

CAMBIOS EN LA MOJABILIDAD EN SUPERFICIES DE MADERAS TRATADAS TÉRMICAMENTE: ÁNGULO DE CONTACTO Y ENERGÍA LIBRE SUPERFICIAL

VARIATIONS IN WETTABILITY ON HEAT-TREATED WOOD SURFACES: CONTACT ANGLES AND SURFACE FREE ENERGY

Sabrina N.C. Dos Santos¹, Débora Gonçalves^{2,*}

RESUMEN

Fueron determinados los ángulos de contacto de las maderas *Pinus* (*Pinus taeda*), *Erismia* (*Erismia uncinatum*), *Araucaria* (*Araucaria angustifolia*) e *Hymenaea* (*Hymenaea stilbocarpa*) en cuatro líquidos de pruebas (agua, diiodometano, formamida y etilenglicol). Los valores de energía libre superficial fueron calculados en las maderas sometidas al tratamiento térmico, teniendo en cuenta los cambios en sus componentes polares y apolares (dispersivos). De acuerdo con los resultados del ángulo de contacto, energía libre superficial y polaridad superficial, las maderas se mostraron poco mojables después del tratamiento térmico, transformándose en hidrofóbicas. Las maderas *Pinus* y *Araucaria* se mostraron más polares y presentaron bajos valores de ángulo de contacto y alta mojabilidad (más hidrofílicas). Los valores de energía libre superficial obtenidos a partir de las medidas de ángulo de contacto mostraron una dependencia por el uso de dos, tres o cuatro líquidos de prueba, produciendo diferentes perfiles de los componentes de la energía libre superficial. Las características superficiales de las maderas fueron definidas con base en sus valores de polaridad superficial, un parámetro importante para inferir cuales maderas son más apolares (más hidrofóbicas), o sea, de mayor interés tecnológico.

Palabras clave: Adherencia, ángulos de contacto, maderas hidrofóbicas, mojabilidad, superficies de maderas.

ABSTRACT

The contact angles for *Pinus* (*Pinus taeda*), *Erismia* (*Erismia uncinatum*), *Araucaria* (*Araucaria angustifolia*) and *Hymenaea* (*Hymenaea stilbocarpa*) woods were obtained using four test liquids (water, diiodomethane, formamide, and ethylene glycol). The values of surface free energy were calculated for the heat-treated woods in order to analyze their changes in polar and non-polar (dispersive) components. According to the results of contact angles, surface free energies and surface polarities, the woods showed reduced wettability after heating treatment and become hydrophobic. *Pinus* and *Araucaria* were by far the most polar samples, since they presented low values of contact angle and high wettability (more hydrophilic). The approach used to calculate the surface free energy from the measurements of contact angle depends on the use of two, three or four test liquids, since different profiles were obtained for their polar and non-polar components. The surface characteristics for the wood samples were mainly defined based on polarity, which is an important parameter aiming at inferring when they are more polar (more hydrophobic), i.e. of great technological interest.

Keywords: Adhesion, contact angles, hydrophobic woods, wettability, wood surfaces.

¹Estudiante de Doctorado en Ciencia y Ingeniería de los Materiales, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (EESC/USP), São Carlos-SP, Brasil.

²Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (IFSC/USP), São Carlos-SP, Brasil.

*Corresponding author: gdebora@ifsc.usp.br

Received: 08.09.2015 Accepted: 09.03.2016

INTRODUCCIÓN

La comprensión de las características de mojabilidad (o grado de hidrofobicidad) en maderas es importante cuando se pretende, por ejemplo, promover la compatibilidad en materiales compuestos, mejorar la capacidad de adhesión y conocer los efectos de la degradación (Fan *et al.* 2013, Baldan 2012).

Estudios previos han descrito que pequeños cambios en la mojabilidad de diferentes maderas están relacionados con modificaciones significativas en sus propiedades (Soares *et al.* 2011, Oliveira *et al.* 2010). En general, cuando un líquido se halla en contacto con la superficie de la madera, parámetros importantes se pueden configurar, tales como el ángulo de contacto estático (θ) y la energía libre superficial (g) (Mantanis y Young, 1997). La condición de equilibrio en un sistema sólido/líquido (SL) define el valor de θ del plano tangente a la interface líquido/vapor (LV) (Chan 1993) (Figura 1). En esta situación se representan las tres condiciones: mojabilidad completa, mojabilidad parcial y no mojabilidad. La mojabilidad completa se produce cuando el líquido recubre de manera uniforme la superficie sólida, formando una película delgada donde $\theta = 0$; la mojabilidad parcial se produce cuando $\theta > 0$; y no mojabilidad, cuando θ es mayor o igual a 90° (Stamm 2008).

Los efectos de la temperatura se han estudiado sobre la capacidad de mojabilidad de *Araucaria angustifolia* y *Pinus elliottii* en agua bajo 200°C (Oliveira *et al.* 2010, Soares *et al.* 2011). La temperatura ha sido vinculada a las modificaciones de la superficie de la madera frente a cambios en su composición química (Soares *et al.* 2011). En términos generales, el proceso de descomposición térmica de la madera provoca un cambio en sus características superficiales de hidrofílica a hidrofóbica (Oliveira *et al.* 2010). Aunque hay cierto número de estudios anteriores sobre mojabilidad en la madera, no es conocida la correlación entre la mojabilidad en diferentes líquidos de prueba, la energía libre superficial y la polaridad superficial en maderas sometidas a tratamiento térmico. Además, nos pareció conveniente comparar los resultados obtenidos en dos, tres y cuatro líquidos de prueba, una vez que una combinación de líquidos puede disminuir incertidumbres. Cuatro líquidos de prueba con valores conocidos de energía libre superficial se emplearon aquí: agua, formamida, etilenglicol y diyodometano. Además, la polaridad superficial de las maderas tratadas puede ser evaluada.

