

Molhabilidade em amostras de *Araucaria angustifolia* e *Pinus elliottii* após tratamento térmico e envelhecimento

Wetting of *Araucaria angustifolia* e *Pinus elliottii* samples after thermal treatment and aging

Andrey Coatrini Soares¹, Rodrigo Marques de Oliveira²,
André Brisolari (in memorian)³, Almir Sales⁴ e Débora Gonçalves⁵

Resumo

Medidas de ângulo de contato, juntamente com as de massa específica, foram realizadas com o intuito de melhor compreender as características de molhabilidade de duas espécies de madeiras, *Araucaria angustifolia* e *Pinus elliottii*, sob condições experimentais controladas. O uso de uma técnica de análise térmica comum, a calorimetria exploratória diferencial (DSC), não permitiu com que fossem obtidas conclusões mais precisas sobre as mudanças que ocorrem nas amostras de madeiras estudadas frente a aumentos de temperaturas até cerca de 200 °C. Porém, as medidas de ângulo de contato mostraram que a molhabilidade das amostras de madeiras diminuía com o aumento da temperatura até 200 °C e variava com o tempo, tipo de amostra e região de corte da madeira. Uma grande alteração na molhabilidade de ambas as espécies de madeiras foi observada entre 120 °C e 140 °C, antes que houvesse uma considerável perda de massa e de diminuição da massa específica aparente. Estas medidas permitam uma diferenciação bastante sensível das espécies de madeiras termoretificadas estudadas abaixo de 200 °C.

Palavras-chave: madeiras termoretificadas; termoretificação; molhabilidade da madeira; método da gota séssil.

Abstract

Contact angle measurements, along with those of density, were performed in order to better understand the wetting characteristics of two types of wood; from *Araucaria angustifolia* and *Pinus elliottii*, under controlled experimental conditions. The use of a common thermal analysis technique, differential scanning calorimetry (DSC), did not lead to accurate conclusions about surface changes that occur with wood samples while increasing the temperatures to 200 °C. However, the results obtained here showed that the wettability of the wood samples decreased when the temperature reached 200 °C, and also, varied with time, sample type and fracture region. It did vary with time, sample type, and fracture region. A dramatic change in the wettability for both wood samples was verified from 120 °C to 140 °C, even before any considerable difference in mass loss and apparent density had been noticed. These measurements enable one to clearly distinguish between wood species which were thermally treated to 200 °C.

Keywords: thermorectified woods, *Araucaria angustifolia*, *Pinus elliottii*, wood wettability; sessile drop method.

INTRODUÇÃO

As madeiras são utilizadas em vários setores da sociedade, porém, apesar de vasta aplicabilidade, podem apresentar problemas associados à estabilidade dimensional, durabilidade natural e resistência mecânica diante de variações no teor de umidade e em altas temperaturas. As conífe-

ras, por exemplo, muito empregadas na indústria moveleira e fabricação de pisos laminados, podem se deformar se expostas ao ambiente úmido e sob efeitos do calor, e estas deformações, obviamente, dependem das características próprias das madeiras (IWAKIRI *et al.*, 2006).

O caráter hidrofóbico (ou hidrofílico) de amostras de madeiras difere muito, pois depen-

¹Graduado em Licenciatura em Ciências Exatas, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. Trabalhador São-Carlense, 400, CP 369, 13560-970, São Carlos – SP – E-mail: andreycoatrini@yahoo.com.br

²Professor, Instituto Federal de Minas Gerais, Campus Governador Valadares, R. Afonso Pena, 3274, 350101-001, Governador Valadares, MG – E-mail: rodrigo.marques@ifmg.edu.br

³Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (Interunidades), USP/São Carlos - SP.

⁴Professor, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905 - São Carlos, SP - Brasil - E-mail: almir@ufscar.br

⁵Professora, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, IFSC/USP, Av. Trabalhador São-Carlense, 400, CP 369, 13560-970, São Carlos – SP – E-mail: gdebora@ifsc.usp.br

de fortemente da composição de um material heterogêneo e que é quimicamente complexo (Gindl *et al.*, 2004). No entanto, sabe-se que, em geral, as madeiras se tornam mais hidrofóbicas após tratamento térmico (termorretificação) (HAKKOU *et al.* 2005a), o que é uma grande vantagem do ponto de vista comercial. Historicamente, o uso em mourões para cercas de madeiras "torradas" em fogueiras trouxe visibilidade para as madeiras termorretificadas, que passaram a ser conhecidas pela maior durabilidade. O tratamento térmico pode também contribuir para o aumento da estabilidade dimensional (TJEERDSMA *et al.*, 1998). Além disso, no caso de haver necessidade de estocagem, a madeira termorretificada é mais resistente ao ataque natural de microorganismos, já que a permanência de vida de agentes xilófagos é dificultada na ausência de umidade (RICHARDSON, 1993; SHIRAIISHI; HON, 2001).

Diante de variações de temperatura, a madeira sofre transformações químicas e, depois, físicas, e a intensidade destas mudanças basicamente depende da espécie de madeira e da temperatura. Os primeiros constituintes da madeira a sofrerem a influência do calor são as hemiceluloses; os demais componentes majoritários, tais como a lignina e a celulose, são os mais resistentes (FENGEL; WEGENER, 1989).

A celulose, $(C_6H_{10}O_5)_n$, é um polissacarídeo linear, de alta massa molecular, insolúvel em água e um dos compostos químicos de maior abundância no planeta. As hemiceluloses são polissacarídeos que se diferenciam da celulose pelo menor grau de polimerização e pela presença de ramificações menores. Enquanto as estruturas das hemiceluloses contêm cinco açúcares diferentes (hexoses e pentoses), a celulose contém somente glucose (KOLLMANN; COTE JUNIOR, 1975) e apresenta regiões cristalinas intercaladas por regiões amorfas (regiões de descontinuidade). No caso das hemiceluloses, elas são mais susceptíveis às reações de degradação térmica, pois apresentam grupos -OH ligados às suas cadeias principais e que são mais expostos por conta da natureza amorfa das hemiceluloses.

