das dicotiledôneas. Por último, o *Pinus elliottii* apresentou vazão nos dois cortes, longitudinal e transversal, havendo uma grande diferença entre eles. O sistema de unidades adotado para essas medidas foi o CGS (centímetro-grama-segundo) a título comparativo direto com outros trabalhos que utilizaram este sistema.

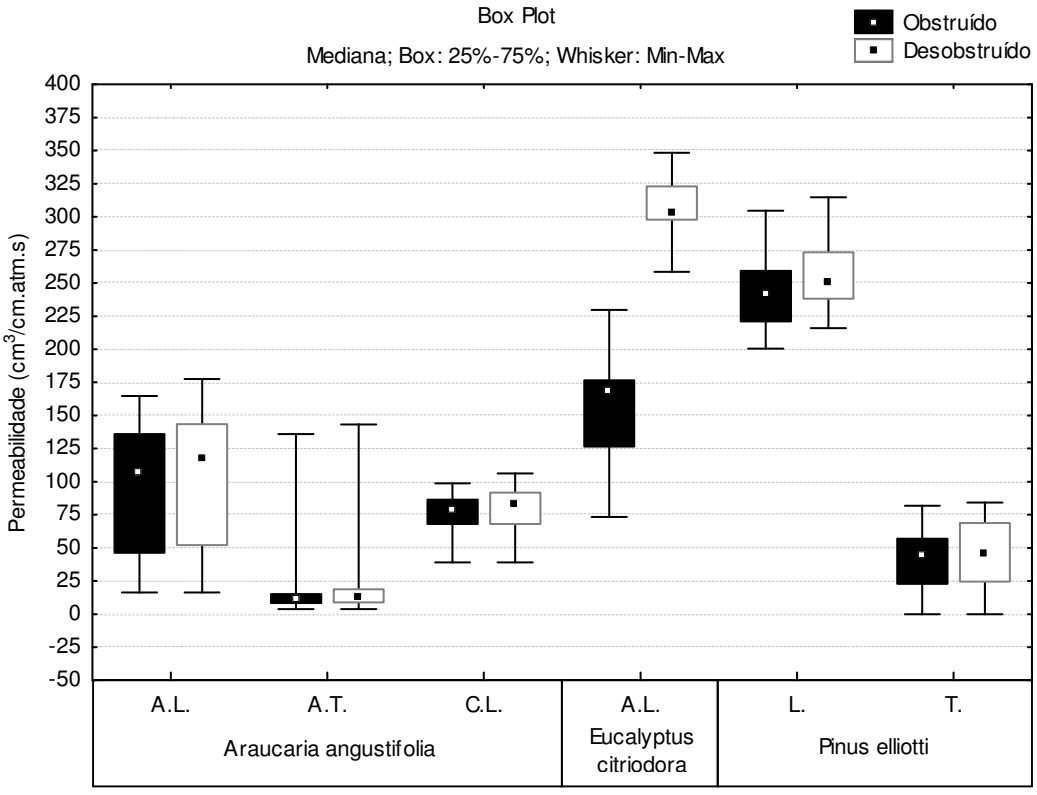


Figura 29. Comparação por método estatístico da permeabilidade entre as espécies, cortes e desobstrução dos poros da madeira.

Analisando de forma mais específica, pode-se verificar na Figura 30, que a *Araucaria angustifolia* apresentou maior vazão no corte longitudinal para o alburno e, que dentro dos percentis mínimo e máximo, a mediana está em torno de 107 $cm^2.atm^{-1}.s^{-1}$ para a situação de poro obstruído e de 118 $cm^2.atm^{-1}.s^{-1}$ para o poro obstruído. Para o cerne no corte longitudinal, as medianas foram bem próximas com uma diferença de 3,33 %. No corte transversal, a diferença percentual mediana também foi muito pequena entre o alburno e o cerne, por volta de 5%, entre as situações com poros obstruídos e desobstruídos. Deste modo, pode-se verificar especificamente para a *Araucaria angustifolia* que sua permeabilidade se deu de maneira mais efetiva para o corte longitudinal, onde os poros se distribuem de forma mais ordenada de forma a contribuir para que ocorra melhor vazão na madeira.