Los métodos empleados en la evolución de la mojabilidad en maderas son frecuentemente basados en medidas de ángulos de contacto estático y dinámico. El primer método, de la gota sésil, fue empleado aquí pues es un método apropiado y directo en los análisis de superficies sólidas (Marmur 2006). Mientras tanto, hay que asumir que la superficie de la madera es químicamente homogénea y rígida; igualmente, los ángulos de contacto están en equilibrio.

En el presente trabajo, las muestras fueron mantenidas en las mismas condiciones de humedad y los ángulos de contacto obtenidos en una situación de equilibrio, sin cambios en sus valores. Cuatro maderas fueron estudiadas: *Araucaria* (*Araucaria angustifolia*) y *Pinus* (*Pinus taeda*), que se incluyen en la categoría de las coníferas y de las maderas blandas, y *Erismia* (*Erismia uncinatum*) e *Hymenaea*, que se incluyen en la categoría de las maderas duras (Mainieri y Chimelo 1989). Comercialmente, la madera de *Pinus* despierta gran interés por sus aplicaciones y cualidades: rápido crecimiento, baja densidad, permeabilidad al tratamiento superficial y alta mojabilidad. Sin embargo, presenta baja resistencia frente a hongos xilófagos (Ziglio y Gonçalves 2014). La *Araucaria* es una madera maleable y permeable a los preservativos (Oliveira *et al.* 2010). La *Erismia* es de la familia *Vochysiaceae* y presenta buena permeabilidad y compatibilidad con adhesivos (Segundinho *et al.* 2013). Las especies del género *Hymenaea* presentan alta resistencia al ataque de hongos y termitas; además, son fáciles de manejar y poseen buena estabilidad dimensional (Klitzke *et al.* 2008, Mainieri y Chimelo 1989).

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales y tratamiento térmico

Las maderas *Pinus* (*Pinus taeda*), *Erismia* (*Erismia uncinatum* Warm.), *Araucaria* (*Araucaria angustifolia*) e *Hymenaea* (*Hymenaea stilbocarpa* Hayne.) fueron obtenidas de bosques plantados y donadas por el *Laboratório de Madeiras e Estruturas de Madeira* (LaMEM, EESC/USP, São Carlos -SP, Brasil). Se cortaron las maderas en piezas de $(5 \times 1,1 \times 0,5)$ cm³, tomadas de la capa exterior del árbol. Una vez cortadas, se secaron a 103 ± 2 °C en una cámara de acondicionamiento en diferentes períodos de tiempo hasta obtener la masa anhidra (el contenido a masa constante). Después, la masa de las maderas con un contenido de humedad de equilibrio de 12% ha sido obtenida en una cámara climatizadora a 60 ± 2 °C por 30 días (Calil Jr. *et al.* 2003).

La variación del contenido de humedad en las condiciones de acondicionamiento de las maderas se considera lenta. Después del tratamiento inicial, las maderas fueron tratadas térmicamente en un horno a 3 °C min⁻¹ desde la temperatura ambiente hasta las temperaturas de 100 °C, 140 °C y 180 °C por 10 h. El tiempo de calentamiento ha sido basado en estudios similares por nuestro grupo de investigación, y se verificó que no afecta tanto las propiedades de las maderas como la temperatura de tratamiento. Las maderas se pesaron y se colocaron en un desecador de bajo vacío a temperatura ambiente. Un conjunto de muestras control de cada especie de madera se mantuvo a 25 °C (grupo control).

Medidas de ángulos de contacto

Las medidas de los ángulos de contacto de equilibrio fueron obtenidas según el método de la gota sésil (Oliveira *et al.* 2010). En cada experimento gotas (8 μL) del líquido (agua, etilenglicol, formamida o diyodometano) se depositaban sobre la superficie de la madera en diferentes posiciones de equilibrio de la gota. La dirección de observación del ángulo de contacto fue paralela a la orientación macroscópica de la fibra (corte longitudinal). Las imágenes de las gotas sobre la superficie de las maderas fueron analizadas empleando el *software* Cam 2008. Dicho análisis se basó en la media de tres puntos de contacto en el perfil de las gotas.

Determinación de la energía libre superficial

La energía libre superficial (γ) se define en las interfaces sólido/vapor (γ_{SV}), sólido/líquido (γ_{SL}) y líquido/vapor (γ_{LV}) (Shaw 2003) (Figura 1).