A lignina é uma macromolécula tridimensional amorfa contendo alta quantidade de grupos fenólicos, com as mais variadas massas moleculares e uma estrutura química de grande complexidade (PILO-VELOSO *et al.*, 1993). Ela atua como um material incrustante em torno de microfibrilas da madeira e confere rigidez às paredes celulares dos elementos

anatômicos (EATON; HALE, 1993). Sob aquecimento em torno de 160 °C e em presença de umidade, a lignina passa por um processo de "plastificação", já que as moléculas de água entram em sua estrutura tornando-a mais aberta (HAKKOU *et al.* 2005b). Outras substâncias consideradas constituintes secundários da madeira são os extrativos, que abrangem os taninos, gomas, resinas, corantes, sais orgânicos de cálcio e compostos fenólicos (CALIL JUNIOR. *et al.*, 2003; MORAIS *et al.*, 2005).

Em relativamente baixas temperaturas, entre 50 °C e 150 °C, a superfície da madeira sofre, em geral, uma perda de água adsorvida e a volatilização de extrativos. Acima desta faixa de temperatura, inicia-se a degradação das hemiceluloses e a formação de moléculas menores, tais como ácido acético, ácido fórmico, metanol, CO e CO₂ (INARI *et al.*, 2007; BOURGOIS; GUYONNET, 1988). Nesta situação, ocorre a desidratação da madeira pela perda da água de constituição e que se evidencia pela diminuição da presença de grupos -OH na superfície (PHUONG *et al.*, 2007).

A maioria dos tratamentos térmicos comerciais de peças de madeira é conduzida entre 150 °C e 230 °C, pois, nesta faixa de temperatura, obtêm-se madeiras mais estáveis dimensionalmente e mais resistentes aos ataques de microorganismos, exatamente por conta da menor higroscopicidade das madeiras assim tratadas. Em geral, tratamentos acima de 230 °C enfraquecem as peças de madeira, já que a degradação da matriz lignina-celulose se inicia em mais altas temperaturas (BEALL *et al.*, 1974). Porém, em linhas gerais, é uma tarefa árdua detectar alterações na composição química de madeiras e que são provocadas pelo tratamento térmico, já que, durante o aquecimento, ocorrem entrecruzamentos entre os diversos radicais dos constituintes da madeira e a formação de subprodutos a partir de reações secundárias. Assim, como o calor favorece a produção de produtos secundários (voláteis ou não), a caracterização de madeiras termorretificadas por técnicas termogravimétricas mais comuns é sempre difícil. Além disso, processos endo- e exotérmicos competindo entre si quase sempre mascaram os resultados de análise térmica de amostras de madeiras (BEALL, 1974; OLIVEIRA, 2009).

Atualmente, há um grande interesse em técnicas de caracterização simples, rápidas e de baixo custo para se estudar os efeitos que o calor provoca nas propriedades de peças de madei-

ras. Com este intuito, são apresentados aqui os resultados obtidos de ângulos de contato pelo método da gota séssil (medidas de molhabilidade). Para estes estudos, as amostras de madeira escolhidas foram duas espécies muito utilizadas no Brasil: *Pinus elliottii* e *Araucaria angustifolia*.

O *Pinus elliottii* é uma espécie exótica, cultivada no Brasil em florestas plantadas e de rápido crescimento. Em virtude da facilidade de trabalho, esta espécie de madeira é aplicada em móveis, vigas, suportes, aglomerados e na extração de celulose e de resina para a produção de látex (VASQUES *et al.*, 2007). Geralmente, o *Pinus elliottii* quando adulto atinge 25-30 m de altura e, pelo seu rápido crescimento, não permite com que distinga facilmente o cerne e o alburno de suas amostras. Especificamente para uso na indústria moveleira e na fabricação de instrumentos musicais, a madeira de *Pinus elliottii* deve sofrer tratamentos químicos contra ataques de fungos e insetos e um processo de secagem artificial para evitar deformações (JANKOWSKY *et al.*, 1990).

O Pinheiro-do-Paraná (*Araucaria angustifolia*) é uma árvore nativa brasileira, com um tronco cilíndrico e reto e que pode atingir, quando adulta, até 50 m de altura. Embora facilmente atacado por fungos e insetos xilófagos (cupins e brocas), o Pinheiro-do-Paraná é altamente permeável a preservativos e, portanto, bastante maleável. Ele é muito utilizado na obtenção da celulose, fabricação de tábuas e de compensados e construção de móveis e instrumentos musicais (MAINIERI; CHIMELO, 1989; CARVALHO, 1994). Como é uma das espécies de madeiras ameaçadas de extinção no Brasil, os exemplares de madeira do Pinheiro-do-Paraná utilizados na indústria devem ser provenientes de reflorestamentos certificados pelo IBAMA.

Amostras de *Araucaria angustifolia* e *Pinus elliottii* foram utilizadas aqui visando compreender as variações na molhabilidade de suas superfícies após termorreificação e com o envelhecimento natural. Para tanto, a principal ferramenta de caracterização das superfícies das madeiras foi o método da gota séssil, que permite a obtenção dos ângulos de contato de um líquido, geralmente água, sobre uma superfície plana sólida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram utilizadas madeiras das espécies *Araucaria angustifolia* (AA) e *Pinus elliottii* (PE) com mais de 20 anos e que foram

cedidas pelo Laboratório de Madeiras e de Estruturas de Madeira (LaMEM) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). As amostras de AA foram retiradas do tronco da árvore em regiões radialmente distantes entre si, e como tal, foram nomeadas lenho adulto e lenho juvenil, tendo as seguintes características: lenho juvenil, densidade básica de 0,412 g cm⁻³ e lenho adulto, densidade básica de 0,545 g cm⁻³. As amostras de AA foram obtidas a partir de dois discos retirados à altura do peito de uma árvore que caiu após um temporal na cidade de São Carlos – SP. Os discos possuíam aproximadamente 70,0 cm de diâmetro e 30,0 cm de espessura. As amostras de PE adulto foram retiradas à altura do peito de toras entre 14,0-17,0 m e diâmetro entre 29,0-33,0 cm e doadas ao LaMEM por uma madeireira de São Carlos – SP.

