

**UFRRJ**

**INSTITUTO DE FLORESTAS**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS  
AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

**TESE**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E  
MOLHABILIDADE DA SUPERFÍCIE DA MADEIRA  
JUVENIL DE TECA MODIFICADA TERMICAMENTE**

**Juliana de Oliveira Lopes**

**2018**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE FLORESTAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS  
AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MOLHABILIDADE DA  
SUPERFÍCIE DA MADEIRA JUVENIL DE TECA  
MODIFICADA TERMICAMENTE**

**JULIANA DE OLIVEIRA LOPES**

*Sob a orientação da professora*  
**Rosilei Aparecida Garcia**

*e Co-orientação dos Professores*  
**Alexandre Miguel do Nascimento**  
**Natália Dias de Souza**

Tese submetida como requisito parcial  
para obtenção do grau de Doutor, no  
Programa de Pós-Graduação em  
Ciências Ambientais e Florestais, Área  
de Concentração em Ciência e  
Tecnologia de Produtos Florestais

**Seropédica, RJ  
Fevereiro de 2018**

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro Biblioteca  
Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L864c      Lopes, Juliana de Oliveira , 17/01/1984-  
            Caracterização Físico-Química e Molhabilidade da  
superfície da madeira juvenil de teca modificada  
termicamente / Juliana de Oliveira Lopes. - 2018.  
            126 f.: il.

            Orientadora: Rosilei Aparecida Garcia.  
            Coorientador: Alexandre Miguel do Nascimento.  
            Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Ruraldo  
Rio de Janeiro, Ciências Ambientais e Florestais,  
2018.

            1. Contração. 2. Molhabilidade . 3. estabilidade  
dimensional. 4. modificação química. I. Garcia, Rosilei  
Aparecida , 26/07/1975-, orient. II. Nascimento,  
Alexandre Miguel do, 06/08/1961-, coorient. III  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.  
Ciências Ambientais e Florestais. IV. Título.

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE FLORESTAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E**  
**FLORESTAIS**

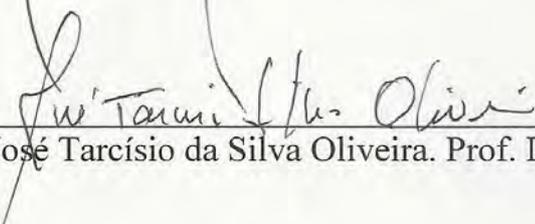
**JULIANA DE OLIVEIRA LOPES**

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Produtos Florestais.

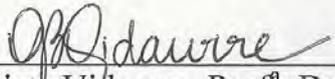
TESE APROVADA EM: 23/02/2018



Alexandre Miguel do Nascimento, Prof. Dr. UFRRJ  
(Co-orientador)



José Tarcísio da Silva Oliveira, Prof. Dr. UFES



Graziela Baptista Vidaurre, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. UFES



Roberto Carlos Costa Lelis, Prof. Dr. UFRRJ



Edvá Oliveira Brito, Prof. Dr. UFRRJ

*À Deus, pelo amor incondicional, e a minha família,  
pelos esforços que fizeram  
durante minha vida de estudante.*

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, por ser tão acolhedora, por fazer parte da minha história por onze anos, pelos momentos de muitas alegrias e aprendizados.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais e Florestais pela oportunidade, e a CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao Programa ELAP (Emerging Leaders in the Americas Program) pela concessão da bolsa para a realização do estágio no exterior. Ao Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables (CRMR) da Université Laval, Québec, Canadá por onde estive seis meses.

À minha orientadora Rosilei A. Garcia por me aturar desde a graduação, quando ainda monitora na disciplina de Anatomia da madeira, no mestrado, e agora no doutorado. Sou muito agradecida por todos esses anos de muita paciência, de apoio incondicional, e de muito aprendizado e se tenho algo a reclamar da minha orientadora é por excesso de orientação, rsrsrs, por isso a tenho como exemplo de profissional que levo para toda a vida. Quero agradecer também pela oportunidade que me concedeu para estagiar no Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables (CRMR) da Université Laval, Québec, um pedacinho do céu do Canadá. Muito, muito obrigada por tudo!!!

Ao meu co-orientador Alexandre Miguel do Nascimento que desde o mestrado esteve muito presente nas discussões do meu trabalho, nos dando sempre uma direção e por tantos momentos de conversas e parceria nas risadas.

À minha co-orientadora, professora Natália Dias, pela paciência em sanar as muitas dúvidas de química, por toda a alegria que nos transmite, simpatia e por despertar nos alunos sentimento de otimismo pela vida e pelo nosso curso.

Ao professor Roger Hernández por toda hospitalidade, paciência, ensinamentos e pela companhia nos horários de almoço e à Cláudia Cáceres, por todo auxílio e dedicação na condução do experimento e na orientação para análise dos dados. Às secretárias Marthe Larouche e Guylaine Bélanger, pelo carinho, atenção, paciência e educação. Ao excelente técnico do laboratório, Luck, por toda paciência e perfeição no corte das minhas amostras.

Ao meu professor Dr. Heber dos Santos Abreu (*in memoriam*), que não se encontra mais presente fisicamente, mas que tive a oportunidade de conhecer melhor no doutorado e por ter compartilhado comigo os seus conhecimentos sobre química da madeira. Só fica agora, a saudade de uma pessoa de muitas qualidades que descobri em tão pouco tempo de convivência.

Aquele amigo de todas as horas, o técnico do laboratório de Química da Madeira, José Carlos, que sempre me ajudou nas análises químicas, incluindo finais de semana e feriados. Obrigada pela companhia no caminho da Floresta, sempre zelando pela nossa segurança.

À querida professora Gilmara, pela companhia na Rural, pelas boas conversas e risadas nas horas dos almoços, por todo o carinho.

Aos funcionários Dinaldo do Laboratório de Processamento Mecânico da Madeira por toda ajuda no preparo do meu material para dar início ao meu trabalho.

Aos meus pais, Maria e José, e ao meu irmão, Rogério, por todo carinho e apoio na minha jornada como estudante. Ao meu sobrinho querido e amado, Leonardo Novaes, pela sua companhia a qual me faz muito mais feliz. Ao Simão, pela sua companhia e amor incondicional.

Ao meu querido namorado, André, que estava ali em todos os momentos que pareciam ser muito difíceis, me dando coragem, perseverança, paciência e força para continuar. À quem eu devo muita gratidão.

Aos pais do meu namorado, Jane e Luiz, ao seu irmão, Renato, a sua cunhada Tainã, e minha sobrinha do coração, Marina, por todo carinho.

À irmã do meu namorado, Jaqueline, por todo carinho e hospitalidade que me concedeu no início do doutorado e incentivo para que pudesse chegar até aqui. À querida Lourdinha, por nos cuidar com todo carinho, principalmente, nos deliciosos cafés das manhãs (de Ana Maria Braga, hahaha) e almoços maravilhosos.

A Monique Gurgel, Bruna Ugulino, Jedi Rosero-Alvarado, por todo carinho, ajuda, companhia durante o estágio no Canadá. Pelos deliciosos almoços na casa da Bruna e Jedi, matando a saudade do churrasco e feijoada brasileira. Aos novos amigos que ganhei, Fabiana Manica, Karina, Aniele Lacerda, Gustavo Galleani, Guilherme Marcondes os quais tornaram a minha viagem ao Canadá inesquecível. Muito obrigada pelas infinitas poutines, cachorros-quentes e por todos os momentos felizes que passamos juntos.

Aos meus amigos, Gregório, Carlos Eduardo, Fernando Lima, Julio Tannure, José Henrique que ao longo desse caminho de doutoranda, estudamos para as apresentações de seminários, no desenvolvimento de trabalhos, principalmente os de estatística, rrsrsr. Aos novos amigos Bruno Couto, Gisely Oliveira, Keiti Roseani, Wanessa Santos que fiz no laboratório e que deram apoio no desenvolvimento do meu trabalho e nas palavras de confiança, incentivo e também pelos bons papos e risadas.

À minha mais nova amiga Carolina Nogueira, pela hospitalidade em Lavras para que eu pudesse realizar as análises de MEV na Universidade Federal de Lavras e por ter me levado para conhecer quase todas padarias da cidade. Ao professor Fábio Akira e sua pós-doutoranda, por toda simpatia, atenção e ajuda no preparo do material e à funcionária do Laboratório Multiusuário de Microscopia da UFLA, por toda orientação para a utilização do MEV.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma participaram desta importante e magnífica etapa da minha vida.

## RESUMO GERAL

LOPES, Juliana de Oliveira. **Caracterização físico-química e molhabilidade da superfície da madeira juvenil de teca modificada termicamente.** 2018. 111 p. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, 2018.

A madeira de teca (*Tectona grandis* L. f.) cultivada no Brasil é proveniente de plantios com ciclos de corte rápido, resultando em um material composto basicamente por madeira juvenil e com maior proporção de alburno, o qual apresenta cor clara e propriedades inferiores às do cerne. A modificação térmica é um tratamento que permite uniformizar a cor e melhorar a estabilidade dimensional e a durabilidade da madeira do alburno proporcionando um maior aproveitamento da matéria prima. Entretanto, o tratamento causa alterações físico-químicas e a inativação da superfície da madeira, afetando assim a adesão e aplicação de revestimentos. A superfície inativa da madeira pode ser reativada por diferentes tratamentos, entre eles a radiação ultravioleta (UV). Neste contexto, o objetivo geral deste estudo foi avaliar as características físico-químicas e a molhabilidade da superfície da madeira (cerne e alburno) juvenil de teca modificada termicamente. Os objetivos específicos foram: (1) avaliar o efeito da modificação térmica na variação do teor de umidade de equilíbrio (TUE) e na contração da madeira em diferentes condições de umidade relativa; (2) avaliar o efeito das alterações químicas causadas pela modificação térmica na molhabilidade da superfície da madeira; (3) avaliar o efeito da radiação UV na molhabilidade da superfície da madeira modificada termicamente; e (4) analisar a correlação entre a molhabilidade da superfície e a alteração de cor da madeira após a radiação UV. Amostras de cerne e alburno foram tratadas a 180°C e 200°C. O pH e os teores de extrativos, lignina de Klason, holoceluloses e  $\alpha$ -celulose das madeiras foram determinados. O TUE e as contrações lineares (tangencial –  $\beta_t$ , radial –  $\beta_r$  e longitudinal –  $\beta_l$ ) e volumétrica ( $\beta_v$ ) foram determinadas pelo método de soluções salinas saturadas em diferentes condições de umidade relativa (UR): 86% (KCl), 76% (NaCl), 58% (NaBr), 33% (MgCl<sub>2</sub>) e 0% (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). A razão de sorção (S), o coeficiente de contração (h) e o ponto de saturação das fibras (PSF) foram determinados. As análises de ângulo de contato foram realizadas pelo analisador de formato da gota DSA100. Análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em modo de reflectância com auxílio de um microscópio foram realizadas. O tratamento UV foi realizado em uma câmara QUV/Q-Lab durante 168 h com ciclos de radiação UV de 42 h. Medições de ângulo de contato e cor foram efetuadas na face tangencial das madeiras após cada ciclo de 42 h. As medições de cor foram realizadas com o espectrofotômetro CM 2600d no espaço de cor L\*a\*b\* CIE 1976. A modificação térmica reduziu o TUE do cerne e alburno a partir de 33% UR; o alburno foi mais sensível às variações de UR que o cerne, independente do tratamento. As madeiras modificadas termicamente apresentaram maior estabilidade dimensional e higroscópica e menor PSF. A modificação térmica não afetou a  $\beta_r$  do cerne nas condições de sorção entre 33% e 86% UR. Os espectros FTIR mostraram redução nos grupos hidroxílicos, aumento da cristalinidade da celulose, aumento do teor relativo de lignina e redução no teor de extrativos após a modificação térmica, o que contribuiu para a menor molhabilidade da superfície da madeira modificada. O tratamento UV aumentou a molhabilidade da superfície das madeiras não modificadas e modificadas termicamente. As madeiras de cerne e de alburno se tornaram mais claras e apresentaram mais pigmento amarelo à medida que a superfície se tornou mais molhável com a radiação UV. O cerne apresentou menor molhabilidade que o alburno mesmo após a modificação térmica e o tratamento UV.