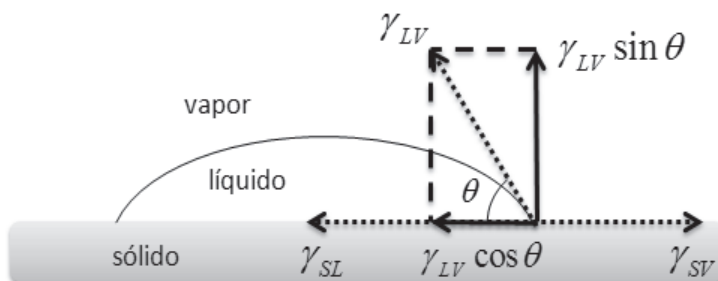


Figura 1. Esquema de una gota sobre una superficie sólida. Términos definidos en el texto.

Los valores de θ pueden ser obtenidos en al menos dos líquidos de diferentes polaridades, calculándose los valores de γ del sólido como la suma de dos términos dominantes y que se refieren a las interacciones apolares (dispersión) γ_s^d y polares γ_s^p (Fowkes 1964) (Ecuación 1):

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (1)$$

Una ecuación más general ha sido utilizada para representar los componentes de γ (Owens y Wendt 1969, Kaelble 1970) (Ecuación 2):

$$\gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} \quad (2)$$

La ecuación 2 cuando se combina con la ecuación de Young (Mantanis y Young, 1997) (Ecuación 3), permite definir una superficie químicamente homogénea y estable (Marmur 2006, Meijer *et al.* 2000).

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos\theta \quad (3)$$

La ecuación 4 ha sido derivada por Fowkes a partir de la Ecuación 3 (Fowkes 1964, Owens y Wendt 1969):

$$\gamma_{lv} (\cos\theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + 2\sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} \quad (4)$$

Se puede reorganizar la ecuación 4 y así obtener la pendiente de la recta y el intercepto de γ por medio de un ajuste lineal (Ecuación 5):

$$\left(\frac{\gamma_{lv} (\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_{lv}^d}} \right) = \sqrt{\gamma_{sv}^d} + \left(\frac{\sqrt{\gamma_{lv}^p}}{\sqrt{\gamma_{lv}^d}} \right) \sqrt{\gamma_{sv}^p} \quad (5)$$

La Ecuación 5 es conocida como el método de análisis de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

para hallar la pendiente y el intercepto de la recta: $\frac{\gamma_L (\cos\theta + 1)}{2\sqrt{\gamma_L^d}}$ y $\frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}}$ en maderas (Qin *et al.* 2014, Qin *et al.* 2015, Vázquez *et al.* 2011).

En los cálculos de energía libre superficial y de sus componentes polares y dispersivos se debe utilizar al menos dos líquidos de prueba con diferentes polaridades. En estudios sobre maderas, por ejemplo, diferentes combinaciones de líquidos de prueba se han empleado: agua/diyodometano (Qin *et al.* 2014), agua/diyodometano/formamida (Qin *et al.* 2015) y agua/diyodometano/formamida/etilenglicol (Vázquez *et al.* 2011). Además, solamente el valor de γ_L^p no es considerado tan preciso para describir la polaridad de la superficie (Mantanis y Young 1997). Otro parámetro, la polaridad superficial, puede ser utilizado y definido como la relación entre el componente polar y γ : γ_s^p/γ .

En el presente trabajo los valores de energía libre superficial y de sus componentes polares y dispersivos, γ_L^p y γ_L^d , han sido calculados por el método Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) a una temperatura constante. Dado que en la Ecuación (2) hay dos incógnitas, γ_L^p y γ_L^d , al menos dos líquidos fueron necesarios para obtener los valores de q : uno debe ser predominante polar y el otro, apolar. A partir de los valores de θ , han sido obtenidos los cambios en los valores de γ_s en dos (agua y diyodometano), tres (agua, formamida y diyodometano) y cuatro líquidos de pruebas (agua, diyodometano, formamida y etilenglicol).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inicialmente, han sido comparados los valores del ángulo de contacto (θ) en cuatro líquidos de prueba con valores conocidos de la energía libre superficial (γ_L) y de sus componentes polares (γ_L^p) y apolares (dispersivos) (γ_L^d). Las propiedades de los líquidos usados en las medidas de θ están en la Tabla 1. La componente γ_L^p predomina en agua y es cero en diyodometano; en formamida y etilenglicol la componente γ_L^d predomina.

Tabla 1. Datos de viscosidad y de energía libre superficial de líquidos de pruebas (γ_L): componentes apolares (dispersión) (γ_L^d) y polares (γ_L^p).

Líquido de prueba	γ_L (mJ m ⁻²)	γ_L^d (mJ m ⁻²)	γ_L^p (mJ m ⁻²)	Viscosidad (mPa s)
Agua	72,8	21,9	51,0	1,00
Formamida	58,0	39,0	19,0	1,02
Diyodometano	50,8	50,8	0	2,80
Etilenglicol	48,0	29,0	19,0	17,30

La mojabilidad de las maderas *Pinus* (P), *Araucaria* (A), *Erismia* (E) e *Hymenaea* (H) sometidas a tratamiento térmico se evaluó mediante los valores de θ obtenidos en agua, diyodometano, etilenglicol y formamida. La temperatura más alta utilizada en el tratamiento térmico fue de 180 °C. Por encima de esta temperatura, las mediciones de θ se hicieron más difíciles y resultaron en valores con grandes incertidumbres debido a la presencia de pequeñas grietas en la superficie de las maderas.