Para a realização das medidas de ângulo de contato e de massa específica, as amostras foram cortadas nas dimensões 5 cm x 3 cm x 2 cm (forma prismática com 2 cm x 3 cm de lado e comprimento de 5 cm ao longo das fibras, de acordo com a norma NBR 7190 (ABNT, 1997) estabelecida para ensaios de determinação de teor de umidade em uma máquina de corte de madeiras do Laboratório de Madeiras e de Estruturas de Madeira (LaMEM) da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). As amostras não sofreram nenhum tratamento superficial após o corte e foram colocadas na condição de umidade de 12% por meio de secagem a 103±2 °C; depois de resfriadas elas foram agrupadas em conjuntos de acordo com o tratamento térmico, que foi realizado em uma mufla sob uma rampa a 5 °C min⁻¹. Cada conjunto de amostras foi submetido a diferentes temperaturas: 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C por 8 h. Após este período de tempo, as amostras foram estocadas sob vácuo até atingirem a temperatura ambiente; após cerca de 12 h, elas foram pesadas e caracterizadas.

As medidas de ângulo de contato foram feitas utilizando água ultrapura como solvente em um goniômetro construído no Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP), que consiste basicamente de um porta-amostra, uma câmara fotográfica (Webcan) acoplada a um microcomputador, uma fonte de luz (lâmpada fluorescente FLC de 13 W com superfície refletora interna e dianteira de vidro transparente) e um trilho ajustável para alinhamento (Figura 1). O sistema foi montado dentro de uma caixa preta para evitar a reflexão de luz de outras fontes.

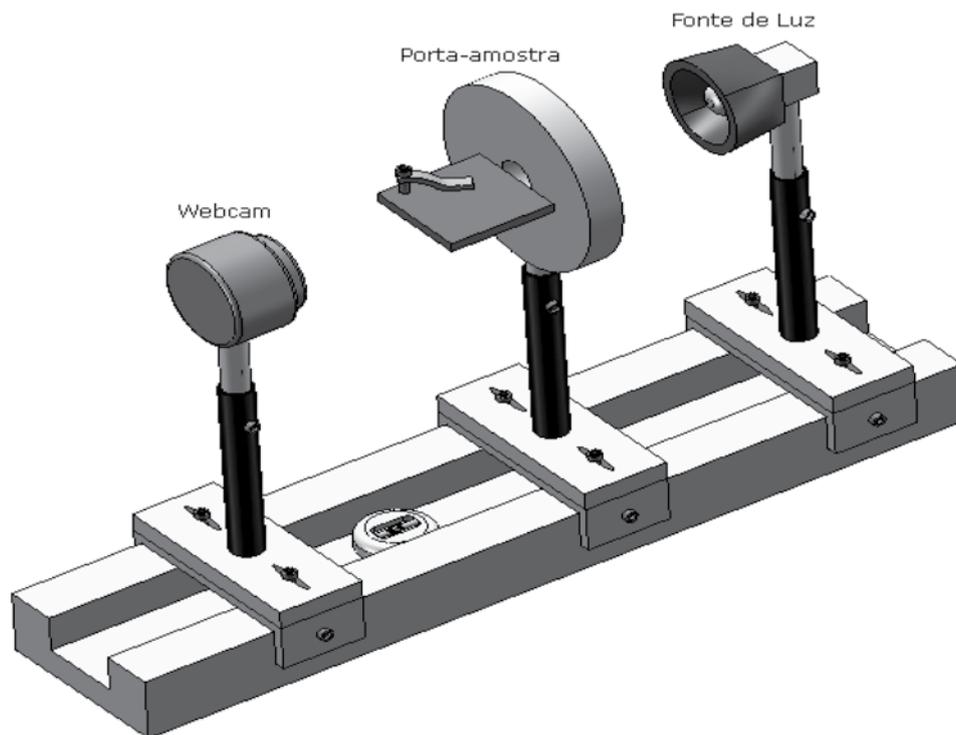


Figura 1. Esquema ilustrativo do goniômetro usado para as medidas de ângulos de contato.
Figure 1. Schematic picture of the goniometer used to measure contact angles.

O método de medida do ângulo de contato pela gota sésil consiste na medida do ângulo θ entre o plano da tangente à superfície do líquido e o plano da tangente à superfície do sólido (Figura 2a) (MYERS, 1990). No caso de superfícies que dificilmente se tornam molhadas por um líquido, tal como a água (superfícies hidrofóbicas), a gotícula assume uma forma esférica (Figura 2b). Ela pode também formar um filme sobre a superfície e, neste caso, o ângulo θ é igual a zero e a superfície, pelas suas características hidrofílicas, é completamente molhada pelo líquido (Figura 2c).

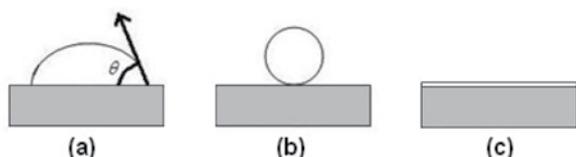


Figura 2. Espalhamento de gotícula de um líquido sobre superfícies: (a) parcialmente hidrofóbica; (b) totalmente hidrofóbica; e (c) totalmente hidrofílica, sendo θ = ângulo de contato (adaptado de MYERS, 1990).

Figure 2. Spreading of a liquid droplet on a: (a) partially hydrophobic; (b) completely hydrophobic, and (c) fully hydrophilic surfaces, where θ = contact angle (adapted from MYERS, 1990).