**Palavras-chave:** estabilidade dimensional, modificação química, radiação ultravioleta.

## GENERAL ABSTRACT

LOPES, Juliana de Oliveira. **Physical-chemical characterization and surface wettability of the thermally-modified teak juvenile wood**. 2018. 111 p. Thesis (Doctorate in Environmental and Forestry Science). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, 2017.

The teak (*Tectona grandis* L. f.) wood cultivated in Brazil comes from with fast growth plantations, resulting in a material composed mainly of juvenile wood and with a higher proportion of sapwood, which presents light color and inferior properties than heartwood. The thermal modification is a treatment that allows to uniform the color and improve the dimensional stability and durability of the wood to provide a greater use of the raw material. However, the treatment causes physical-chemical changes and the inactivation of the wood surface, thus affecting the adhesion and application of coatings. The inactive surface of the wood can be reactivated by different treatments, among them ultraviolet (UV) radiation. In this context, the general objective of this study was to evaluate the physical-chemical characteristics and surface wettability of the thermally-modified teak wood (heartwood and sapwood). The specific objectives were: (1) to evaluate the effect of the thermal modification on the equilibrium moisture content (EMC) and shrinkage of the wood in different relative humidity conditions; (2) to evaluate the effect of chemical changes caused by thermal modification on wettability of the wood surface; (3) to evaluate the effect of UV radiation on the surface wettability of thermally-modified wood; and (4) to analyze the correlation between surface wettability and color change of the wood after UV radiation. Heartwood and sapwood samples were treated at 180°C and 200°C. The pH and extractives, Klason lignin, holocelluloses and  $\alpha$ -cellulose contents of the wood were determined. TUE and linear (tangential -  $\beta_t$ , radial -  $\beta_r$  and longitudinal -  $\beta_l$ ) and volumetric ( $\beta_v$ ) shrinkages were determined by saturated salt solution method in different relative humidity (RH) conditions: 86% (KCl), 76% (NaCl), 58% (NaBr), 33% (MgCl<sub>2</sub>) and 0% (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). The sorption ratio (S), shrinkage coefficient (h) and fiber saturation point (FSP) were determined. The contact angle analyzes were performed by the DSA100 drop shape analyzer. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis in reflectance mode with a microscope were realized. UV treatment was performed in a QUV/Q-Lab chamber for 168 h with 42 h UV radiation cycles. Contact angle and color measurements were made on the tangential section of the wood surface after each cycle of 42 h. Color measurements were performed with the CM 2600d spectrophotometer in the color space L\*a\*b\* CIE 1976. Thermal modification reduced the EMC of the heartwood and sapwood from 33% RH; sapwood was more sensitive to RH variations than heartwood, regardless of the treatment. The thermally-modified wood had higher dimensional and hygroscopic stability and lower PSF. The thermal modification did not affect  $\beta_r$  of the heartwood in the sorption conditions between 33% and 86% RH. The FTIR spectra showed a reduction in the hydroxyl groups, an increase in the crystallinity of the cellulose and relative lignin content and a reduction in extractive contents following thermal modification, which contributed to the lower wettability of the thermally-modified wood surface. The UV treatment increased the surface wettability of the unmodified and thermally-modified woods. The heartwood and sapwood became lighter and had more yellow hue as the surface became wetter with UV radiation. Heartwood showed lower wettability than sapwood even after thermal modification and UV treatment.

**Keywords:** dimensional stability, chemical modification, ultraviolet radiation.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Análise de variância (valor F) do teor de extrativos da madeira de teca modificada termicamente.....	17
<b>Tabela 2.</b> Médias, erro padrão dos teores de extrativos da madeira de teca modificada termicamente.....	17
<b>Tabela 3.</b> Análise de variância (valor F) dos teores de extrativos da madeira de teca modificada termicamente.....	18
<b>Tabela 4.</b> Médias, desvio padrão e valor F dos componentes químicos da madeira de teca modificada termicamente.....	18
<b>Tabela 5.</b> Teste de Kruskal-Wallis (valor H) para avaliar o efeito da modificação térmica no teor de umidade de equilíbrio e na contração da madeira de teca para diferentes condições de sorção a 21°C.....	19
<b>Tabela 6.</b> Médias do teor umidade de equilíbrio da madeira de teca não modificada e modificada termicamente para diferentes condições de sorção a 21°C.....	21
<b>Tabela 7.</b> Teste de Man-Whitney U (valor Z) para avaliar o efeito do tipo de madeira (cerne x alburno) no teor de umidade de equilíbrio e na contração da madeira de teca não modificada e modificada termicamente para diferentes condições de sorção a 21°C.....	22
<b>Tabela 8.</b> Médias de contração da madeira de teca não modificada e modificada termicamente para diferentes condições de sorção a 21°C.....	23
<b>Tabela 9.</b> Razão de sorção ( $S$ ), coeficiente de contração ( $h$ ) e ponto de saturação das fibras (PSF) estimado para a madeira de teca não modificada e modificada termicamente.....	26
<b>Tabela 10.</b> Análise de variância (valor F) do ângulo de contato inicial ( $CA_{inicial}$ ) e do ângulo de contato final ( $CA_{final}$ ) da madeira de teca.....	54
<b>Tabela 11.</b> Análises estatísticas descritivas (média e desvio padrão) dos ângulos de contato inicial ( $CA_{inicial}$ ) e final ( $CA_{final}$ ) da madeira de teca.....	55
<b>Tabela 12.</b> Análises estatísticas descritivas (média e desvio padrão) e valor F do ângulo de contato médio ( $CA_{médio}$ ) da madeira de teca.....	58
<b>Tabela 13.</b> Resumo das bandas de infravermelho observadas nas madeiras de cerne e alburno de teca não modificadas e modificadas termicamente.....	61
<b>Tabela 14.</b> Valores relativos da cristalinidade e da região amorfa da celulose e da lignina da madeira de teca não modificada e modificada termicamente.....	62
<b>Tabela 15.</b> Teores relativos de extrativos, quinonas e óleos da madeira de teca não modificada e modificada termicamente.....	63
<b>Tabela 16.</b> Análise de variância (valor F) do ângulo de contato médio ( $CA_{médio}$ ) da madeira de teca.....	82
<b>Tabela 17.</b> Análises estatísticas descritivas (média e desvio padrão) do ângulo de contato médio ( $CA_{médio}$ ) da madeira de teca não modificada e modificada termicamente para diferentes tempos de radiação ultravioleta (UV).....	82
<b>Tabela 18.</b> Comparação entre o ângulo médio do cerne e alburno (teste de Mann-Whitney U) de teca dentro de cada temperatura e cada ciclo de radiação ultravioleta (UV).....	85

**Tabela 19.** Análises de correlação de Pearson entre o ângulo de contato médio ( $AC_{\text{médio}}$ ) e as coordenadas colorimétricas das madeiras de cerne e alburno modificadas e não modificadas termicamente para diferentes intervalos de radiação ultravioleta (UV).....89

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Curvas de adsorção e dessorção da madeira (SKAAR, 1972; HAYGREEN; BOWYER, 1996; FOREST PRODUCTS LABORATORY, 1999).....	9
<b>Figura 2.</b> Programa de temperatura vs. tempo de tratamento da modificação térmica aplicado à madeira juvenil de teca. a: aquecimento até 100°C. b: aumento da temperatura de 100°C até a temperatura final (180°C e 200°C). c: modificação térmica. d: resfriamento.....	13
<b>Figura 3.</b> Aspecto geral do dispositivo utilizado para o ensaio de sorção, composto por 10 células de sorção (dessecadores) (Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables – CRMR, Université laval, Canadá).....	15
<b>Figura 4.</b> Teor de componentes químicos das madeiras de cerne e de alburno não modificadas e modificadas termicamente.....	19
<b>Figura 5.</b> Teor de umidade de equilíbrio da madeira juvenil de teca em função da umidade relativa do ar.....	22
<b>Figura 6.</b> Contração volumétrica da madeira juvenil de teca em função da umidade relativa do ar.....	24
<b>Figura 7.</b> Contração volumétrica da madeira juvenil de teca em função do teor de umidade de equilíbrio entre 33% e 76% UR. PSF = ponto de saturação das fibras estimado.....	27
<b>Figura 8.</b> Modelo de ângulo de contato de Young (CRUZ, 2006).....	42
<b>Figura 9.</b> Comportamento da gota na superfície de um sólido. (A) Ângulo de contato abaixo de 90°. (B) Ângulo de contato zero (espalhamento total). (C) Ângulo de contato maior que 90°. (D) Ângulo de contato igual à 180° (RIBEIRO; SOUZA, 2008).....	42
<b>Figura 10.</b> Método de Wilhelmy para determinação do ângulo de contato em avanço e em recuo, respectivamente (KRÜSS GmbH, 1993).....	44
<b>Figura 11.</b> Método de Wilhelmy mostrando a força $F$ em função da profundidade de imersão $h$ durante a imersão e retirada de uma amostra sólida em um líquido. $F_A$ e $F_R$ : força obtida pela curva de regressão linear em avanço e em recuo, respectivamente. $F_f$ : força final ou peso do líquido absorvido durante o teste (GARDNER, 2004).....	44
<b>Figura 12.</b> Tipos de movimento vibracional em uma molécula (BRUICE, 2005).....	48
<b>Figura 13.</b> Sistema de análise de formato da gota DSA100 (KRÜSS GmbH, Hamburg, Alemanha) utilizado para as medições de ângulo de contato na superfície da madeira.....	50
<b>Figura 14.</b> Comportamento do ângulo de contato na madeira de cerne e alburno de teca em função do tempo para diferentes tratamentos.....	52
<b>Figura 15.</b> Alteração do formato da gota na superfície da madeira de cerne e alburno de teca em função do tempo para diferentes tratamentos.....	53
<b>Figura 16.</b> Efeito da temperatura no ângulo de contato inicial ( $CA_{inicial}$ ) da madeira de teca.....	56
<b>Figura 17.</b> Efeito da temperatura no ângulo de contato final ( $CA_{final}$ ) da madeira de teca.....	56
<b>Figura 18.</b> Efeito da temperatura no ângulo de contato médio ( $CA_{médio}$ ) da madeira de teca.....	59