Los líquidos de prueba se comportaron de manera diferente sobre las superficies tratadas térmicamente. En la Figura 2 se puede observar valores mayores de θ para las maderas tratadas con calor en comparación con el grupo control (25 °C), excepto en diyodometano. El diyodometano es un líquido de prueba totalmente apolar y que conduce a bajos valores de θ y que no superaron el valor de 40°, incluso para maderas a temperatura ambiente. Los valores de θ se mostraron cerca de cero en agua para *Pinus* (P) a una temperatura por debajo de 100 °C, lo que indica una situación de mojabilidad completa, muy parecida con la obtenida para *Araucaria* (A).

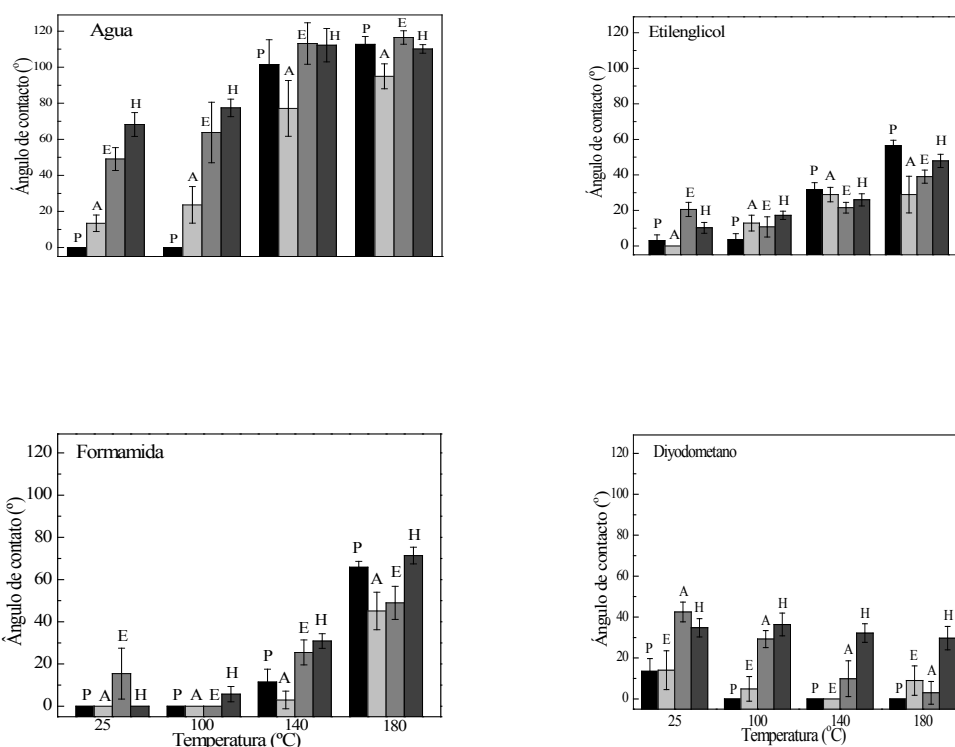


Figura 2. Ángulos de contacto: *Pinus* (P), *Araucaria* (A), *Erisma* (E) e *Hymenaea* (H) según el tratamiento: 25 °C (grupo control), 100 °C, 140 °C y 180 °C y obtenidos en agua, formamida, etilenglicol y diyodometano.

Todas las maderas tratadas a temperaturas mayores que 100 °C presentaron baja mojabilidad en agua y por lo tanto valores más altos de θ fueron obtenidos: 65° a 70° para 100 °C y 110° para 140 °C y 180 °C. En este caso, las características de la madera han cambiado de hidrofílica para hidrofóbica, o repelente al agua. Valores de θ cerca de 90° indican la mojabilidad parcial de las superficies sólidas (Chan 1993).

Las diferencias entre los valores de θ de las maderas son el resultado de las diferencias en la composición química: el contenido de celulosa, hemicelulosas, lignina y extractos. Típicamente, las maderas duras presentan más bajos contenidos de lignina que las maderas blandas, además sus cantidades de extractivos no son las mismas (Hon y Shiraishi 2000, Rowell 2013). Si la cantidad de extractivos en la madera es baja, mayor debe ser su mojabilidad en agua (Mantani y Young, 1997), y efecto semejante se supone alcanzar para el grupo control y también *Pinus* (P) y *Araucaria* (A), ya que presentaron los más bajos valores de θ en temperaturas abajo de 140 °C.

Entre 100 °C y 160 °C se produce la rotura parcial de enlaces en hemicelulosas, la pérdida de agua adsorbida y la evaporación de extractivos como consecuencia de la degradación química de la madera (Oliveira *et al.* 2010). Por encima de 160 °C, el proceso de degradación produce moléculas pequeñas, tales como ácido acético, y la pérdida del agua de constitución (Soares *et al.* 2011). En este caso, el número de grupos -OH libres en la superficie de la madera disminuye produciendo enlaces de hidrógeno internos y fuertes enlaces cruzados (Oliveira *et al.* 2010, Chen *et al.* 2012). Cuando las temperaturas son más altas, las regiones amorfas de la madera sufren reordenamientos, y las regiones cristalinas aumentan (Hakkou *et al.* 2005). Así, sus características de mojabilidad son afectadas, ya que el contenido de humedad de la madera disminuye después del tratamiento térmico (Lekounougou

y Kocaefe 2014). Por lo tanto, a partir de los valores de energía libre de superficie (γ_s) es posible establecer más claramente las diferencias entre las maderas sometidas a tratamiento térmico.