Como toda madeira é um material heterogêneo e poroso, as medidas de ângulo de contato foram repetidas em diferentes pontos da superfície transversal dos corpos de prova. Com uma micro-seringa de volume constante de 5 μ L, gotículas de água foram adicionadas à superfície dos

corpos de prova. Após 5 s, tempo necessário para que fosse atingido o equilíbrio entre o solvente e a superfície, foram obtidas fotografias da gotícula depositada sobre a superfície da amostra. A partir das fotografias das gotículas de água formadas sobre as diferentes amostras, foram medidos os valores médios dos ângulos de contato por meio de um programa de análise de imagens de domínio público, ImageJ. Apesar de cada conjunto de amostras ter apresentado uma curva independente e reprodutível, há um erro de cerca de 3% nos valores de ângulo de contato obtidos.

Para acompanhar os efeitos do envelhecimento natural nas medidas de ângulos de contato das amostras tratadas termicamente, três conjuntos de amostras foram monitorados por um período de um ano. Estas medidas foram obtidas em quatro momentos: no início do experimento e após 04 meses, 08 meses e 12 meses em condições do ambiente do laboratório (temperatura média de 23°C \pm 2°C e umidade relativa do ar de 65 \pm 5%). Para estas amostras, foram também obtidos os valores de massa específica aparente, ou seja, a razão entre a massa e o volume para certo teor de umidade (TU%), como estabelece a norma NBR 7190 (ABNT, 1997) para amostras com 12% de teor de umidade.

Para as medidas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizou-se o módulo DSC 2910 da TA Instruments para amostras com massa igual a 5,000 mg, que foram aquecidas em cadinhos de Al a 10 °C min⁻¹ em atmosfera de N₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de aquecimento de duas amostras de *Araucaria angustifolia* (AA) (lenho adulto e lenho juvenil) pode ser visualizado nas curvas de DSC (Figura 3).

A primeira etapa vista no processo de aquecimento é devido à perda de água adsorvida abaixo de 100 °C. A segunda etapa, entre 100 °C e 270 °C, é a degradação dos componentes da madeira contendo grupos -OH. Posteriormente, ocorre a degradação total das hemiceluloses e a produção de ácidos orgânicos e de furfural, que são responsáveis pela aceleração da degradação da lignina e da celulose; na última etapa, acima de 380 °C, ocorre a degradação da lignina e a produção de carvão vegetal e cinzas.

Geralmente os tratamentos térmicos comerciais de amostras de madeiras são realizados abaixo de 230 °C, pois levam a peças mais duráveis e resistentes. Acima deste valor de temperatura, a madeira se enfraquece por conta da degradação da matriz lignocelulósica. Em linhas gerais, as curvas de DSC das amostras de madeira em mais baixas temperaturas (Figura 3) se mostraram pouco conclusivas; a única diferença marcante abaixo de 200 °C é um valor de +2 °C para o processo de perda de água verificado

para a amostra AA juvenil, que ocorre a 88 °C. Assim, faz-se necessário o uso de técnicas complementares quando se visa a caracterização de amostras de madeira em temperaturas abaixo de 230 °C; e neste sentido, medidas de ângulos de contato apontam como uma alternativa.

Na Figura 4 é possível se observar as variações dos ângulos de contato de amostras de *Araucaria angustifolia* (AA) e *Pinus elliottii* (PE) após tratamento entre 20 °C a 200 °C. Para amostras tratadas acima de 200 °C, não foi possível a obtenção de valores confiáveis de ângulos de contato, pela presença de pequenas fendas ou empenamentos nas amostras. Neste caso, deve-se considerar que os efeitos de vaporização de água interna, fusão de açúcares e reestruturação da matriz formada por lignina, celulose e hemiceluloses provocaram tensões internas; estes efeitos associados podem favorecer a ocorrência de torções e, conseqüentemente, empenamentos e descolamento de parte da estrutura da madeira (fendilhamento) (OLIVEIRA, 2009).

De acordo com os valores obtidos de ângulo de contato (Figura 4), pode-se concluir que todas as amostras de madeiras apresentaram uma maior hidrofobicidade após o tratamento térmico, em particular a amostra AA lenho adulto. O aumento nos valores dos ângulos já foi observa-