<b>Figura 19.</b> Espectro FTIR da madeira de cerne. A: madeira não modificada. B e C: madeiras modificadas a 180°C e 200°C, respectivamente.....	60
<b>Figura 20.</b> Espectro FTIR da madeira de alburno. A: madeira não modificada. B e C: madeiras modificadas a 180°C e 200°C, respectivamente.....	60
<b>Figura 21.</b> Esquema dos pontos de medição das coordenadas colorimétricas ( $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ ) e do ângulo de contato na amostra de madeira para os diferentes intervalos de tempo de exposição à radiação UV.....	79
<b>Figura 22.</b> Efeito do tempo de radiação ultravioleta (UV) no ângulo de contato médio ( $AC_{médio}$ ) da madeira de teca (cerne e alburno) não modificada e modificada termicamente.....	81
<b>Figura 23.</b> Efeito do tempo de exposição à radiação UV no comportamento do ângulo de contato da superfície da madeira de teca (cerne e alburno) não modificada e modificada termicamente em função do tempo de medição.....	83
<b>Figura 24.</b> Efeito do tempo de radiação ultravioleta (UV) na coordenada $L^*$ da madeira de teca (cerne e alburno) não modificada e modificada termicamente.....	86
<b>Figura 25.</b> Efeito do tempo de radiação ultravioleta (UV) na coordenada $a^*$ da madeira de teca (cerne e alburno) não modificada e modificada termicamente.....	87
<b>Figura 26.</b> Efeito do tempo de radiação ultravioleta (UV) na coordenada $b^*$ da madeira de teca (cerne e alburno) não modificada e modificada termicamente.....	88
<b>Figura 27.</b> Imagens de MEV das seções transversal (à esquerda) e tangencial (à direita) da madeira de cerne não modificada e modificada termicamente.....	110
<b>Figura 28.</b> Imagens de MEV das seções transversal (à esquerda) e tangencial (à direita) da madeira de alburno não modificada e modificada termicamente.....	111

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	1
CAPÍTULO I .....	3
EFEITO DA MODIFICAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA JUVENIL DE TECA NA DESSORÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE RELATIVA.....	3
RESUMO.....	4
ABSTRACT.....	5
1 INTRODUÇÃO .....	6
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	8
2.1 Higroscopicidade da madeira.....	8
2.2 Anisotropia de contração e inchamento da madeira .....	10
2.3 Efeito da modificação térmica na higroscopicidade e na anisotropia de contração/ inchamento da madeira.....	11
3 MATERIAL E MÉTODOS .....	13
3.1 Material e modificação térmica.....	13
3.2 Caracterização química.....	13
3.3 Ensaio de sorção pelo método de solução salina saturada .....	14
3.3.1 Preparo das amostras.....	14
3.3.2 Montagem do experimento .....	14
3.3.3 Teor de umidade de equilíbrio e razão de sorção.....	15
3.3.4 Contração da madeira e coeficiente h .....	15
3.4 Análises Estatísticas.....	16
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
4.1 Composição química da madeira de teca modificada termicamente .....	17
4.2 Teor de umidade de equilíbrio da madeira de teca modificada termicamente.....	20
4.3 Contração da madeira de teca modificada termicamente.....	23
5 CONCLUSÕES .....	28
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	29
CAPÍTULO II.....	36
MOLHABILIDADE E ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DA SUPERFÍCIE DA MADEIRA JUVENIL DE TECA MODIFICADA TERMICAMENTE.....	36
RESUMO.....	37

ABSTRACT.....	38
1 INTRODUÇÃO .....	39
2 REVISÃO DE LITERATURA .....	41
2.1 Molhabilidade da superfície da madeira .....	41
2.2 Fatores que afetam a molhabilidade da superfície da madeira .....	45
2.3 Molhabilidade da superfície da madeira modificada termicamente.....	46
2.4 Espectroscopia no infravermelho.....	47
3 MATERIAL E MÉTODOS .....	49
3.1 Material.....	49
3.2 Modificação térmica.....	49
3.3 Análises de ângulo de contato.....	49
3.4 Espectroscopia FTIR.....	50
3.5 Análises estatísticas .....	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	52
4.1 Molhabilidade da superfície.....	52
4.2 Modificação química .....	59
5 CONCLUSÕES .....	64
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
CAPÍTULO III.....	71
MOLHABILIDADE DA SUPERFÍCIE E CORRELAÇÃO DA COR DA MADEIRA JOVEM DE TECA MODIFICADA TERMICAMENTE SOB EFEITO DO TRATAMENTO UV.....	71
RESUMO.....	72
ABSTRACT.....	73
1 INTRODUÇÃO .....	74
2 REVISÃO DE LITERATURA .....	76
2.1 Fotodegradação da madeira .....	76
2.2 Ativação da superfície por tratamentos UV .....	77
3 MATERIAL E MÉTODOS .....	78
3.1 Material e modificação térmica.....	78
3.2 Ensaio de envelhecimento acelerado .....	78
3.3 Análises colorimétricas .....	78

3.4 Análise de ângulo de contato .....	79
3.5 Análises estatísticas .....	79
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	81
4.1 Efeito da radiação UV na molhabilidade da superfície.....	81
4.2 Correlação entre molhabilidade e cor da madeira exposta à radiação UV.....	86
5 CONCLUSÕES .....	90
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
CONCLUSÕES GERAIS .....	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS GERAIS .....	98
ANEXOS .....	109

## INTRODUÇÃO GERAL

Os plantios de teca (*Tectona grandis* L. f.) cultivados no Brasil apresentam ciclos de corte rápidos e por isso produzem uma matéria prima com alta proporção de madeira juvenil, a qual apresenta características e propriedades diferentes da madeira adulta; e maior proporção de alborno que possui características físicas, químicas e estéticas (cor e desenho) diferentes do cerne. O cerne da teca apresenta boa estabilidade dimensional e durabilidade natural devido a presença de algumas substâncias como o caucho e o látex, responsável pela menor higroscopicidade (SIMATUPANG et al., 1996 apud YAMAMOTO et al., 1998); e a tectoquinona, o 2-hidroximetil antroquinona e o lapachol, preservativos de natureza fenólica presentes nas paredes celulares responsáveis pela alta durabilidade biótica (NIAMKÉ et al., 2011); enquanto o alborno exibe cor clara, menores teores de extrativos, menor estabilidade dimensional e baixa durabilidade natural. Portanto, para o melhor aproveitamento de peças de madeira contendo cerne/alborno, é necessário a utilização de tratamentos que possam melhorar as propriedades do alborno.

A madeira juvenil de teca tem sido utilizada em aplicações internas e externas tais como móveis internos e externos (jardins) e decks de piscina e navios entre outras que requerem um material com boas características físicas e mecânicas, alta estabilidade dimensional, com menor tendência à rachaduras, colapsos e empenamentos, com uma superfície boa para a adesão e aplicação de revestimentos, atratividade estética e vida útil longa em diferentes condições ambientais. Estudos realizados por Lopes et al. (2014) mostraram que a modificação térmica da madeira juvenil de teca permite uniformizar a cor entre cerne e alborno, o que é positivo do ponto de vista estético. Entretanto, não há estudos sobre o efeito da modificação térmica nas características físico-químicas da superfície da madeira (cerne/alborno) juvenil de teca assim como na estabilidade dimensional e higroscopicidade em diferentes condições de umidade relativa.

A modificação térmica proporciona inúmeras vantagens a madeira tais como menor higroscopicidade, menor teor de umidade de equilíbrio, maior estabilidade dimensional, maior durabilidade natural e alteração da cor original (GARCIA et al., 2014, LOPES et al., 2014; ESTEVES et al., 2007; MILITZ, 2002), entretanto, a principal desvantagem está associada à redução de suas propriedades mecânicas (GARCIA et al., 2012). Sendo necessário obter um produto modificado com boas características físicas e propriedades mecânicas aceitáveis para utilização.

A madeira tratada termicamente sofre modificações físicas (AWOYEMI; JONES 2011; BERNABEI; SALVATICI, 2016) e químicas (ESTEVES et al., 2011), sendo esta a mais importante em termos de impacto nas propriedades da madeira. Dentre as modificações químicas ocasionadas pelo tratamento destacam-se a degradação das hemiceluloses; alterações na estrutura da lignina devido à reticulação com os subprodutos gerados no processo; modificações da celulose (aumento relativo da cristalinidade e degradação da região amorfa) (BHUYIAN; HIRAI, 2000); a volatilização dos extrativos naturais; e a formação de novos componentes como anidrosugars e grupos fenólicos (ESTEVES et al., 2011). A intensidade dessas modificações depende das condições do tratamento e das características do material a ser tratado assim como da interação entre ambos (tratamento x material). Essas modificações químicas ocasionadas pelo tratamento podem causar a inativação da superfície e a redução da energia superficial que por sua vez afetam a qualidade de adesão e a aplicação de revestimentos.