Los componentes polares (γ_s^p) y dispersivos (apolares) (γ_s^d) de γ_s fueron calculados en dos (agua y diyodometano), tres (agua, formamida y diyodometano) o cuatro líquidos de pruebas (agua, diyodometano, formamida y etilenglicol) y son comparados en la Figura 3.

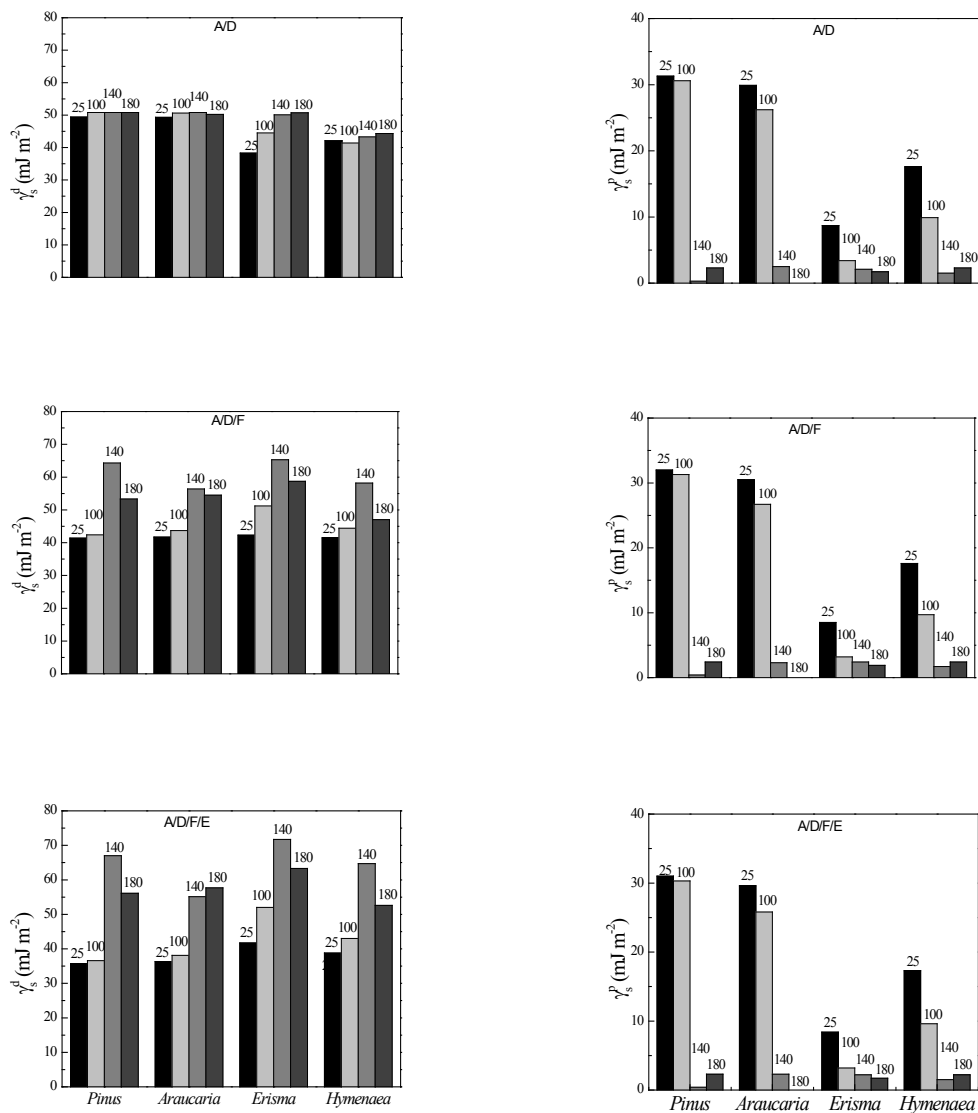


Figura 3. Valores de los componentes polares (γ_s^p) y apolares (dispersivos) (γ_s^d) de la energía libre superficial y obtenidos mediante el empleo de agua (A)/diyodometano (D); agua (A)/diyodometano (D)/formamida (F); agua (A)/diyodometano (D)/formamida (F)/etilenglicol (E).

Los valores de γ_s^d se mostraron más sensibles al uso de más de dos líquidos de prueba en los cálculos de γ_s , una vez que hay diferencias visibles entre el grupo control y las maderas tratadas térmicamente. Cuando se utilizaron tres o cuatro líquidos de prueba, las maderas sometidas al calor presentaron valores aún mayores de γ_s^d , lo que confirma que éstas son las maderas con las menores

propiedades de mojado entre las estudiadas (mayores valores de q). Si se usan sólo dos líquidos de prueba en los cálculos de γ_s , los valores de γ_s^d son más bajos y cambian muy poco entre las maderas (Figura 3).

Mediante comparación de los valores de γ_s^p en las diferentes maderas, se evidencia un pequeño cambio entre ellos, independientemente del número de líquidos de prueba usado en los cálculos de γ_s . Hay otro cambio entre los valores de γ_s^p cuando se compara con los valores de γ_s^d , que son más bajos en las maderas tratadas térmicamente, lo que indica que las maderas tienen comportamiento más apolar después del tratamiento térmico; es decir, son más hidrófobas y repelen más el agua como se discutió previamente.