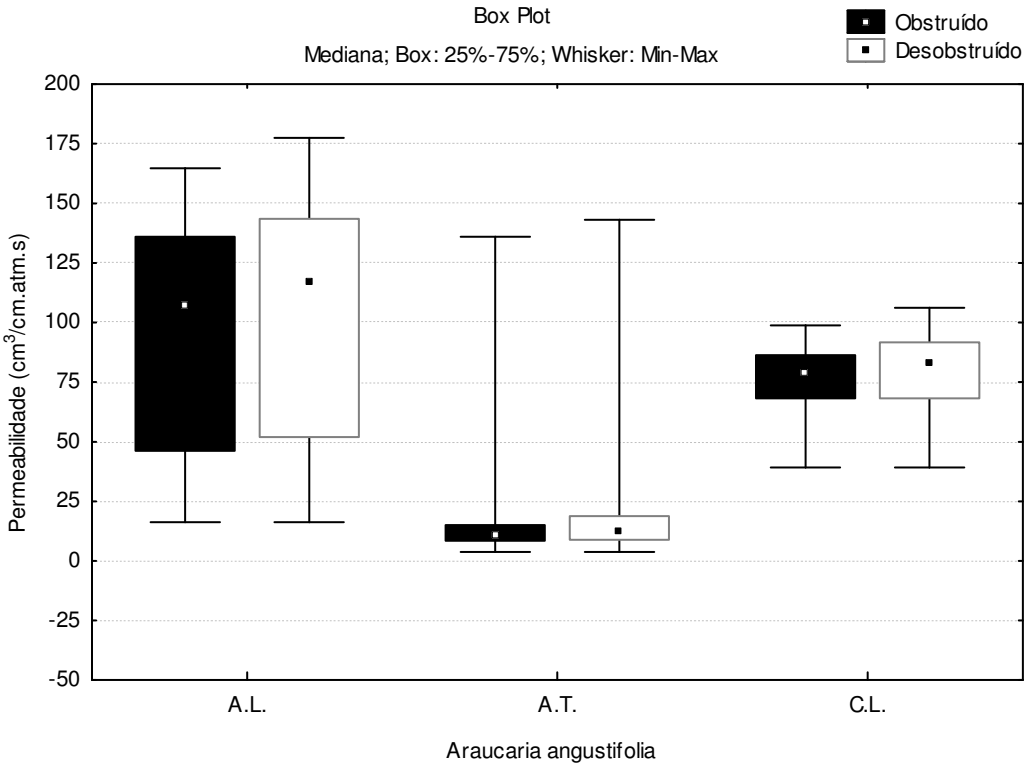


Figura 30. Permeabilidade para a *Araucaria angustifolia* nos cortes longitudinal e transversal.

Analisando a espécie *Pinus elliottii* (Figura 31), fica muito explícito a diferença entre a permeabilidade da madeira entre os cortes longitudinal e transversal, porém quando analisou-se o fator da desobstrução dos poros o mesmo não acontece e percebe-se que o ganho de permeabilidade não é muito significante para estas condições. Focalizando apenas a situação de poros desobstruídos pode-se verificar que a mediana atinge um valor de 251,26 $cm^2.atm^{-1}.s^{-1}$ para a direção longitudinal contra 46,12 $cm^2.atm^{-1}.s^{-1}$ para a transversal.

Enquadradas dentro das classes das coníferas, tanto a *Araucaria angustifolia* quanto ao *Pinus elliotti*, apresentaram diferenças relevantes entre os valores de permeabilidade, onde *Pinus elliottii* apresentou valores superiores de permeabilidade para os dois tipos de cortes e, de certa forma, pode-se concluir que o *Pinus elliottii* é muito mais poroso do que a *Araucaria angustifolia* devido ao fato de apresentar maior vazão.