A molhabilidade da superfície da madeira é um fenômeno complexo e depende das propriedades físicas e químicas. Os fatores físicos incluem a rugosidade, a qual é influenciada pela anatomia e pela usinagem; a área de superfície específica; e a permeabilidade; enquanto

os fatores químicos incluem os grupos funcionais e a composição molecular (TSHABALADA, 2005). A superfície da madeira pode ser avaliada por diferentes métodos microscópicos, espectroscópicos e termodinâmicos. Neste estudo serão utilizados métodos como a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR - Fourier Transform Infrared) para análise química da superfície e a análise de ângulo de contato pelo método do analisador do formato da gota (DAS – Drop Shape Analyzer) para avaliar a molhabilidade.

A radiação ultravioleta (UV) pode ser utilizada como um tratamento para ativar ou reativar a superfície inativa da madeira, aumentando significativamente sua energia livre e sua molhabilidade para promover a melhor aderência de adesivos e revestimentos (GINDL et al., 2006).

Neste contexto, o objetivo geral deste estudo foi avaliar as características físico-químicas e a molhabilidade da superfície da madeira juvenil de teca modificada termicamente.

A tese está dividida em três capítulos. O Capítulo I intitulado «Efeito da modificação térmica da madeira juvenil de teca na dessorção em diferentes condições de umidade relativa» baseia-se na hipótese que a modificação térmica melhora a higroscopicidade e a estabilidade dimensional da madeira e que o efeito do tratamento depende das características da madeira e das condições de umidade relativa. Portanto, o objetivo do Capítulo I foi avaliar o efeito da modificação térmica na variação do teor de umidade de equilíbrio e na contração da madeira juvenil de teca (cerne e alborno) em diferentes condições de umidade relativa.

O Capítulo II intitulado «Molhabilidade e espectroscopia no infravermelho da superfície da madeira juvenil de teca modificada termicamente» baseia-se na hipótese que a modificação térmica altera a molhabilidade da superfície da madeira causando sua inativação, a qual depende do tipo de madeira (cerne e alborno) e das condições do tratamento. Os objetivos do Capítulo II foram: (1) avaliar o efeito da modificação térmica na molhabilidade da superfície da madeira juvenil (cerne e alborno) de teca; analisar as alterações químicas causadas pela modificação térmica pela espectroscopia FTIR em modo de reflectância e seus efeitos na molhabilidade da superfície. Os resultados parciais deste capítulo estão apresentados no artigo intitulado «*Wettability of the surface of heat-treated juvenile teak wood assessed by drop shape analyzer*» aceito para publicação na revista *Maderas-Ciencia y Tecnologia*, Concepción-Chile (ISSN printed 0717-3644/ ISSN online 0718-221X), v. 20, n. 2, 2018.

O Capítulo III intitulado «Molhabilidade da superfície e correlação da cor da madeira juvenil de teca modificada termicamente sob efeito do tratamento UV» baseia-se nas seguintes hipóteses: (i) o tratamento UV promove a reativação da superfície da madeira modificada termicamente e (ii) há uma correlação entre a alteração de cor (variáveis colorimétricas) e a ativação da superfície após a exposição à radiação UV. Portanto, os objetivos do Capítulo III foram avaliar o efeito da radiação UV na molhabilidade da superfície da madeira jovem de teca modificada termicamente em condições de envelhecimento acelerado; e analisar a correlação entre a molhabilidade da superfície e a alteração de cor da madeira de teca após a exposição à radiação UV.

## **CAPÍTULO I**

### **EFEITO DA MODIFICAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA JUVENIL DE TECA NA DESSORÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE UMIDADE RELATIVA**

### **EFFECT OF THERMAL MODIFICATION OF THE TEAK JUVENILE WOOD IN DESORPTION AT DIFFERENT RELATIVE HUMIDITY CONDITIONS**

## RESUMO

O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito da modificação térmica na variação do teor de umidade de equilíbrio (TUE) e na contração da madeira juvenil de teca (cerne e alburno) em diferentes condições climáticas. Amostras de cerne e alburno foram tratadas a 180°C e 200°C. O pH e os teores de extrativos, lignina de Klason, holoceluloses e  $\alpha$ -celulose das madeiras não modificadas e modificadas termicamente foram determinados. O TUE e as contrações lineares (tangencial –  $\beta_t$ , radial –  $\beta_r$  e longitudinal –  $\beta_l$ ) e volumétrica ( $\beta_v$ ) foram determinadas através de soluções salinas saturadas em diferentes condições de umidade relativa (UR): 86% (KCl), 76% (NaCl), 58% (NaBr), 33% (MgCl<sub>2</sub>) e 0% (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). A razão de sorção ( $S$ ), o coeficiente de contração ( $h$ ) e o ponto de saturação das fibras (PSF) foram determinados. As madeiras (cerne e alburno) modificadas termicamente apresentaram menores teores de holoceluloses e  $\alpha$ -celulose, principalmente quando tratadas a 200°C; e maior acidez devido à degradação das hemiceluloses. A modificação térmica reduziu o TUE do cerne e alburno a partir de 33% UR, entretanto, o alburno foi mais sensível às variações de UR que o cerne, independente do tratamento. As madeiras modificadas termicamente apresentaram maior estabilidade dimensional, maior estabilidade higroscópica e menor PSF. A modificação térmica não afetou o  $\beta_r$  do cerne nas condições de sorção entre 33% e 86% UR. O cerne foi mais susceptível ao efeito da temperatura na contração e na degradação dos polímeros da parede celular que o alburno.

**Palavras-chave:** contração, estabilidade dimensional, modificação química.

## ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the effect of thermal modification on the equilibrium moisture content (EMC) and shrinkage of teak juvenile wood (heartwood and sapwood) under different relative humidity conditions. Heartwood and sapwood samples were thermally-treated at 180°C and 200°C. The pH and extractive, Klason lignin, holocelluloses and  $\alpha$ -cellulose contents of the unmodified and thermally-modified woods were determined. EMC and linear (tangential -  $\beta_t$ , radial -  $\beta_r$  and longitudinal -  $\beta_l$ ) and volumetric ( $\beta_v$ ) shrinkages were determined by saturated salt solutions at different conditions of relative humidity (RH): 86% (KCl), 76% (NaCl), 58% (NaBr), 33% (MgCl<sub>2</sub>) and 0% (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Sorption ratio (*S*), coefficient of shrinkage (*h*) and fiber saturation point (FSP) were determined. Thermally-treated heartwood and sapwood presented lower holocelluloses and  $\alpha$ -cellulose contents, mainly at 200°C; and increased acidity due to degradation of the hemicelluloses. The thermal modification reduced the EMC of the heartwood and sapwood from 33% RH, however, sapwood was more sensitive to RH variations than heartwood, regardless of the treatment. Thermally-modified woods had higher dimensional stability, higher hygroscopic stability and lower FSP than unmodified wood. The thermal modification did not affect  $\beta_r$  of the heartwood in sorption conditions between 33% and 86% RH. Heartwood was more susceptible to the temperature effects on shrinkage and degradation of cell wall polymers than sapwood.

**Keywords:** shrinkage, dimensional stability, chemical modification.

## 1 INTRODUÇÃO

A madeira de teca (*Tectona grandis* L. f.; família: Verbenaceae) é uma das mais valorizadas comercialmente devido as suas excelentes características e propriedades. A espécie ocorre naturalmente no centro e sul da Índia, em Myanmar, no norte da Tailândia e em Laos (TSUKAMOTO FILHO et al., 2003), entretanto, ela é cultivada em várias regiões do mundo por produzir madeira tropical de alta qualidade (KEOGH, 1996). No Brasil, os plantios de teca têm demonstrado uma boa adaptação às condições edafoclimáticas que associadas à tratamentos silviculturais adequados tem permitido reduzir o seu ciclo de corte. A teca apresenta ciclos de corte de 80 anos na sua região de origem enquanto no Brasil, o ciclo de corte é de 25 anos na principal região de estabelecimento da espécie (Cáceres-MT) (TSUKAMOTO FILHO et al., 2003), podendo apresentar plantios rentáveis com 15 anos (FAO, 2000). Entretanto, ciclos de corte curtos resultam em árvores com madeira juvenil e peças com maior proporção de alburno, o qual apresenta propriedades físicas, químicas e estéticas (cor e desenho) bem distintas do cerne. A madeira de cerne da teca apresenta boa estabilidade dimensional e alta durabilidade natural devido a presença de algumas substâncias tais como o caucho, espécie de látex responsável pela redução da absorção de água; a tectoquinona, o 2-hidroximetil antraquinona (MOREIRA et al., 2006; NIAMKÉ et al., 2011; NIDAVANI; MAHALAKSMI, 2014) e o lapachol (NIDAVANI; MAHALAKSMI, 2014), preservativos de natureza fenólica contido nas células que conferem alta durabilidade natural. O alburno, de cor clara, apresenta menor estabilidade dimensional e menor durabilidade que o cerne. Sendo assim, para que haja um maior aproveitamento da madeira, é necessário o uso de tratamentos que possam melhorar as propriedades do alburno.

A modificação térmica é uma técnica que tem sido largamente estudada nos últimos anos por proporcionar à madeira vantagens tais como menor higroscopicidade, maior estabilidade dimensional (anisotropia de contração e inchamento) (GIEBELER, 1983) e maior resistência à biodeterioração por organismos xilófagos (WEILAND; GUYONNET, 2003). O real efeito da modificação térmica nas propriedades da madeira está relacionado à alteração na sua composição química pela ação do calor. Os componentes químicos da madeira (celulose, hemiceluloses e lignina) apresentam diferentes modificações quando expostos ao calor, dentre as quais podemos destacar a degradação das hemiceluloses, a modificação na estrutura da lignina devido à sua reticulação com os produtos oriundos da degradação térmica, as modificações da celulose (degradação da região amorfa e aumento da cristalinidade) (BHUIYAN; HIRAI, 2000), a volatilização dos extrativos originais e a formação de novos compostos, como anidrosugar e compostos fenólicos (ESTEVES et al., 2011). Essas modificações químicas promovem uma menor higroscopicidade a madeira modificada termicamente (BOURGOIS; GUYONNET, 1988). Segundo Poncsak et al. (2006), quando o calor é aplicado à madeira, as hemiceluloses, polímeros relativamente fáceis de se hidrolisarem, começam a se degradar e ocorre uma redução significativa de massa com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento; a proporção relativa de cristalinidade aumenta devido à cristalização da região quase cristalina da celulose; e ocorre a esterificação de grupos hidroxílicos (OH) e reações de reticulação. Como consequência dos fatores citados acima, os grupos OH<sup>-</sup> disponíveis para adsorção de umidade na madeira são reduzidos, diminuindo a higroscopicidade e o teor de umidade de equilíbrio de madeira, e aumentando a estabilidade dimensional. Entretanto, a intensidade das modificações químicas ocasionadas pelo tratamento térmico (ou modificação térmica) dependem das condições do processo e das características do material tratado.