Las maderas de *Pinus* y *Araucaria*, en particular el grupo control (25 °C) y aquellas sometidas a tratamiento a 100 °C, presentaron los mayores valores de γ_s^p y los más bajos de γ_s^d (Figura 3), efecto más evidente cuando fueron usados tres o cuatro líquidos de prueba en los cálculos de γ_s . Estos resultados son consistentes con lo que se discutió previamente.

Como ha sido observado en todas las maderas y en las maderas sometidas a 140 °C y 180 °C, los valores de γ_s^d son mayores que γ_s^p (Figura 3). Este comportamiento también ha sido reportado para otras especies de maderas duras (Piao *et al.* 2010, Meijer *et al.* 2000) y polímeros (Gindl y Tschegg 2002). Cuando sometidas a calentamiento desde 100 °C hasta 200 °C, las maderas pierden agua y sufren procesos de resolidificación de la lignina y de reorganización de los materiales lignocelulósicos (Figueroa y Moraes 2009), justificando los valores más bajos de γ_s^p para las maderas en este rango de temperatura. Adicionalmente, hay una clara diferencia entre las maderas blandas y las maderas duras, en particular cuando se observan los valores de γ_s^d .

En general, dos efectos se producen después del calentamiento de maderas; uno es la migración de extractivos apolares a la superficie, y el otro es la reorientación de las moléculas apolares en la interface madera/aire (Walinder y Gardner 2002). En lo que se refiere a la elección de los líquidos de pruebas en los cálculos de γ_s , se puede concluir que otros factores influyen en los resultados, además de los valores de γ_L y de la viscosidad. El proceso de mojabilidad de una superficie por un líquido es complejo, debido a la formación de una interface sólido/líquido, difusión del líquido dentro del sólido y penetración del líquido en el interior del sólido a través de la superficie (Qin *et al.* 2014). Los valores de q sólo pueden ser obtenidos en una situación de equilibrio, teniendo en cuenta factores como las características propias de la madera, los valores de γ_s y la viscosidad del líquido extendido sobre la superficie sólida (Qin *et al.* 2014).