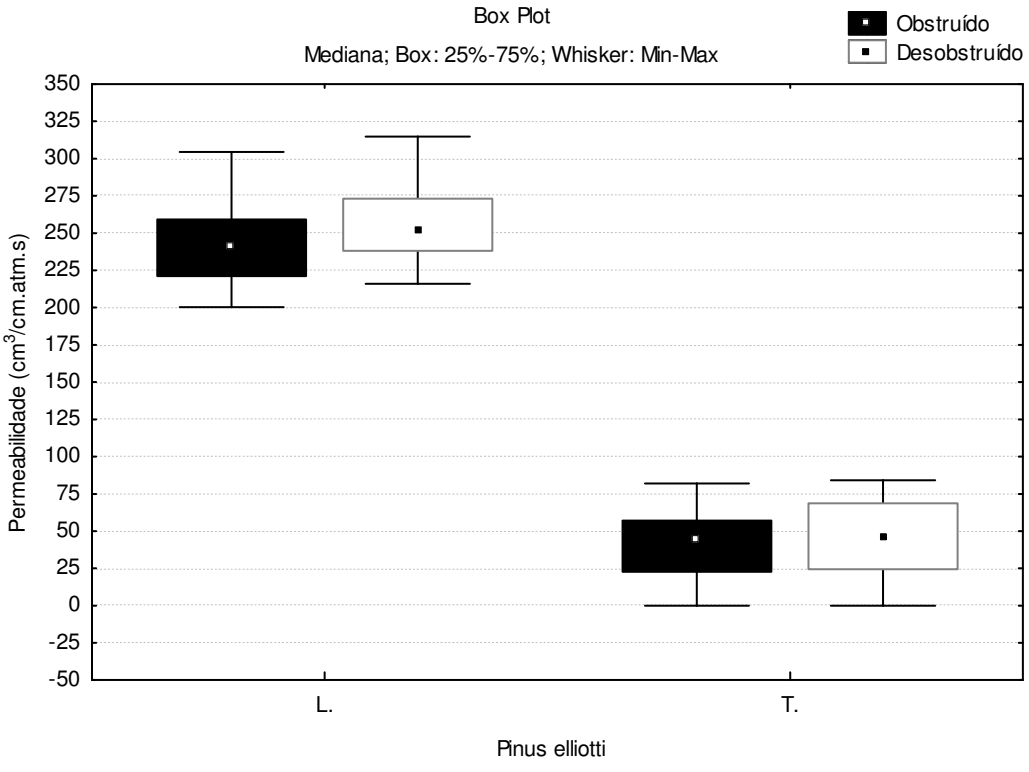


Figura 31. Permeabilidade do *Pinus elliottii* nos cortes longitudinal e transversal.

Mudando da classe das coníferas para as dicotiledôneas, tem-se como representante o *Eucalyptus citriodora* (Figura 32), onde sua vazão se deu de forma mais restrita para apenas um tipo de corte e também apenas para o alburno, sendo que mesmo após a desobstrução, as partes não foram permeáveis. Através da análise do *Eucalytpus citriodora* pode-se notar uma singularidade entre todas as espécies aqui estudadas que foi um grande aumento relativo de permeabilidade em relação à desobstrução dos vasos anatômicos. Para a situação de vasos obstruídos, verificando os percentis mínimo e máximo, viu-se que a mediana está concentrada perto do percentil máximo, fato este que evidencia que maior número de amostras estão próximas ao valor máximo e a mediana tem o valor próximo a 168,19 $cm^2.atm^{-1}.s^{-1}$. Quando a situação muda com a desobstrução dos poros, o valor da mediana dá um salto para 303,41, ou seja, apresenta um ganho de permeabilidade na ordem de 82 %.