Estudos anteriores mostraram que a modificação térmica proporciona à madeira de teca maior uniformidade da cor em peças contendo cerne e alburno, viabilizando o aproveitamento do alburno (LOPES et al., 2014) e maior estabilidade da cor após exposição à radiação ultravioleta (UV) potencializando seu uso para aplicações externas (GARCIA et al., 2014).

O estudo do comportamento das variações dimensionais da madeira é essencial para a sua utilização, pois o melhor aproveitamento do material depende das relações existentes entre massa específica, umidade e instabilidade dimensional (TSOUMIS, 1991). As movimentações dimensionais desiguais causadas pela anisotropia da madeira provocam defeitos como empenamentos, rachaduras e afrouxamento de grã (STAM, 1964), entretanto na madeira modificada termicamente, essa movimentação dimensional pode ser reduzida, aumentando a estabilidade dimensional (BATISTA et al., 2011). A estabilidade dimensional da madeira juvenil de teca é o foco de investigação desse estudo. A madeira juvenil apresenta características e propriedades diferentes da madeira adulta, cuja aplicação de tratamentos térmicos já foi amplamente estudada; porém o que se tem observado na literatura é que a madeira juvenil parece ser mais susceptível à ação do calor que a madeira adulta, o que torna interessante o estudo sobre o efeito da modificação térmica nas propriedades da madeira juvenil de teca. A madeira juvenil de teca tem sido muito utilizada em aplicações externas (decks de piscina e navio, móveis de jardim, etc.) (WEAVER, 1993) e estas aplicações requerem um material de alta estabilidade dimensional em diferentes condições climáticas, com cor atrativa e estável, e resistente à ação de patógenos e das intempéries (KOKUTSE et al., 2006).

Neste contexto, este estudo teve como objetivo avaliar o efeito da modificação térmica na variação do teor de umidade de equilíbrio e na contração da madeira juvenil de teca (cerne e alburno) em diferentes condições de umidade relativa do ar.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Higroscopicidade da madeira

A madeira é um material higroscópico que tende a atingir a umidade de equilíbrio após a troca de vapor de água que a circunda. Este equilíbrio resulta em um teor de umidade específico influenciado pela umidade relativa (UR) do ar ambiente, pela história de sorção, pela temperatura e pela pressão (BIZON, 1995).

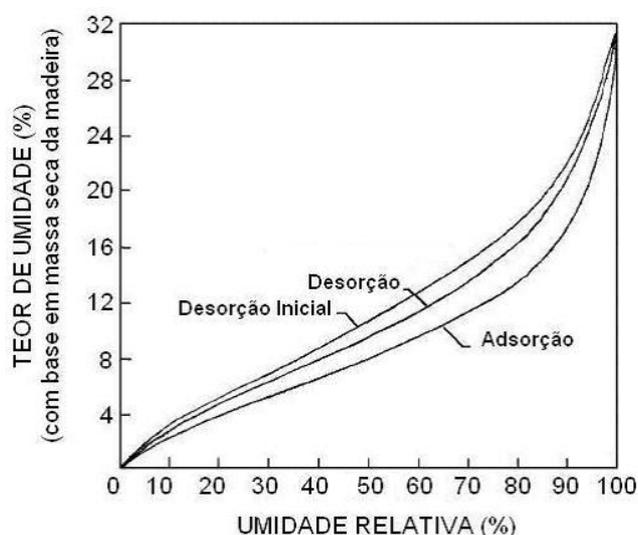
A umidade está presente na madeira na forma de água líquida ou vapor, sendo classificada basicamente em duas formas: água livre ou de capilaridade e água higroscópica ou de adesão. A primeira está presente não propriamente na forma livre, mas sujeita às forças capilares nos lumens celulares, nos espaços intercelulares e aberturas de pontuações; enquanto a água higroscópica se encontra adsorvida pelas paredes celulares por pontes de hidrogênio presentes nos polímeros da madeira (GALVÃO; JANKOWSKY, 1988; SIMPSON, 1991; HAYGREEN; BOWYER, 1996; FOREST PRODUCTS LABORATORY, 1999). Portanto, a água é mantida ligada às paredes celulares por ligações de hidrogênio aos grupos OH<sup>-</sup> principalmente nas cadeias de celulose e hemiceluloses, e em menor grau aos grupos OH<sup>-</sup> da lignina. A quantidade de sítios disponíveis para absorção e de moléculas de água que podem estar contidas em uma região de sorção são fatores que limitam a quantidade de água de ligação (SIAU, 1995).

Os polímeros de celulose são constituídos por duas regiões: a região cristalina, onde os grupos OH<sup>-</sup> da celulose estão interligados e, portanto, não há sítios livres para a adsorção de água; e a região amorfa, onde os grupos OH<sup>-</sup> não estão interligados e disponíveis para adsorver as moléculas de água (SKAAR, 1972, 1988).

Skaar (1972) e Siau (1995) definem o ponto de saturação das fibras (PSF) como a condição em que as paredes celulares da madeira estão saturadas de água, porém com os lumens vazios, e com teor de umidade variando entre 28% e 32%. A primeira água a ser removida durante o processo de secagem é a água líquida que está contida nas cavidades celulares já que ela apresenta ligações fracas (SKAAR, 1972; SIAU, 1995). Entretanto, estudos mais recentes, realizados por ressonância magnética nuclear (NMR – *Nuclear Magnetic Resonance*), mostram a presença de água livre nos lumens celulares abaixo do PSF, (PASSARINI et al., 2015; HÉRNANDEZ; CÁCERES, 2010; ALMEIDA et al., 2007), colocando em questão a definição do PSF mais aceita na literatura.

A perda de água higroscópica se inicia abaixo do PSF até o teor de umidade de equilíbrio da madeira (TUE), ponto em que a madeira não realiza mais trocas de umidade com as condições atmosféricas, e, portanto, a madeira se encontra em equilíbrio higroscópico com o meio (TSOUMIS, 1991; SIAU, 1995). A umidade de equilíbrio abaixo do PSF é resultante da umidade relativa e da temperatura do ar circundante. Apesar da umidade relativa do ar ser o principal fator na umidade de equilíbrio, outros fatores devem ser considerados tais como a temperatura do ar, esforços mecânicos, espécie, densidade e teor de extrativos (SIAU, 1995). A temperatura pode causar dois efeitos na higroscopicidade; um imediato e outro referente ao histórico de exposição da madeira (SKAAR, 1972). O efeito imediato é reversível, e está relacionado ao controle da umidade relativa do ar (SIAU, 1995); enquanto, o outro efeito está relacionado à exposição da madeira a elevadas temperaturas causando a redução permanente da higroscopicidade (SKAAR, 1972). A redução permanente da higroscopicidade deve-se especificamente à decomposição de parte das hemiceluloses, que são mais higroscópicas e se degradam mais rapidamente do que os outros constituintes da parede celular (STAMM, 1964).

A madeira em condição inicial saturada quando exposta a um ciclo de dessorção de umidades relativas do ar decrescentes sob temperatura constante origina uma curva chamada de dessorção inicial (Figura 1).



**Figura 1.** Curvas de adsorção e dessorção da madeira (SKAAR, 1972; HAYGREEN; BOWYER, 1996; FOREST PRODUCTS LABORATORY, 1999).

Sabe-se que a composição química (teores de holoceluloses, lignina e extrativos) também influencia na higroscopicidade da madeira. A celulose contribui com 47% da higroscopicidade da madeira enquanto as hemiceluloses e a lignina contribuem com 37% e 16%, respectivamente (SKAAR, 1972).

Como resultado das variações de temperatura e umidade relativa, a madeira pode perder ou ganhar umidade, e por consequência, contrair ou inchar. Durante a adsorção, as pontes de hidrogênio entre as moléculas de celulose são quebradas e substituídas por pontes de hidrogênio entre moléculas de celulose e de água, resultando no inchamento da madeira. Entretanto, na dessorção, as pontes de hidrogênio entre água e celulose são quebradas antes mesmo que toda a água livre seja evaporada, devido ao gradiente de umidade que se forma durante a secagem da peça da madeira (CHAUHAN; AGGARWAL, 2004).

Ao expor a madeira a umidades relativas crescentes, obtém-se uma curva de adsorção que se posiciona abaixo da curva de dessorção, apresentando menores valores de umidade de equilíbrio do que a curva de dessorção inicial, fenômeno conhecido como histerese (KOLLMANN, 1968; SKAAR, 1972; SIAU, 1995).

O rearranjo das moléculas dos polímeros da madeira durante a secagem inicial, seria a justificativa mais plausível para a histerese, em que os grupos OH seriam deslocados para uma distância menor entre si, estabelecendo pontes de hidrogênio e ficando indisponíveis para atrair e reter moléculas de água (GALVAO; JANKOWSKY, 1988). A histerese significa a obtenção de diferentes umidades de equilíbrio com o ambiente, para uma mesma condição de temperatura e umidade relativa do ar, de acordo com a exposição da madeira a ciclos de dessorção e adsorção.

Segundo Skaar (1972), Galvão e Jankowsky (1988) e Oliveira (2007), apesar da variação dos valores absolutos da higroscopicidade ser função dos teores de celulose, lignina, hemiceluloses e extrativos totais, a forma das curvas de sorção de água na madeira são semelhantes para todas as espécies.

Os extrativos contribuem para a redução da higroscopicidade da madeira, o que pode explicar a boa estabilidade dimensional de espécies com elevado teor de extrativos. A

aproximação das cadeias de celulose e de hemiceluloses na madeira são favorecidas quando a mesma perde água higroscópica e, portanto, ela se contrai, ao passo que o seu inchamento é caracterizado pela adsorção de água (HAYGREEN; BOWYER, 1996; OLIVEIRA; SILVA, 2008).

## 2.2 Anisotropia de contração e inchamento da madeira

A contração e o inchamento são diferentes nos três planos anatômicos da madeira, sendo nos planos tangencial entre 3,5% e 15%, radial entre 2,4% e 11% e longitudinal entre 0,1% e 1%, e, originam a instabilidade dimensional (KOLLMANN; CÔTÉ JUNIOR, 1968). Na direção longitudinal, a madeira se contrai pouco ( $< 1\%$ ), pois as variações nas microfibrilas nesta direção são pequenas com a remoção de água. Isso, se deve ao fato das microfibrilas da camada S2 da parede secundária formarem ângulos menores que  $30^\circ$  com o eixo longitudinal e, a maioria das células da madeira estarem orientadas paralelamente à grã (SKAAR, 1988; SIMPSON, 1991; HAYGREEN; BOWYER, 1996).