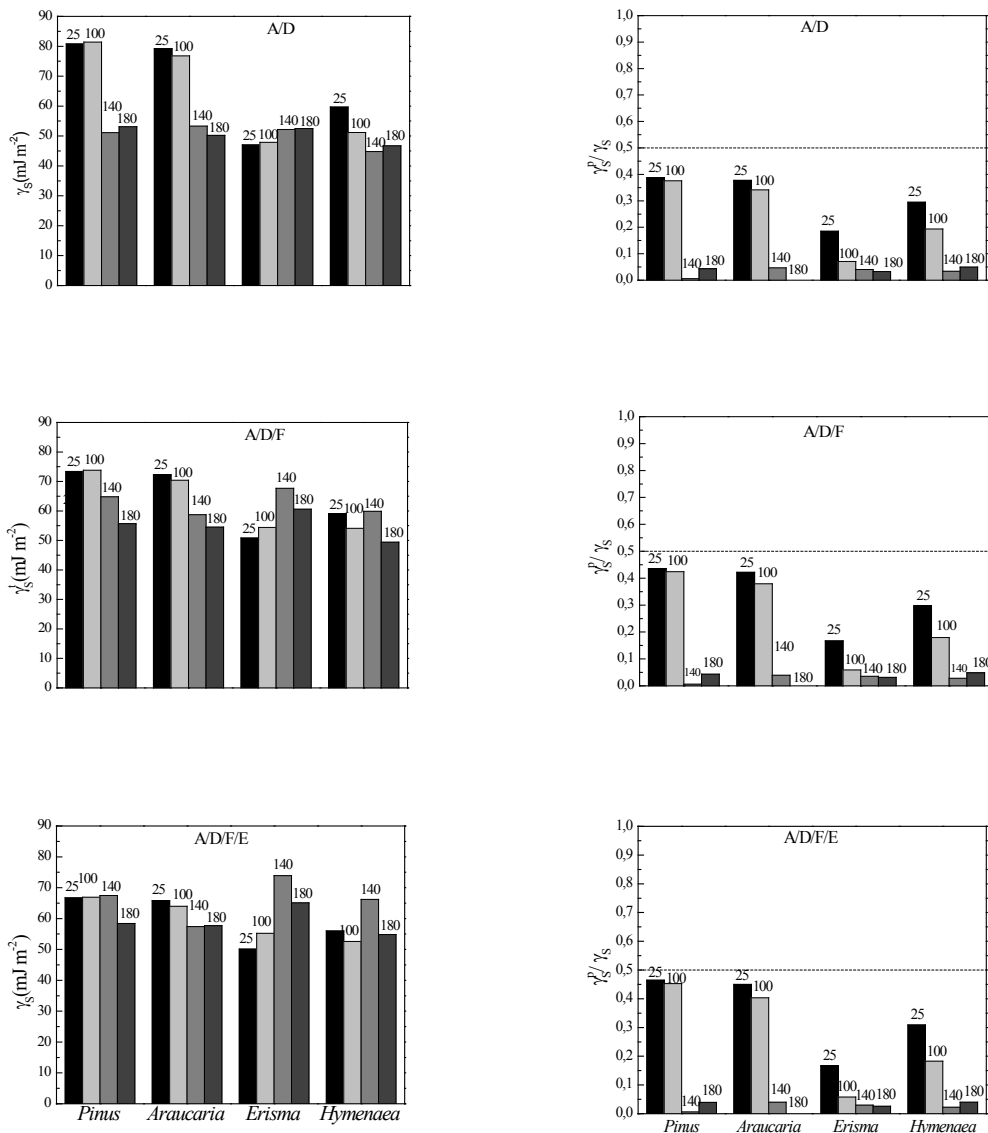


Figura 4. Valores de energía libre (γ_s) obtenidos mediante el empleo de agua (A)/diyodometano (D); agua (A)/diyodometano (D)/formamida (F); agua (A)/formamida (F)/etilenglicol (E)/diyodometano (D) y valores de la polaridad superficial = γ_s^p / γ_s .

Los valores de energía libre total de las maderas (γ_s) fueron también calculados y graficados (Figura 4). Las maderas de *Pinus* y *Erisma* (25 °C y 100 °C) presentaron valores mayores de γ_s cuando fueron usados sólo dos líquidos de prueba en los cálculos de γ_s . Para las maderas tratadas térmicamente, se mantuvo la misma tendencia hacia valores bajos de γ_s , lo que indica una baja adherencia madera/líquido y, por lo tanto, valores mayores de q, conforme presentado anteriormente.

El máximo valor de γ_s , visto en la Figura 4, es 81,4 mJ m⁻² para *Pinus* a 100 °C. Este valor es mayor que los valores obtenidos para maderas tratadas a 65 °C: 61,5 mJ m⁻² (Mantanis y Young 1997), *Pinus sylvestris* tratada a 105 °C: 45,7 mJ m⁻² (Walinder 2000) y *Pinus sylvestris* y *Fagus sylvatica*

(*Beech*) tratadas a 240 °C: 55,8 mJ m⁻² (Gerardin *et al.* 2007). En este caso, estas diferencias pueden estar relacionadas con los métodos de cálculo, lo que nos motivó a utilizar dos, tres o cuatro líquidos de prueba.

Los gráficos de la polaridad superficial (γ_s^p / γ_s) (Figura 4) corrigen las diferencias entre las maderas. Los valores de γ_s^p / γ_s siguen una misma tendencia, sin que sea importante el número de líquidos de prueba usado en los cálculos de γ . Mientras tanto, hay una variación de los valores de γ_s^p / γ_s , que es aproximadamente del 20%, lo que muestra que, cuanto mayor es el número de líquidos de prueba que se utiliza en los cálculos, mayores son los valores de γ_s^p / γ_s . Las maderas sometidas a temperaturas de 100 °C presentan valores bajos de polaridad superficial, y que indican alta hidrofobicidad de las maderas (el comportamiento apolar).

Otro efecto observado es la diferencia en los valores de γ_s^p / γ_s de *Erismia* (E) e *Hymenaea* (H). Aunque los valores de γ sean parcialmente concluyentes respecto a distinguir entre estas maderas, los valores de γ_s^p / γ_s muestran claramente que entre las maderas estudiadas la más apolar (hidrofóbica) es *Erismia*. O sea, los resultados señalan que *Erismia* es la madera más destacada una vez que es repelente al agua, y que *Pinus* es la madera más polar y la más susceptible a procesos de deterioración en ambientes húmedos.

CONCLUSIONES

Han sido presentados los resultados del ángulo de contacto y de la energía libre superficial de cuatro maderas: *Pinus* (*Pinus taeda*), *Erismia* (*Erismia uncinatum*), *Araucaria* (*Araucaria angustifolia*) e *Hymenaea* (*Hymenaea stilbocarpa*) sometidas a tratamiento térmico (100 °C, 140 °C y 180 °C) y en cuatro diferentes líquidos de prueba (agua, formamida, etilenglicol y diiodometano). Las medidas y el método de cálculo permitieron distinguir entre las maderas más hidrofílicas (*Pinus* y *Araucaria*) y más hidrofóbicas (*Erismia* e *Hymenaea*) y los componentes polares y dispersivos de la energía libre superficial. Los valores de energía libre de superficie (γ_s) disminuyeron según el orden *Pinus* y *Araucaria* > *Erismia* e *Hymenaea*, lo que indica un descenso de la capacidad de mojabilidad en ese mismo orden, y también en el orden de las maderas blandas y duras. El interés en estos métodos está en la posibilidad de caracterizar maderas que son propensas a sufrir ataque de microorganismos, como hongos y termitas, y ubicadas en ambientes húmedos, donde los procesos de degradación son más favorables.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo al proyecto de Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) (Brasil) (proc. 12/13003-5) y Lemann Institute for Brazilian Studies, University of Illinois at Urbana-Champaign (EEUU).

BIBLIOGRAFIA

Baldan, A. 2012. Adhesion phenomena in bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 38: 95-116.

Calil JR., C.; Lahr, F.A.R.; Dias, A.A. 2003. *Dimensionamento de elementos estruturais de madeira*. Manole, Brazil.

Chan, C.M. (ed.) 1993. *Polymer surface modification and characterization*. Hanser Gardner.

Chen, Y.; Gao, J.; Fan, Y.; Tshabalala, M.A.; Stark, N.M. 2012. Heat-induced chemical and color changes of extractive-free black locust (*Robina pseudoacacia*) wood. *Bioresources* 7(2): 2236-2248.