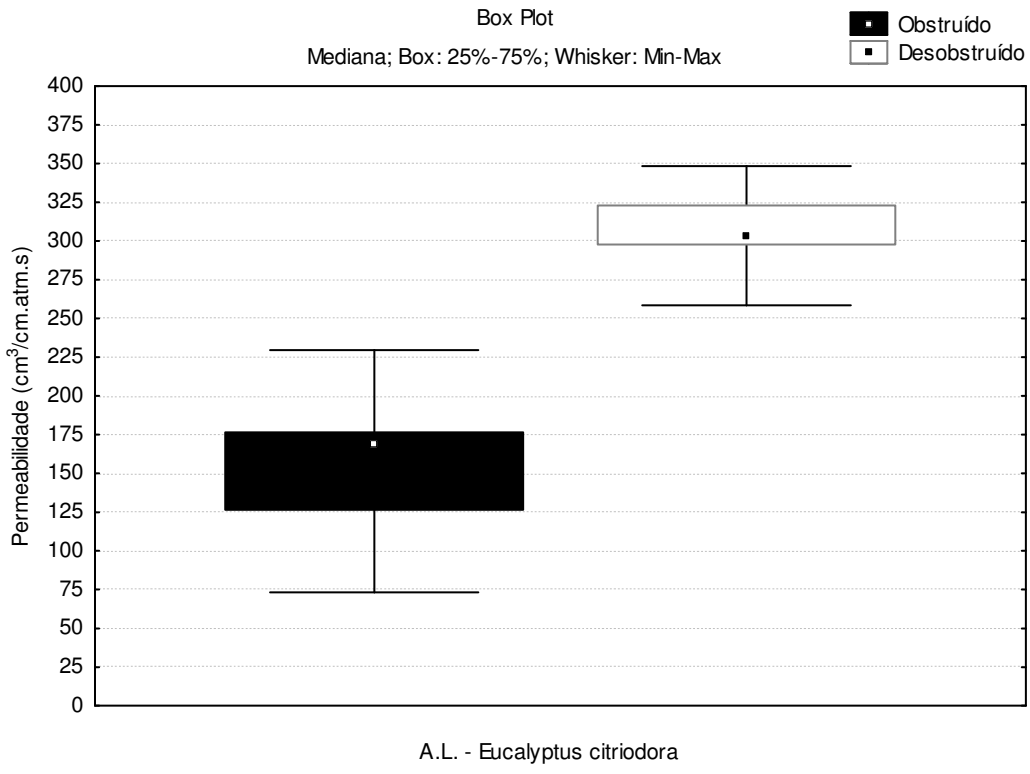


Figura 32. Permeabilidade do *Eucalyptus citriodora* no corte longitudinal.

3.5.3 – Relação entre Ângulo de Contato e Permeabilidade

Após a realização das medidas de ângulo de contato pelo método da gota séssil e da permeabilidade pela vazão a ar atmosférico, tentou-se correlacionar as duas medidas, assim como era uns dos objetivos deste trabalho. Pode-se verificar estatisticamente através do coeficiente de correlação de Spearman (Tabela 2) que o valor obtido para esta correlação foi de –0,286, fato este, que indica um correlação fraca entre esses dois parâmetros (Figura 33).

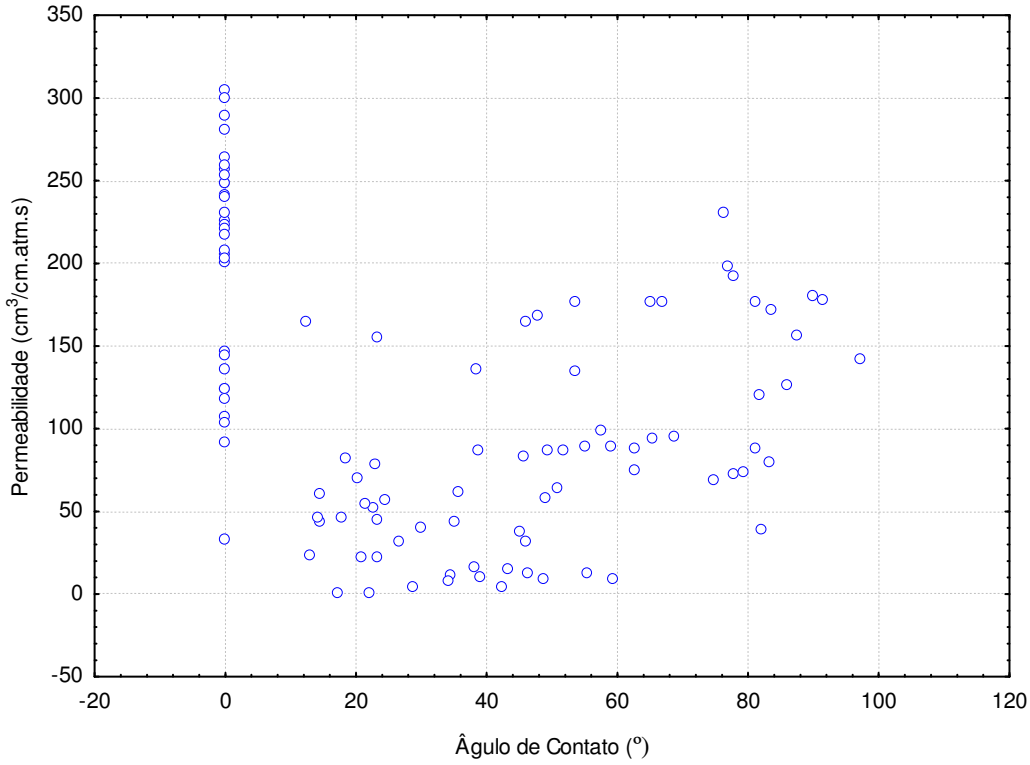


Figura 33. Correlação de Spearman entre o ângulo de contato e a permeabilidade.