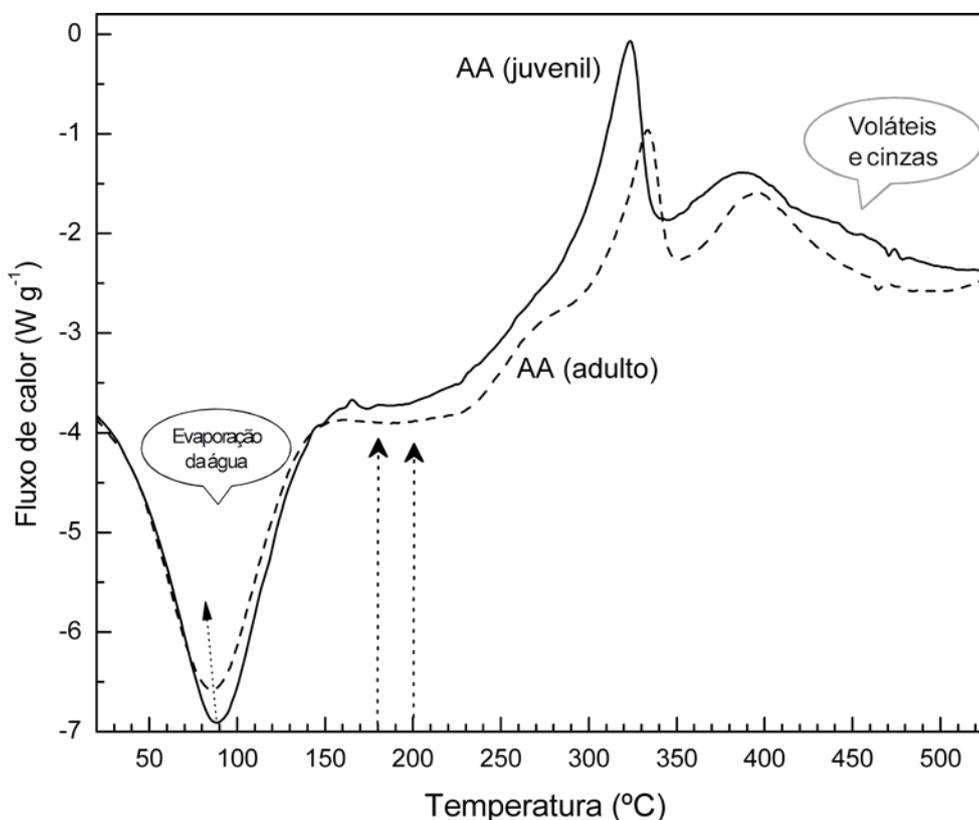


Figura 3. Curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para as amostras de *Araucaria angustifolia* (AA) (lenho juvenil e lenho adulto).

Figure 3. Differential scanning calorimetric (DSC) curves for *Araucaria angustifolia* (AA) (juvenile and mature woods) samples.

do a partir de 20 °C, atingindo valores máximos e relativamente constantes em 160 °C; a diferença nos valores dos ângulos nos extremos (entre 20 °C e 160 °C) foi de aproximadamente 55%, 58% e 62% para as amostras PE, AA lenho juvenil e AA lenho adulto, respectivamente, o que permite uma distinção entre as espécies de madeira estudadas. Neste caso, vale mencionar que, dentro dos propósitos deste trabalho, o interesse nas medidas de ângulo de contato era em obter diferenças entre os valores finais (após o tratamento térmico) e o valor inicial (madeira sem o tratamento térmico) dos ângulos de contato.

No caso da amostra AA lenho adulto, uma das hipóteses para a sua característica mais hidrofóbica é uma estrutura mais densa, compactada, por se tratar de uma madeira adulta, e que, portanto, deve dificultar a sua molhabilidade. Porém, este não é o único fator que justifica os seus maiores valores de ângulo de contato; a disponibilidade de grupos -OH e a distribuição dos poros nas superfícies deste tipo de amostra (adulta) (FENGEL; WEGENER, 1989; PHUONG *et al.* 2007) podem interferir e até levar a um achatamento da gotícula do solvente sobre a superfície da madeira. Devido ao próprio crescimento da madeira, que é lento, por se tratar do lenho adulto, favorece a formação de ligações entrecruzadas, o que diminui a presença de grupos -OH

disponíveis na superfície da madeira e, portanto, a sua capacidade de aprisionamento de água.

Ainda na Figura 4, observa-se que há pouca variação nos ângulos de contato entre 160 °C e 200 °C para os três conjuntos de amostras. Nestas condições, as amostras apresentaram características mais hidrofóbicas, ou seja, uma natureza mais próxima do que se deseja para a madeira, em particular quando se observa os resultados para a amostra AA lenho adulto. Pode-se considerar que a volatilização de extrativos já ocorreu a partir de 160 °C; ou seja, depois desta temperatura são as alterações estruturais de alguns constituintes da madeira, tais como hemiceluloses, celulose e lignina, que devem contribuir para os valores obtidos de ângulos de contato. Como as hemiceluloses contribuem para a natureza higroscópica da madeira, em temperaturas próximas a 160 °C são obtidos os valores máximos de ângulo de contato, já que, nesta temperatura, ocorreu a degradação das hemiceluloses amorfas.

Em geral, o processo de aquecimento de uma amostra de madeira produz subprodutos (tal como o ácido acético) que funcionam como catalisadores da degradação das hemiceluloses (BOURGOIS; GUYONNET, 1988). A geração de furfural e de outros oligossacarídeos também é uma das responsáveis pela natureza mais hidro-

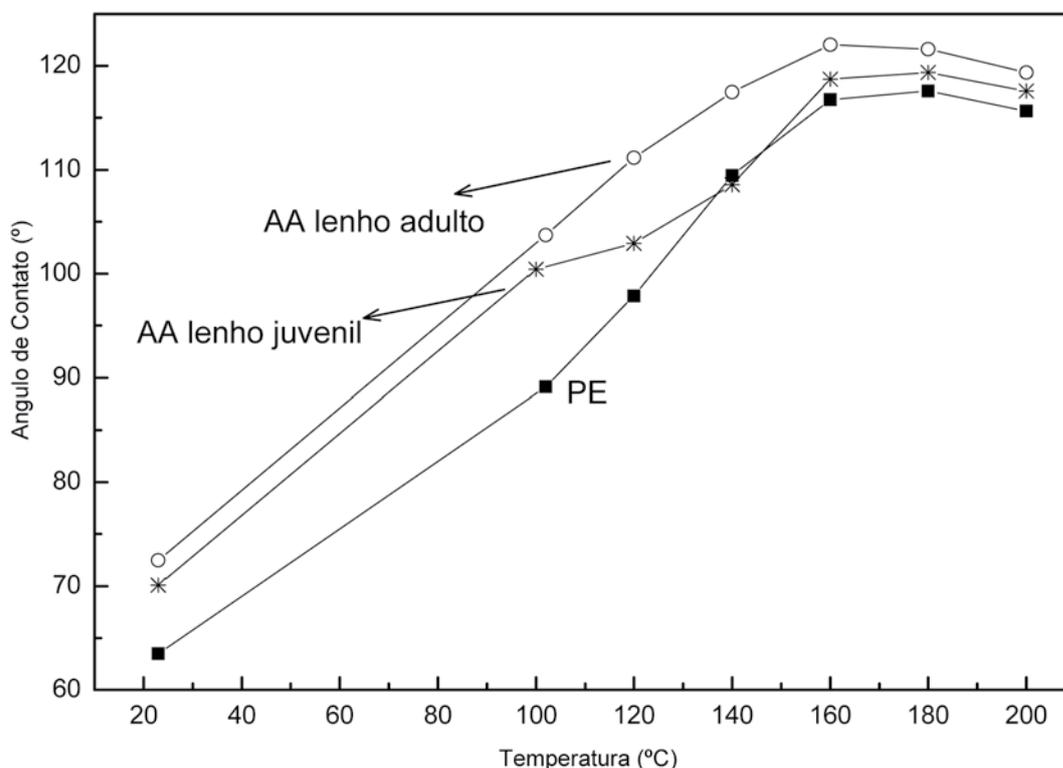


Figura 4. Variação do ângulo de contato em função da temperatura para as amostras *Pinus elliottii* (PE) e *Araucaria angustifolia* (AA) (lenho adulto e lenho juvenil).