A movimentação dimensional da madeira ocorre quando a mesma perde ou ganha umidade, contraindo ou inchando, respectivamente, abaixo do PSF. Como mencionado acima, a madeira apresenta comportamento desigual nas suas diferentes direções estruturais, o que caracteriza a sua propriedade anisotrópica. Do ponto de vista do seu uso estrutural, a anisotropia da madeira é a propriedade que mais causa problemas, pois em condições normais de uso, é praticamente impossível controlar as trocas de umidade entre madeira e ambiente (STAMM, 1964; KOLLMANN; CÔTÉ JUNIOR, 1968).

As alterações dimensionais que ocorrem na madeira quando exposta às condições ambientais são uns dos efeitos mais prejudiciais, pois resultam em empenamentos, encanoamentos, rachaduras internas e superficiais (STAMM, 1964). Por isso, muitas pesquisas visam desenvolver ou melhorar técnicas e/ou tratamentos para aumentar a estabilidade dimensional da madeira, e para isso ela deve se tornar menos higroscópica.

As variações dimensionais são afetadas por vários fatores tais como densidade e composição química entre outros. Madeiras de densidades elevadas apresentam maiores alterações nas dimensões celulares durante as trocas de umidade com o meio, pois além da umidade, a densidade é um dos principais fatores que interferem na contração e no inchamento da madeira. Sendo assim, maiores densidades resultam em maiores movimentações dimensionais devido a maior proporção de parede celular com maior quantidade de sítios de sorção da água (TSOUMIS, 1991).

Quanto aos constituintes químicos da madeira, a lignina exerce um efeito restritivo à movimentação dimensional devido à sua menor higroscopicidade em relação aos demais constituintes primários da parede celular (SKAAR, 1972; TSOUMIS, 1991). Quanto aos extrativos, a remoção destes aumentam a contração e o inchamento. Verifica-se que teores elevados de extrativos contribuem para a redução da contração e do inchamento da madeira, sendo que a redução é proporcional ao espaço ocupado pelos extrativos na parede celular (TSOUMIS, 1991). As inter-relações da estrutura anatômica, composição química, teor de extrativos e densidade respondem por um efeito significativo na variação dimensional da madeira.

### 2.3 Efeito da modificação térmica na higroscopicidade e na anisotropia de contração/inchamento da madeira

Durante o tratamento de modificação térmica da madeira, na ausência ou a baixos níveis de oxigênio, ocorre a termodegradação de seus constituintes químicos com a redução da quantidade dos sítios primários de sorção (grupos OH<sup>-</sup>) da parede celular, principalmente pela degradação das hemiceluloses, polímeros mais higroscópicos da madeira. Assim, a modificação térmica promove a redução da capacidade da madeira de conter moléculas de água, reduzindo sua higroscopicidade (HILL, 2006).

Atualmente, existem vários processos industriais de modificação térmica, bastante conhecidos na literatura [Retification<sup>®</sup> e Perdure<sup>®</sup> (França e Canadá), Oil Heat Treatment-OHT<sup>®</sup> (Alemanha), Plato<sup>®</sup> Wood «Proving Lasting Advanced Timber Option» (Países Baixos), Thermowood<sup>®</sup> (Finlândia) ou Thermoholz<sup>®</sup> (Áustria)] (RAPP, 2001; MILITZ, 2002; OLTEAN et al., 2007), e inúmeras pesquisas com diferentes espécies de madeira. Isso porque a eficiência ou efeito do tratamento nas propriedades do material depende de inúmeras variáveis relacionadas ao processo (temperatura, tempo, meio circundante) e à matéria prima (espécie, densidade, teor de umidade inicial, dimensões do material, composição química, etc) assim como a interação entre processo e matéria prima. As principais diferenças entre estes processos são a utilização de oxigênio ou nitrogênio, a presença ou ausência de vapor, processo seco ou úmido e a utilização de óleos (MILITZ, 2002).

Dentre os constituintes da madeira, as hemiceluloses são mais degradáveis termicamente em razão da estrutura ramificada e do baixo peso molecular, que facilitam a sua decomposição quando comparada à celulose e lignina. A partir da degradação térmica das hemiceluloses formam-se furfural e outros polímeros provenientes da quebra de açúcares, que são menos higroscópicos do que as hemiceluloses que os formaram. A maior estabilidade dimensional da madeira modificada termicamente em relação à original deve-se à redução dos grupos OH<sup>-</sup>, pontos de adsorção para as moléculas de água (MILITZ; TJEERDSMA, 2001; MARTON et al., 2003; TJEERDSMA; MILITZ, 2005). Posteriormente, ainda sob condições de altas temperaturas, ocorre a ruptura de algumas ligações da lignina resultando em aumento da concentração de grupos fenólicos, que reagem com os grupos aldeídos (monômeros de furfural e de hidroximetilfurfural) formando um complexo polimérico modificado. Essas reações não são tão expressivas, porém promovem a reticulação entre a lignina e os polímeros resultantes da degradação térmica e, conseqüentemente, reduz a higroscopicidade das celulosas e melhora a estabilidade dimensional da madeira (BHUIYAN et al., 2000).

As folhosas são termodegradadas mais facilmente do que as coníferas, desde que expostas a mesma condição de temperatura. A explicação é dada pelo componente hemicelulósico de ambas: as folhosas são constituídas de xilanas, que correspondem a 15-30% (baseada na massa seca da madeira) e são facilmente hidrolizadas em meio ácido; as coníferas são constituídas quase que essencialmente por unidades de galactoses e glucomananas, que correspondem a 20% da massa seca de madeira e suas ligações são dificilmente quebradas por ácidos; as folhosas possuem maior quantidade de grupos acetila em suas hemiceluloses, do que as coníferas; e as coníferas possuem maiores teores de lignina e menores de hemiceluloses do que as folhosas (LEPAGE, 1986).

A higroscopicidade da madeira de *Fagus sylvatica* foi reduzida de 45% quando tratada pelo processo Plato<sup>®</sup> com hidrotermólise a 165°C e cura a 180°C (MILITZ e TJEERDSMA, 2001). Estudos com a madeira de *Eucalyptus grandis* submetida a diferentes temperaturas de modificação térmica mostraram um efeito significativo da temperatura nas condições de 12 e 17,5% de umidade de equilíbrio do ambiente (CALONEGO, 2009). Na

condição de 12% UR do ambiente, houve uma redução de até 21,1% na higroscopicidade da madeira de *Eucalyptus grandis* tratada a 180°C, enquanto as médias de umidade de equilíbrio foram de 9,0%, 8,4%, 7,8% e 7,1%, respectivamente para as madeiras original e modificadas a 140°C, 160°C e 180°C, respectivamente (CALONEGO, 2009). Na condição de 17,5% UR do ambiente, houve uma redução de até 20,7% na higroscopicidade da madeira tratada a 180°C, enquanto as médias de umidade de equilíbrio foram de 13,2%, 12,1%, 11,5% e 10,5% para as madeiras original e modificadas a 140°C, 160°C e 180°C, respectivamente (CALONEGO, 2009). Batista et al. (2011) estudaram o efeito do tempo e da temperatura na redução da higroscopicidade da madeira de *Eucalyptus grandis* submetida à condição de 12% UR e observaram redução de 9% e 59,4% no teor de umidade de equilíbrio da madeira tratada a 200°C e 230°C, respectivamente.

A redução na higroscopicidade pode ser considerada como uma das maiores contribuições do tratamento de modificação térmica, já que a madeira modificada termicamente apresenta um comportamento mais estável e, portanto, menor contração e inchamento (SYRJÄNEN, 2001).

A temperatura no processo de modificação térmica desencadeia a reação de despolimerização das hemiceluloses, a degradação da região amorfa da celulose e, conseqüentemente, o aumento da cristalinidade desse polímero com a diminuição dos grupos OH livres; concomitantemente, ocorrem as reações de condensação e reticulação da lignina com os subprodutos resultantes da degradação térmica, as quais são responsáveis pela redução da higroscopicidade e melhoria da estabilidade dimensional da madeira (WEILAND; GYONNET, 2003; ROUSSET et al., 2004; WIKBERG; MAUNU, 2004).

O efeito do tratamento nas propriedades físicas da madeira de *Carpinus betulus* foi observado após o tratamento a 190°C por 9 h, ocorreram reduções na densidade e de 37,15% e 40,58% nos inchamentos radial e tangencial, respectivamente (GHALEHNO e NAZERIAN, 2011) As menores variações de inchamento e contração podem ser explicadas pela perda significativa de hemiceluloses devido à sua degradação à elevada temperatura.

As madeiras de *Pinus sylvestris* e *Picea abies* tratadas pelo processo OHT<sup>®</sup> (4 h a 220°C) apresentaram uma redução do PSF inicial de 29% para 14% e uma melhoria de cerca de 40% na contração (RAPP e SAILER, 2001)

O inchamento volumétrico máximo da madeira de *Pinus pinaster* apresentou reduções de 13,22% para 9,90% e de 22,89% para 14,56% no inchamento de *Fagus sylvatica* tratadas pelo processo Retification<sup>®</sup> a 230°C e 260°C, respectivamente (WEILAND e GUYONNET, 2003). De acordo, Reppelin e Guyonnet (2005), a madeira de *Fagus sylvatica* tratada pelo processo Retification<sup>®</sup> a 220°C apresenta decréscimo de xiloses e de ácido glucurônico, e degradação das hemiceluloses, o que causa uma redução no PSF e no inchamento da madeira.

O comportamento dimensional do cerne e alburno da madeira de jatobá (*Hymenaeae courbaril* L.) entre a faixa de temperatura de 200°C e 900°C, observaram que a madeira de alburno apresenta reduções na ordem de 2,64%, 5,02% e 9,15%, enquanto para a madeira de cerne, cada incremento em 100°C provocou reduções de 2,55%, 4,24% e 8,36%, nas dimensões lineares longitudinal e transversal e no volume, respectivamente (SILVA e TRUGILHO, 2003).

No processo Perdure<sup>®</sup>, o tratamento causou reduções de 64% e 38,9% no inchamento volumétrico das madeiras de *Pinus banksiana* e *Populus tremuloides*, respectivamente, em relação a madeira original (PERDURE, 2011).