CAPÍTULO 4

4.1 – CONCLUSÕES

O uso do método da gota séssil para as medidas de ângulo de contato e as medidas de permeabilidade da madeira usaram equipamentos de baixo custo e foram de fácil realização. Embora se mostraram eficientes para determinação de tais propriedades, também revelaram que os procedimentos devem ser controlados para que os resultados não mascarem o resultado, já que a madeira é um material anisotrópico e que sofre influência direta da umidade do ar e da própria amostra.

A aplicação do tratamento térmico sobre as madeiras fez com que os ângulos de contato aumentassem em relação à temperatura ambiente (± 23 ^{o}C), fato este explicado pelo aumento da hidrofobicidade da madeira com o aumento da temperatura. O tratamento térmico utilizado é perfeitamente exeqüível, pois não alcança temperaturas muito elevadas. Observa-se que temperaturas muito altas são ruins, pois causam empenamentos e rachaduras na superfície da madeira, além da diminuição da qualidade das suas propriedades físicas.

No estudo de envelhecimento, observa-se um decréscimo da molhabilidade depois de 120 dias de envelhecimento, seguido por um aumento por volta de 240 dias. Especula-se que tal fenômeno possa ser explicado por uma relaxação molecular de componentes majoritários da madeira, outrora excitados pelo tratamento térmico. Contudo, um novo experimento complementado por técnicas de maior poder de análise de superfície é necessário para uma explicação convincente. A densidade sofreu pouca variação com a temperatura, fato este que

sugere, que efeitos de perda de massa e de retração da madeira agiram de forma compensatória. A maior perda de massa foi observada a partir de temperaturas de 160 ^{o}C.

Para as medidas de permeabilidade realizadas com o ar atmosférico, além de ser uma técnica não destrutiva, nos mostra o quanto determinada espécie de madeira é permeável, sendo esta informação muito útil quando se considera os diversos tratamentos químicos que podem sofrer para melhorar a sua conservação e durabilidade.

O efeito da desobstrução dos poros alterou de forma significativa o aumento da permeabilidade entre as espécies e pode-se verificar que a permeabilidade não está ligada a densidade da madeira e sim ao tipo de poros. Também verificou-se que, dentre as espécies estudadas, o *Eucalyptus citriodora* (alburno longitudinal) e o *Pinus elliottii* (longitudinal) apresentaram permeabilidade significativamente superiores as demais, com valores medianos respectivos de 303,41 e 251,26. A espécie do *Eucalyptus citriodora* apresentou o maior aumento da permeabilidade quando desobstruímos os poros e a espécie do *Pinus elliottii* apresentou a menor variação.

Portanto, segundo o coeficiente de correlação de Spearman, pode-se verificar que existe uma fraca correlação entre o ângulo de contato e a permeabilidade, o que sugere que a porosidade da madeira e o ângulo de contato não estão correlacionados.

4.2 - Sugestões de trabalhos futuros

- ✓ Fazer medidas de permeabilidade a água para as várias temperaturas nas diferentes espécies;
- ✓ Explorar de forma mais significativa à madeira da *Araucaria angustifolia*, típica madeira brasileira;

CAPÍTULO 5

REFERÊNCIAS

1. BRAND, M.A., ANZALDO, J., MORESCHI, J.C. Novos produtos para o tratamento preservante da madeira: perspectivas da pesquisa e utilização. *Floresta*, v.36, n.1, p. 129-137, 2006.

2. ADEODATO, S. Associação brasileira de celulose e papel: reflexões para um futuro viável. *Bracelpa*, p.16-23, 2007. Edição especial.