Figure 4. Variations in the contact angle as a function of temperature for *Pinus elliottii* (PE) and *Araucaria angustifolia* (AA) (juvenile and mature woods) samples.

fóbica de madeiras termoretificadas (FENGEL; WEGENER, 1989). Além disto, à medida que a temperatura aumenta, as regiões amorfas das hemiceluloses tendem a se realinhar, gerando regiões mais cristalinas que, por serem mais estáveis, são mais hidrofóbicas. Outro efeito que deve ser mencionado é o amolecimento da lignina em temperaturas próximas a 150 °C (NASSAR; MACKAY, 1984); a lignina sob aquecimento se reordena e forma novas ligações entrecruzadas, que são consumidoras de grupos -OH livres. Com isto, a madeira torna-se mais hidrofóbica, ou seja, com ângulos de contato necessariamente maiores, já que uma menor quantidade de grupos -OH estão disponíveis para sofrerem ataques químicos de moléculas de água.

As medidas do ângulo de contato foram também realizadas ao longo do tempo (envelhecimento). A Figura 5 mostra este acompanhamento em duas temperaturas, escolhidas a 120 °C (quando grande parte da água foi removida) e a 160 °C. As amostras sem tratamento térmico não apresentaram alteração significativa nos valores medidos de ângulo de contato e estes resultados, portanto, foram suprimidos aqui.

Para os dois conjuntos de amostras, há uma redução da hidrofobicidade com o tempo de envelhecimento, ou seja, uma mesma tendência de diminuição dos ângulos de contato, que foi cerca de 10%, 17% e 22% para as amostras AA lenho adulto, PE e AA lenho ju-

venil, respectivamente, quando tratadas a 120 °C (Figura 5a). Assim, pode-se observar que a amostra AA lenho adulto manteve as suas características superficiais mais estáveis. Este resultado se justifica pela presença de uma maior quantidade de extrativos que preenche os poros deste tipo de amostra. A forte interação destes extrativos com o esqueleto, formado pela lignina, celulose e hemicelulose, engessa a estrutura e, assim, dificulta a molhabilidade da superfície. Quando as Figuras 5a e 5b são comparadas, nota-se uma maior variação nos ângulos de contato para as amostras tratadas a 160 °C, apesar das curvas manterem tendência semelhante. Experimentos em câmeras de envelhecimento acelerado são necessários para simulações em maiores períodos para, desta forma, obter conclusões mais precisas.

A Figura 6a mostra a porcentagem de perda de massa com a temperatura para as amostras PE e AA. A massa perdida para todas as amostras até 140 °C é relativamente pequena e se deve principalmente à evaporação de água. Em 200 °C, as amostras PE e AA lenho adulto perdem entre 8% a 9% de massa; as amostras AA lenho juvenil perdem um valor ligeiramente menor, cerca de 7%. Como a água absorvida já evaporou antes desta temperatura, este resultado confirma que a amostra AA lenho juvenil apresenta um menor teor de extrativos que sofreram processos de degradação térmica.

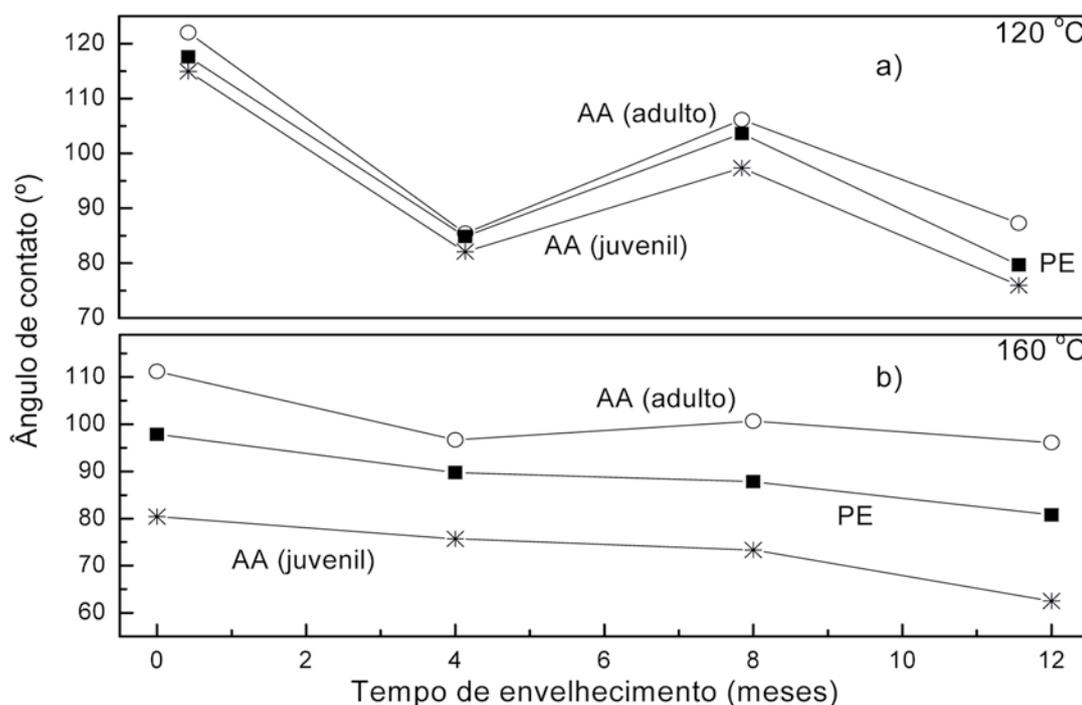


Figura 5. Variação do ângulo de contato com o tempo de envelhecimento para as amostras *Pinus eliottii* (PE) e *Araucaria angustifolia* (AA) (lenho adulto e lenho juvenil) após tratamento a: (a) 120°C e (b) 160 °C.