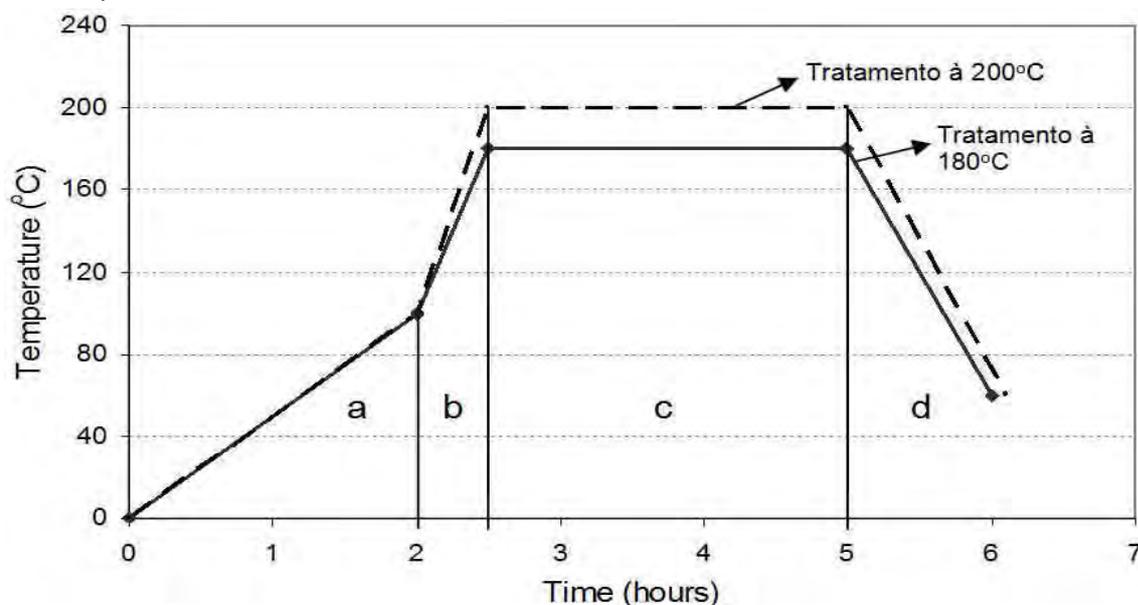
Na modificação térmica da madeira de *Eucalyptus grandis* tratada a 140°C, 160°C, 180°C, 200°C e 220°C e observou reduções significativas de 8,4%, 14,5%, 23,2%, 29,6% e 53,3% no inchamento volumétrico, respectivamente. (CALONEGO, 2009).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Material e modificação térmica

Seis árvores de teca (*Tectona grandis* L. f.) com 12 anos de idade foram coletadas de um plantio em Cáceres, Mato Grosso cujas coordenadas geográficas são latitude 16°04'14''S e longitude 57°40'44''W. Amostras de 150 x 75 x 20 mm<sup>3</sup> (comprimento x largura x espessura) foram preparadas e separadas em dois grupos de madeira: cerne e alborno. O material foi acondicionado em câmara climática à 20°C e 65% de umidade relativa do ar (UR) até atingir massa constante.

As madeiras foram modificadas termicamente em um forno mufla elétrico laboratorial, da marca Linn Elektro Therm, com dimensões de 600 x 600 x 700 mm<sup>3</sup> equipado com um sistema de controle de temperatura e tempo. A modificação térmica foi realizada em quatro etapas: (1) aquecimento do material até 100°C: período corresponde à 2 h; (2) aumento da temperatura de 100°C até a temperatura final de tratamento (180°C e 200°C): período correspondente à 30 min; (3) tempo de tratamento na temperatura final: 2 h e 30 min; e (4) resfriamento do material por aproximadamente 1 h (Figura 2). Após o tratamento, o material foi novamente acondicionado à 20°C e 65% UR até atingir massa constante.



**Figura 2.** Programa de temperatura vs. tempo de tratamento da modificação térmica aplicado à madeira juvenil de teca. a: aquecimento até 100°C. b: aumento da temperatura de 100°C até a temperatura final (180°C e 200°C). c: modificação térmica. d: resfriamento.

#### 3.2 Caracterização química

A caracterização química das madeiras de cerne e alborno modificadas e não modificadas termicamente foi realizada de acordo com a ASTM D1105 e a ASTM D1106 em que foram determinados os teores de extrativos, lignina de Klason, holoceluloses e  $\alpha$ -celulose. Os teores de extrativos foram obtidos após a extração utilizando três solventes orgânicos em ordem crescente de polaridade: ciclohexano, acetato de etila e metanol em um extrator de tipo Soxhlet por um período de 24 h ininterruptas para cada solvente.

O pH das madeiras não modificadas e modificadas termicamente foi determinado de acordo a metodologia de Lelis (1995) em que o material foi fragmentado em palitos de madeira, moído em um moinho de facas SL31 SOLAB e seco em estufa à  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 24 h. A partir do material seco, 5 g de madeira foram pesadas e imersas em água destilada por 24 h. O material foi filtrado, obtendo-se uma solução na qual determinou-se o pH. Foram realizadas 3 repetições para cada tratamento.

### **3.3 Ensaio de sorção pelo método de solução salina saturada**

#### **3.3.1 Preparo das amostras**

Foram confeccionadas amostras de cerne e alburno não modificadas e modificadas termicamente a  $180^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ , perfeitamente orientadas nas três direções estruturais, com dimensões nominais de  $20 \times 15 \times 13 \text{ mm}^3$  (comprimento x largura x espessura), livre de nós ou defeitos ocasionados pela usinagem. As amostras foram pesadas e suas dimensões iniciais mensuradas nas direções longitudinal, radial e tangencial.

Antes do ensaio de dessorção, as amostras foram levadas até a saturação completa, a qual foi realizada em três etapas. A umidificação ocorreu em etapas a fim de reduzir a formação de tensões internas provocadas pela rápida adsorção (NADERI; HERNÁNDEZ, 1997; ALMEIDA; HERNÁNDEZ, 2007). A primeira etapa consistiu em colocar as amostras na câmara de adsorção de cloreto de potássio (KCl) a  $21^\circ\text{C}$  e 86% UR, sendo a variação de massa acompanhada a cada dois dias até atingir massa constante. Na segunda etapa, as amostras foram separadas em grupos e colocadas em dessecadores sob água ionizada e tiveram suas massas avaliadas diariamente até atingir massa constante. Na última etapa, as amostras foram novamente separadas em grupos e imersos em água ionizada dentro de dessecadores durante 7 dias para a saturação completa. A massa e as dimensões das amostras saturadas foram então determinadas.

As amostras foram separadas em 5 grupos pareados e colocados em dessecadores de soluções salinas saturadas de cloreto de potássio (KCl), cloreto de sódio (NaCl), brometo de sódio (NaBr) e cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ) e de pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), as quais produzem URs de 86%, 76%, 58%, 33% e 0%, respectivamente. Para cada condição salina foram utilizados dois dessecadores visando uma melhor distribuição das amostras, cada um contendo 42 amostras sendo 7 repetições para cada tratamento [tipo de madeira (cerne e alburno) x temperatura (ambiente,  $180^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ )].

#### **3.3.2 Montagem do experimento**

O experimento foi conduzido em sala climatizada a  $20^\circ\text{C}$ . A dessorção foi realizada em duas bacias (cubas em chapa de aço com aberturas circulares na parte superior) contendo água a temperatura de  $21^\circ\text{C}$  cada uma contendo 10 células de sorção (dessecadores) (Figura 3). Painéis de poliestireno expandido de 25 mm de espessura foram utilizados para cobrir a tampa dos dessecadores e as bacias de sorção, as quais foram colocadas dentro de um gabinete de madeira. Um sistema de controle de temperatura composto por dois termômetros de contato e dois agitadores foram instalados nas extremidades das bacias de sorção. Os agitadores produzem um ligeiro aquecimento da água mantendo assim a temperatura ( $\pm 0,01^\circ\text{C}$ ) e a UR constantes por longos períodos nas células de sorção.

A célula de sorção é composta por um prato de pirex na parte inferior do dessecador, geralmente utilizado como um excicador de vácuo. Cada célula contém uma solução salina saturada, a fim de fornecer uma UR em particular. Assim, quando um soluto é adicionado à água, a UR acima da solução é reduzida como uma função da fração molar do soluto segundo

a Lei de Raoult (SIAU, 1995) em que a UR regulada pela solução salina permanece constante desde que a temperatura também mantenha-se constante.

As amostras foram colocadas em suportes de plástico com uma base perfurada para promover a troca de umidade, os quais permaneceram suspensos sob uma balança para monitoramento da variação de massa do conjunto de amostras para estabelecer o equilíbrio de hidratação, ou seja, quando não há alteração de umidade após duas medições consecutivas. Após o ensaio, as dimensões das amostras foram mensuradas para determinar a contração da madeira.



**Figura 3.** Aspecto geral do dispositivo utilizado para o ensaio de sorção, composto por 10 células de sorção (dessecadores) (Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables – CRMR, Université laval, Canadá).

### 3.3.3 Teor de umidade de equilíbrio e razão de sorção

O teor de umidade de equilíbrio (TUE) das madeiras não modificadas e modificadas termicamente foi determinado pela massa das amostras na condição de equilíbrio e a massa seca em estufa expressa em porcentagem de massa seca.

A razão de sorção ( $S$ ), proposta por Noack et al. (1973), é um parâmetro de higroscopicidade que caracteriza a sensibilidade da variação do TUE ( $\Delta TUE$ ) com relação à variação da UR ( $\Delta UR$ ) (Equação 1). Esse parâmetro assume que há uma relação linear entre o TUE e a UR. Portanto, os valores de razão  $S$  foram calculados para a condição de dessorção encontrada na faixa de linearidade entre TUE e UR.

$$S = \Delta TUE / \Delta UR \quad (1)$$

### 3.3.4 Contração da madeira e coeficiente $h$

As contrações lineares nas direções tangencial ( $\beta_t$ ), radial ( $\beta_r$ ) e longitudinal ( $\beta_l$ ) e volumétrica ( $\beta_v = \beta_t + \beta_r + \beta_l$ ) das madeiras não modificadas e modificadas termicamente foram determinadas.