- Fan, Y.M.; Mei, C.Q.; Liu, Y.; Mei, L. 2013.** Effect of surface free energy of wood-flour and its polar component on the mechanical and physical properties of wood-thermoplastic composites. *Reviews on Advanced Materials Science* 33(3): 211-218.
- Figueroa, M.J.M.; Moraes, P.D. 2009.** Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. *Ambiente Construído* 9(4): 157-174.
- Fowkes, F.M. 1964.** Attractive forces at interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry* 56(12): 40-52.
- Gerardin, P.; Petric, M.; Petrissans, M.; Lambert, J.; Ehrhardt, J.J. 2007.** Evolution of wood surface free energy after heat treatment. *Polymer Degradation and Stability* 92(4): 653-657.
- Gindl, M.; Tschegg, S. 2002.** Significance of the acidity of wood to the surface free energy components of different wood species. *Langmuir* 18(8): 3209-3212.
- Hakkou, M.; Petrissans, M.; Zoulalian, A.; Gerardin, P. 2005.** Wettability changes and mass loss during heat treatment of wood. *Holzforschung* 59(1): 35-37.
- Hon, D.N.S.; Shiraishi, N. 2000.** *Wood and Cellulosic Chemistry, Revised, and Expanded*. CRC Press.
- Kaelble, D.H. 1970.** Dispersion-polar surface tension properties of organic solids. *Journal of Adhesion* 2: 66-81.
- Klitzke, R.J.; Savioli, D.L.; Muñiz, G.I.B.; Batista, D.C. 2008.** Caracterização dos lenhos de cerne, alburno e transição de jatobá (*Hymenaea* sp.) visando ao agrupamento para fins de secagem convencional. *Scientia Forestalis* 36(80): 279-284.
- Lekounougou, S.; Kocaefe, D. 2014.** Effect of thermal modification temperature on the mechanical properties, dimensional stability, and biological durability of black spruce (*Picea mariana*). *Wood Material Science & Engineering* 9(2): 59-66.
- Mainieri, C.; Chimelo, J.P. 1989.** *Fichas de características das madeiras brasileiras*. Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo. Brasil
- Marmur, A. 2006.** Soft contact: measurement and interpretation of contact angles. *Soft Matter* 2: 12-17.
- Mantanis, G.I.; Young, R.A. 1997.** Wetting of wood. *Wood science and Technology* 31(5): 339-353.
- Meijer, M.; Haemers, S.; Cobben, W.; Militz, H. 2000.** Surface energy determinations of wood: comparison of methods and wood species. *Langmuir* 16(24): 9352-9359.
- Oliveira, R.M.; Brisolari, A.; Sales, A.; Gonçalves, D. 2010.** Wettability, shrinkage and color changes of *araucaria angustifolia* after heating treatment. *Materials Research* 13(3): 351-354.
- Owens, D.K.; Wendt, R.C. 1969.** Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 13(8): 1741-1747.
- Piao, C.; Winandy, J.E.; Shupe, T.F. 2010.** From hydrophilicity to hydrophobicity: A critical review: Part I. Wettability and surface behavior. *Wood and Fiber Science* 42(4): 490-510.
- Qin, Z.; Chen, H.; Gao, Q.; Zhang, S.; Li, J. 2015.** Wettability of Sanded and Aged Fast-growing Poplar Wood Surfaces: I. Surface Free Energy. *Bioresources* 10(1): 1008-1023.

Qin, Z.; Gao, Q.; Zhang, S.; Li, S. 2014. Surface Free Energy and Dynamic Wettability of Differently Machined Poplar Woods. *Bioresources* 9(2): 3088-3103.

Rowell, R.M. 2013. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. 2nd. CRC press.

Shaw, D.J. 2003. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2003.

Segundinho, P.G.A.; Zangiácomo, A.L.; Carreira, M.R.; Dias, A.A.; Rocco Lahr, F.A. 2013. Avaliação de vigas de madeira laminada colada de cedrinho (*Erisma uncinatum* Warm.). *Cerne* 19(3): 441-449.

Soares, A.C.; Oliveira, R.M.; Brisolari, A.; Sales, A.; Gonçalves, D. 2011. Wetting of *Araucaria angustifolia* and *Pinus elliottii* samples after thermal treatment and aging. *Scientia Forestalis* 39(92): 447-456.

Stamm, M. 2008. *Polymer Surfaces and Surfaces*. Springer, Germany.

Vázquez, G.; Galiñanes C.; Freire, M.S.; Antorrena G.; González-Alvarez, J. 2011. Estudio del mojado y caracterización superficial por microscopía de barrido laser confocal de chapas de madera obtenidas por desenrollo. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 13(2):183-192.

Walinder, M. 2000. Wetting phenomena on wood factors influencing measurements of wood wettability. Thesis. KTH-Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

Walinder, M.E.P.; Gardner, D.J. 2002. Acid-basic characterization of wood and selected thermoplastics. *Journal Adhesion Science Technology* 16(12): 1625-1649.

Ziglio, A.C.; Gonçalves, D. 2014. On the use of capsaicin as a natural preservative against fungal attack on *Pinus* sp. and *Hymenaea* sp. woods. *Materials Research* 17(1): 271-274.