Figure 5. Variations of the contact angle with aging time for *Pinus eliottii* (PE) and *Araucaria angustifolia* (AA) (mature and juvenile woods) samples after treatment at: (a) 120 °C, and (b) 160 °C.

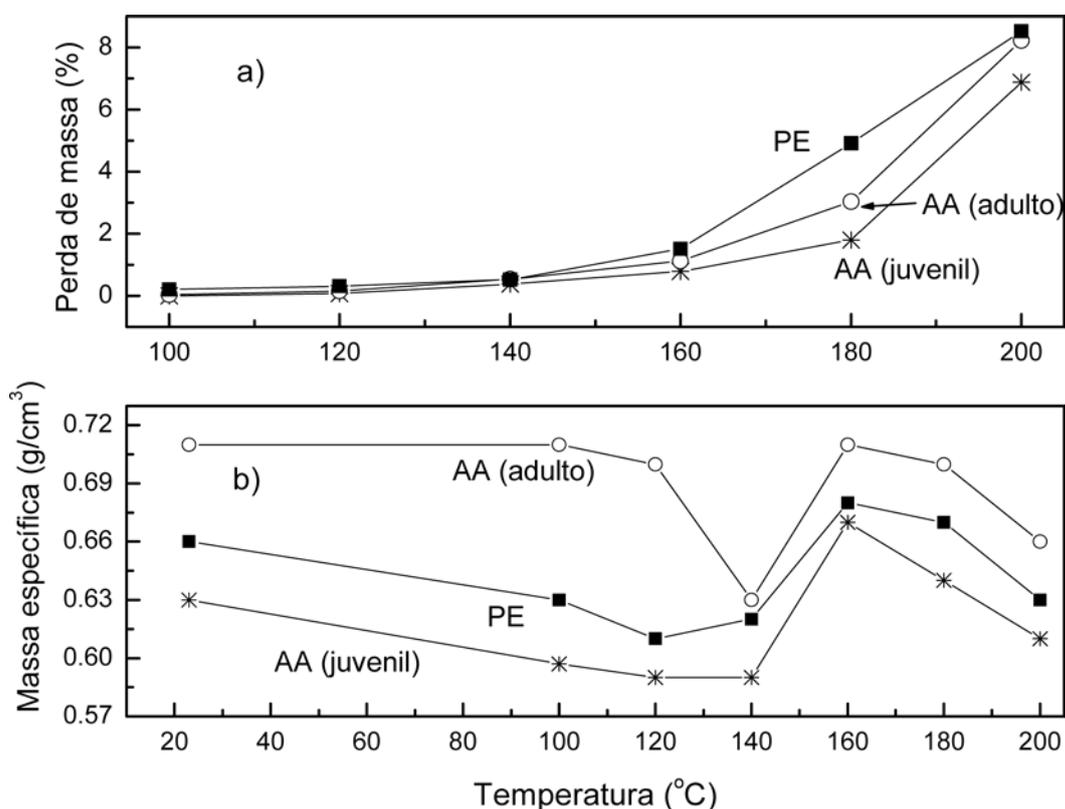


Figura 6. Variação da: a) perda de massa e b) massa específica com o tratamento térmico para as amostras *Pinus elliottii* (PE) e *Araucaria angustifolia* (AA) (lenhos adulto e juvenil).

Figure 6. Variations of: a) mass loss and b) density with heating treatment of *Pinus elliottii* (PE) and *Araucaria angustifolia* (AA) (mature and juvenile woods) samples.

Na Figura 6b são apresentados os valores de massa específica aparente com a temperatura para as amostras PE e AA (lenho adulto e lenho juvenil). Pode-se observar, nestes resultados, que até 140 °C a massa específica aparente diminui para todas as amostras, aumenta rapidamente até 160 °C e, depois, diminui novamente até 200 °C; destaca-se, ainda, uma brusca primeira queda nos valores de massa específica aparente em 140 °C, em particular para a amostra AA lenho adulto, e que pode ser atribuída a uma grande perda de massa. Além disto, todas as amostras apresentaram um ganho de massa específica aparente entre 140 °C e 160 °C, faixa de temperatura caracteriza o amolecimento da lignina. Ou seja, este processo confirma que a estrutura da madeira está mais flexível, pois, nesta faixa de temperatura, a lignina amolecida pode ocupar os vazios deixados pela fusão e queima dos açúcares menores nos estágios iniciais do aquecimento. Com isto, há uma contração da estrutura da madeira, uma redução do seu volume e, consequentemente, um aumento da sua massa específica aparente. Entre 160 °C e 200 °C, a perda de massa se sobressai novamente à variação do volume e define-se, assim, uma diminuição nos valores de massa específica aparente.

Os resultados obtidos mostraram que a amostra AA lenho juvenil se mostrou a menos influenciada pelo tratamento térmico, principalmente porque perdeu menor quantidade de massa se comparada às amostras AA lenho adulto e PE. Além disto, ela manteve as suas características superficiais mais estáveis com o tempo.