3. CALIL JÚNIOR, C., ROCCO, F.A., DIAS, A.A. *Dimensionamento de elementos estruturais de madeira*. São Carlos: Manole, 2003. 152p.

4. FOREST PRODUCTS LABORATORY. *Wood handbook*: wood as an engineering material. Madison, Wisconsin,1999. 463p.

5. REITZ, P.R., KLEIN, R.M., REIS, A. *Projeto Madeira de Santa Catarina*. Itajaí: Herbário Barbosa Rodrigues, 1978. 320p.

6. INOUE, M.T., RODERJAN, C.V., KUNIYSHI, Y.S. *Projeto Madeira do Paraná*. Curitiba: Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná, 1984. 260p.

7. MAINIERI, C., CHIMELO, J.P. *Fichas de características das madeiras brasileiras*. São Paulo: IPT, 1989. 418p.

8. CARVALHO, P.E.R. *Espécies florestais brasileiras*: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira. Colombo, PR: EMBRAPA: CNPF/SPI, 1994. 640p.

9. JANKOWSKY, I.P. et al. *Madeiras brasileiras*. Caxias do Sul: Spectrum, 1990. 172p.

10. BALDANZI, G., MALINOVSKI, J.R. Ensaio comparativo de diferentes origens de Pinus taeda e Pinus elliottii. *Floresta*, v.6, n.1, 8p., 1976.

11. 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.

12. SABER, A.A. et al. Identificação de áreas para o florestamento no espaço total do Brasil. *Estudos avançados*, São Paulo, v.4, n.9, 1990.

13. HELLMEISTER, 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.

14. 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, set/dez 2007.

15. VALVERDE, S.R., SOARES, N.S., SILVA, M.L. Desempenho da exportação brasileira de celulose. *Árvore*, v.30, n.26, nov/dez 2006.

16. BRACELPA - Associação Brasileira de Celulose e Papel, Números do setor. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br>. Acesso em: 18 dez. 2007.

17. PANSHIN, A.J., DE ZEEUW, C. *Textbook of wood technology*. New York: McGraw-Hill Company, 1980. 705p.

18. ASKELAND, D.R. *The science and engineering of materials*.3.ed.. Boston: PWS Publishing Company, 1994. 579p.

19. PAULA, J.E. Estudo anatômico e dendrométrico de mimosa artemisiana e eucalyptus grandis. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.30, n.1, p.745-757, 1995.

20. BURGER, L.M., RICHTER, H.G. *Anatomia da madeira*. São Paulo: Livraria Nobel S.A., 1991. 154p.

21. KOGA, M.E.T. Matérias primas fibrosas. In: PHILIPP, P., D´ALMEIDA, M.L.O. (Eds.). *Celulose e papel*: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2.ed. São Paulo: IPT, 1988. v.1, cap.1, p.15-44.

22. PARHAM, R.A., GRAY, R.L. Formation and structure of wood. In: ROWELL, R. (Ed.).*The chemistry of solid wood.* Washington DC: American Chemical Society, 1984. p.3-56.

23. SMOOK, G.A. *Handbook for pulp & paper technologist.* 2 ed.. Vancouver: Angus Wilde Publications Inc.,1994. 419p.

24. KOLLMANN, F.P., COTE JR, W.A. *Principles of wood science technology*: solid wood. Germany: Springer-Verlag, 1975. v.1, 560p.

25. DINWOODIE, J.M. *Timber, its nature and behavior*. New York: Van Nostrand Reynold Company Inc., 1981. 101p.

26. METACALFE, C.R., CHALK, L. *Anatomy of the dicotyledons*: wood structure and conclusion of the general introduction. New York: Oxford University Press, 1989. v.2, 297p.

27. FOEKEL, C.E.B. *Qualidade da madeira*: teoria. Belo Oriente: [s.n], 1977.

28. CELULOSE. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/celulose>. Acesso em: 16 mar. 2008.

29. SIAU, J.F. *Flow in wood*. Syracuse: Syracuse University Press, 1971. 131p.

30. OLIVEIRA, J.T.S. *Características da madeira de eucalyptus para a construção civil*. São Paulo, [s.n], 1997. 429p.

31. EATON, R.A., HALE, M.D.C. *Wood*: decay, pests and protection. Londres: Chapmann & Hall, 1993. 116p.

32. BODIG, J., JAYNE, B.A. *Mechanics of wood and wood composites*. New York: Van Nostrand Reynold Company Inc, 1982. 712p.