CONCLUSÕES

As medidas do ângulo de contato pela gota sésil apontaram para uma diferenciação das espécies de madeiras termorretificadas estudadas (*Araucaria angustifolia* (AA) e *Pinus elliottii* (PE)). Até 200 °C, não foram observados defeitos superficiais nas amostras, que apresentaram maior hidrofobicidade com o aumento da temperatura. Observou-se também uma grande alteração na molhabilidade das madeiras antes que ocorresse considerável perda de massa (abaixo de 200 °C, conforme verificado em curvas de DSC) e uma redução da massa específica de ambas as espécies entre 120 °C e 140 °C. Ou seja, as medidas de ângulo de contato e de massa específica aparente se mostraram de fácil obtenção e de relativamente baixo custo, podendo ser utilizadas na caracterização de outras espécies de madeira sob condições experimentais controladas.

AGRADECIMENTOS

Às instituições FAPESP, CAPES e CNPq pelo apoio. Ao Prof. Carlito Calil Jr. e aos técnicos do Laboratório de Madeiras e de Estruturas de Madeira (LaMEM) (EESC/USP) por gentilmente fornecerem as amostras de madeiras.

REFERÊNCIAS

- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7190/97 – Anexo B - Métodos de ensaio para determinação das propriedades das Madeiras para projetos de estrutura. Rio de Janeiro, 1997. 107p.
- BEALL, F.C.; BLANKENHORN, P.R.; MOORE, G.R. Carbonized wood - physical properties and use as a SEM preparation. *Wood Science*, Champaign, v.6, n.3, p. 212-219, 1974.
- BOURGOIS, J.; GUYONNET, R. Characterization and analysis of terrified wood. *Wood Science and Technology*, New York, v.22, n.2, p.143-155, 1988.
- CALIL JUNIOR, C.; ROCCO, F.A.; DIAS, A.A. Dimensionamento de elementos estruturais de madeira. São Carlos: Manole, 2003. 152 p.
- CARVALHO, P.E.R. Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira. Colombo: EMBRAPA, 1994. 640p.
- EATON, R.A.; HALE, M.D.C. *Wood: decay, pests and protection*. Londres: Chapman & Hall, 1993. 116p.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin: Walter de Gruyter, 1989. 613p.
- GINDL, M.; REITERER, A.; SINN, G.; STANZL-TSCHEGG, E. Effects of surface ageing on wettability, surface chemistry and adhesion of wood. *Holz as Roh-und Werkstoff*, Berlin, v.62, n.4, p. 273-280, 2004.
- HAKKOU, M.; PETRISSANS, M.; ZOULALIAN, A.; EL BAKALI, I.; GERARDIN, P. Wettability changes and mass loss during heat treatment of wood. *Holzforschung*, Berlin, v.59, p.35-37, 2005a.
- HAKKOU, M.; PETRISSANS, M.; ZOULALIAN, A.; GERARDIN, P. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. *Polymer Degradation and Stability*, Oxford, v.89, p.1-5, 2005b.
- INARI, G.N.; PETRISSANS, M.; GERARDIN, P. Chemical reactivity of heat-treated wood. *Wood Science and Technology*, New York, v.41, p.157-168, 2007.
- IWAKIRI, S.; STINGHEN, A.B.M.; NUNES, E.L.S.; ZAMARIAN, E.H.C.; ADRIAZOLA, M.K.O., Utilização de lâminas de eucalyptus grandis e eucalyptus maculata como alternativas para produção de piso laminado com montagem direta. *Floresta*, Curitiba, v.36, p.425-430, 2006.
- JANKOWSKY, I.P.; CHIMELO, J.P.; CAVALCANTE, A.A.; GALINA, I.C.M.; NAGAMURA, J.C.S. *Madeiras Brasileiras*. Caxias do Sul: SPECTRUM, 1990. v.1, 172 p.
- KOLLMANN, F.P.; COTE JUNIOR, W.A. *Principles of wood science technology: Solid wood*. New York: Springer-Verlag, 1975. 592p.
- MAINIERI, C.; CHIMELO, J.P. *Fichas de Características das Madeiras Brasileiras*. São Paulo: IPT, 1989. 418p.
- MORAIS, S.A.L.; NASCIMENTO, E.A.; MELO, D.C. Análise da madeira de Pinus oocarpa Parte 1 – Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *Revista Árvore*, Viçosa, v.29, p.461-470, 2005.
- MYERS, D. *Surface, interfaces and colloids: principles and applications*. New York: VCH, 1990. 239p.
- NASSAR, M.M.; MACKAY, G.D.M. Mechanism of thermal decomposition of lignin. *Wood Fiber Science*, Madison, v.16, n.3, p.441-453, 1984.
- OLIVEIRA, R.M. *Utilização de técnicas de caracterização de superfícies de madeiras tratadas termicamente*. Tese. 123p. (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

- PHUONG, L.X.; TAKAYAMA, M.; SHIDA, S.; MATSUMOTO, Y.; AOYAGI, T. Determination of the accessible hydroxyl groups in heat-treated *Styrax tonkinensis* (Pierre) Craib ex Hartwich wood by hydrogen-deuterium exchange and ²H NMR spectroscopy. *Holzforschung*, Berlin, v.61, n.5, p.488-491, 2007.
- PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E.A.; MORAIS, S.A.L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. *Química Nova*, São Paulo, v.16, n.5, p.435-448, 1993.
- RICHARDSON, B.A. **Wood preservation**. London: Taylor & Francis, 1993. 240p.
- SHIRAIISHI, N.; HON, D.N.S. **Wood and cellulosic chemistry**. New York: Marcel Dekker, 2001. 914p.
- TJEERDSMA, B.F.; BOONSTRA, M.; PIZZI, A.; TEKELY, P.; MILITZ, H. Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh- und Werkstoff*, Berlin, v.56, n.3, p.149-153, 1998.
- VASQUES, A.G.; NOGUEIRA, A.S.; KIRCHNER, F.F.; BERGER, R. Uma síntese da contribuição do gênero *Pinus* para o desenvolvimento sustentável no sul do Brasil. *Floresta*, Curitiba, v.37, n.3, p.445-450, 2007.

Recebido em 19/01/2011
Aceito para publicação em 17/10/2011