33. MOREY, P.R. *O crescimento das árvores*. São Paulo: EDUSP, 1980. Coleção: Temas de biologia,v.12, 72p.

34. GALVÃO, A.P.M., JANKOWSKI, I.P. *Secagem racional da madeira*. São Paulo: Nobel, 1985. 112p.

35. RITTER, M.A. *Timber bridges*. Madison: Forest Products Laboratory: Forest Service, 1990.

36. MITCHEL, H.L. Wood quality evaluation from increment cores. *TAPPI*, n.41, v.4, p.151-156,1958.

37. MARRA, A.A., *Technology of wood bonding*. Nova York: Van Nostrand Reinhold,1992. 453p.

38. LEPAGE, E.N. (Coord.)., *Manual de preservação de madeiras*. São Paulo: IPT, 1986. 708p. (Publicação IPT nº 1637, v.I-II).

39. MYERS, D. *Surface, interfaces and colloids*. New York: VCH Publishers, 1990. cap. 17, p.349-357.

40. ATKINS, P.W. *Físico-Química*. 7 ed. Rio de Janeiro, BRJ: Livros técnicos e científicos, 2003. v.1.

41. LIPTÁKOVÁ, E., KÚDELA, J. Analysis of the wood wetting process, *Holzforschung*, v.48, p.139-144, 1994.

42. WALINDER, M.E.P., JOHANSSON, I. Measurement of wood wettability by the Wilhelmy method. *Holzforschung*, v.55, pt. 1,p.21-32, 2001.

43. 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.

44. CHAN.C.M. *Polymer Surface Modification and Charaterization*. New York: Hanser, 1994

45. 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.

46. HAKKOU, M., et al. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. *Polymer Degradation and Stability*, v.89, p.1-5, 2005.

47. WENZEL, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, v.28, n.8, p.988-994, 1936.

48. WENZEL, R.N. Surface Roughness and contact angle. *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, v.53, n.9, p.1466-1467, 1949.

49. CASSIE, A.B., BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, v.40, p.546-551, 1944.

50. SHAW, D. J. *Introdução à química dos colóides e de superfície*. São Paulo: EDUSP, 1975.

51. MANTAINS, G.I; YOUNG, R.A. Wetting of wood. *Wood Science and Technology*, v.31, n.5, p.339-353, 1997.

52. BARNES, H.M., MURPHY, R.J. Wood preservation: the classics and the new age. *Forest Products Laboratory*, v.45, n.9, p.16-23, 1995.

53. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 7190*: projeto de estruturas de madeira. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.

54. IMAJE J (Image Processing and Analysis in Java). Disponível em: <http://rsb.info.nih.goc/ij/index.html>. Acesso em: 20 mar. 2008.

55. SIEGEL, S., CASTELLAN, N.J. *Nonparametric statistics for the behavioral science.* 2ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1998.

56. SERPA, P.N., VITAL, B.R. Propriedades da Madeira de Pinus elliottii. *Madeira*, v.15, n.89, abril 2005.

57. PALERMO, G.P.M., et al. Determinação da densidade da madeira de pinus elliottii engelm, através da atenuação de radiação gama comparada a métodos tradicionais. *Floresta e Ambiente*, v.11, n.1, p.1-6, ago/dez.2004.

58. ROCHA, B.V., SILVA, A.M., DELLA, R.M.L. Qualidade de juntas coladas com lâminas de madeira oriundas de três regiões do tronco de eucalyptus grandis, eucalyptus saligna e pinus elliottii. *Árvore*, v.30, n.4, 2006.

59. 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.

60. WALINDER, M.E.P. Study of Lewis acid-base properties of wood by contact angle analysis. *Holzforshung*, v.56, n.4, 2002.

61. FOLLRICH, J., MÜLLER, U., GINDL, W. Effects of thermal modification on the adhesion between spruce wood (Picea abies Karst.) and a thermoplastic polymer. *Holz als Roh- und Werkstoff*, v.64, p.373-376, 2006.

62. SILVA, M.R. *Determinação da permeabilidade em madeiras brasileiras de florestas plantadas*. 2007. 120p. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.