O coeficiente  $h$  é um índice geral de estabilidade dimensional proposto por Noack et al. (1973) para determinar o inchamento/contração da madeira para a variação de cada 1% de UR. O coeficiente  $h$  foi calculado para a faixa de linearidade encontrada entre a variação de contração volumétrica ( $\Delta \beta_v$ ) e a variação da UR ( $\Delta UR$ ) (Equação 2).

$$h = \Delta \beta_v / \Delta UR \quad (2)$$

### 3.4 Análises Estatísticas

A análise estatística dos teores de extrativos, lignina de Klason, hemicelulose e  $\alpha$ -celulose e do pH da madeira foi realizada no programa STATISTIC 10.0 para verificar o efeito do tipo de madeira (2 níveis: cerne e alburno) e da temperatura (3 níveis: ambiente ou controle, 180°C e 200°C). As variáveis dependentes apresentaram distribuição normal e homogeneidade das variâncias e, portanto, os dados foram submetidos à análise de variância (Anova) em que se utilizou o teste de Tukey a 95% de probabilidade.

O TUE e as variáveis de contração ( $\beta_t$ ,  $\beta_r$ ,  $\beta_l$  e  $\beta_v$ ) não atenderam os pressupostos da Anova, portanto, foi utilizado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis para verificar o efeito da temperatura em cada condição de sorção de umidade (0%, 33%, 58%, 76% e 86% UR), entretanto, a análise foi feita para cada grupo de madeira (cerne x alburno) separadamente. O teste não paramétrico de Mann-Whitney U foi utilizado para comparar o tipo de madeira em cada condição de temperatura e sorção.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Composição química da madeira de teca modificada termicamente

As análises estatísticas indicaram uma interação significativa entre madeira e temperatura para o teor de extrativos (Tabela 1). A madeira de cerne não modificada apresentou um maior teor de extrativos que o alburno não modificado (Tabela 2). A modificação térmica afetou significativamente os teores de extrativos, os quais aumentaram gradativamente com o aumento da temperatura (Tabela 2). Nas madeiras de cerne e alburno tratadas a 200°C ocorreu um aumento de 120% e 97% no teor de extrativos totais, respectivamente. Resultados similares foram encontrados por Bellon (2013) e Lengowski (2011) em que a madeira de teca tratada termicamente à 160°C pelo processo industrial VAP HolzSysteme® apresentou um aumento entre 135% e 158% no teor de extrativos totais quando comparada a madeira não tratada; entretanto, o material não foi separado entre cerne e alburno. O maior teor de extrativos na madeira tratada não se refere aos extrativos naturais, mas aos subprodutos formados durante a modificação térmica, resultantes principalmente da degradação das hemiceluloses. Dependendo da temperatura de tratamento, pode ocorrer a volatilização dos extrativos naturais e dos subprodutos gerados no processo causando uma redução no teor de extrativos ou a polimerização desses subprodutos com outros polímeros da parede celular, fixando-se na madeira (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003; KAMDEM et al., 2002). Assim, os teores de extrativos da madeira modificada termicamente podem variar, aumentando ou diminuindo em relação aos extrativos naturais, dependendo da temperatura e das reações químicas. Segundo a Finnish Thermowood Association (2003), temperaturas entre 120°C e 180°C produzem um aumento no teor de extrativos da madeira enquanto a 230°C há uma redução dos mesmos. Nossos resultados mostraram um aumento gradual no teor de extrativos com o aumento da temperatura (Tabela 2).

**Tabela 1.** Análise de variância (valor F) do teor de extrativos da madeira de teca modificada termicamente.

Fonte de variação	Teor de extrativos (%)			Teor de extrativos totais (%)
	Cicloexano	Acetato de etila	Metanol	
Madeira	412,1*	426,0*	2260*	1952,0*
Temperatura	572,8*	508,5*	324*	919,0*
Madeira*Temperatura	103,9*	120,5*	94*	153,0*

\*Significativo a 95% de probabilidade.

**Tabela 2.** Médias, erro padrão dos teores de extrativos da madeira de teca modificada termicamente.

Madeira	Temperatura (°C)	Teor de extrativos (%)			Teor total de extrativos (%)
		Cicloexano	Acetato de etila	Metanol	
Cerne	Controle	1,60 (0,12) c	2,63 (0,05) e	2,63 (0,05) c	6,86 (0,21) c
	180	2,15 (0,08) ab	4,58 (0,05) b	3,73 (0,08) b	10,46(0,25) b
	200	4,52 (0,05) d	5,13 (0,08) a	5,56 (0,10) a	15,21(0,40) a
Alburno	Controle	0,51 (0,06) d	2,70 (0,05) e	0,61 (0,08) f	3,82 (0,16) d
	180	1,93 (0,03) b	3,23 (0,08) d	1,12 (0,08) e	6,28 (0,01) c
	200	2,41 (0,05) a	3,71 (0,08) c	1,50 (0,05) d	7,62 (0,03) c

Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si na mesma coluna.

A modificação térmica a 200°C causou um aumento relativo no teor de lignina de Klason da madeira de cerne, entretanto, o mesmo não ocorreu no alburno (Tabela 4, Figura 4). O aumento no teor relativo de lignina após a modificação térmica também foi observado por Poubel et al. (2013), de Moura et al. (2012) e Batista et al. (2016) em madeiras de *Pinus caribaeae* e *Eucalyptus grandis*. Bellon (2013) e Lengowski (2011) também observaram um aumento relativo de 6,9% a 20,9% no teor de lignina da madeira de teca tratada a 160°C. Este aumento no teor de lignina é aparente (não real) pois não há formação desse polímero durante o tratamento, e sim uma condensação em sua estrutura pela degradação de outros componentes químicos da madeira, principalmente das hemiceluloses. Li et al. (2015) analisaram a modificação química da madeira de teca modificada termicamente pela espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) em modo de transmitância (pastilha de KBr) e observaram um aumento da intensidade da banda a 1328 cm<sup>-1</sup> atribuído à vibração de C<sub>1</sub>-H em celulose e vibração de C<sub>1</sub>-O siringil derivada de estruturas condensadas da lignina, evidenciando reações de condensação na estrutura da lignina. A partir de 180°C, as hemiceluloses se encontram em estágio avançado de degradação em relação a degradação da lignina, o que resulta em uma maior proporção de lignina em relação aos outros constituintes da parede celular (SUNDQVIST, 2004).

**Tabela 3.** Análise de variância (valor F) dos teores de extrativos da madeira de teca modificada termicamente.

Fonte de Variação	Teor de lignina de Klason (%)	Teor de holoceluloses (%)	Teor de α-celulose (%)	pH da madeira
Madeira	3,77 <sup>ns</sup>	700,7*	442,5*	72,28*
Temperatura	12,62*	619,2*	11,2*	9,72*
Madeira*Temperatura	3,95 <sup>ns</sup>	91,8*	4,3*	4,09*

\*Significativo a 95% de probabilidade. <sup>ns</sup> Não significativo.

**Tabela 4.** Médias, desvio padrão e valor F dos componentes químicos da madeira de teca modificada termicamente.

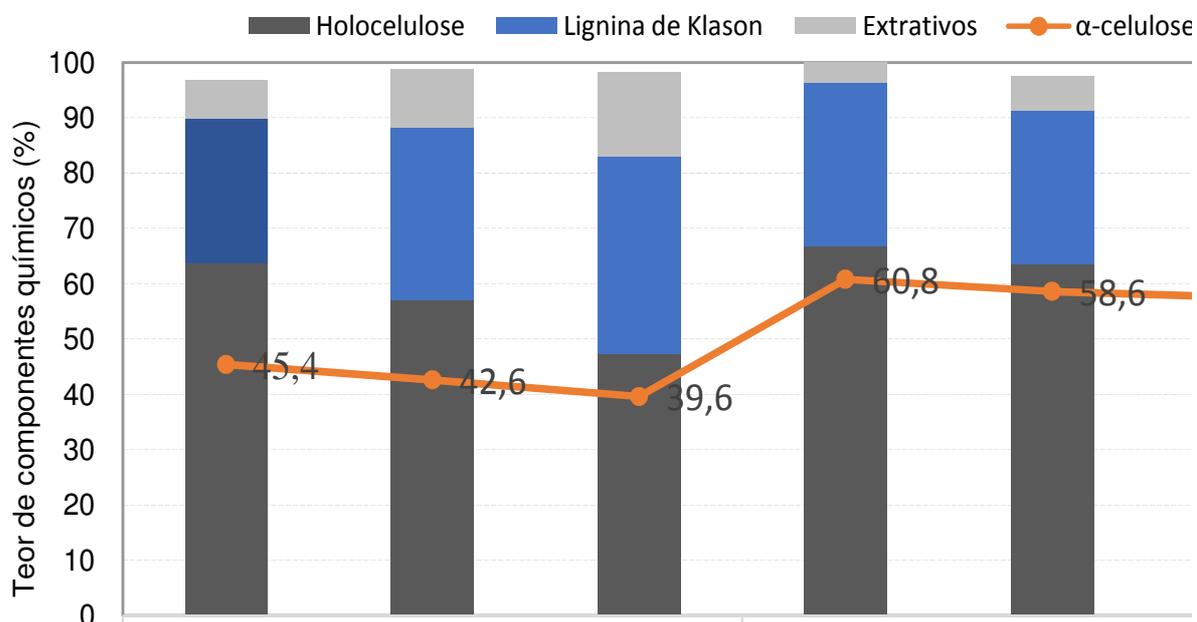
Madeira	Temperatura (°C)	Teor de lignina de Klason (%)	Teor de holoceluloses (%)	Teor de α-celulose (%)	pH da madeira
Cerne	Controle	30,3 (0,6) b	63,6 (0,4) b	45,4 (0,2) c	5,55(0,03) d
	180	31,3 (1,5) ab	57,0 (0,2) d	42,6 (1,4) c	4,86(0,02) e
	200	35,7 (3,1) a	47,3 (0,8) e	39,6 (1,4) d	4,72(0,09) f
Alburno	Controle	29,7 (3,2) a	66,5 (0,6) a	60,8 (1,6) a	6,53(0,01) a
	180	27,7 (1,5) a	63,6 (0,7) b	58,6 (0,8) ab	5,72(0,03) c
	200	31,3 (1,5) a	59,4 (0,1) c	57,5 (0,5) b	5,92(0,02) b

Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si.

Os maiores teores de holoceluloses e α-celulose foram encontrados no alburno não modificado (Tabela 4). Quanto maior o teor de holoceluloses, maior a higroscopicidade da madeira, uma vez que a celulose e as hemiceluloses são as maiores responsáveis por essa propriedade (SKAAR, 1972), onde a lignina representa um papel secundário.

As análises estatísticas indicaram uma interação significativa entre madeira e temperatura para o teor de holoceluloses (Tabela 3). A modificação térmica causou uma redução gradual no teor de holoceluloses com o aumento da temperatura tanto do cerne quanto do alburno (Tabela 4). O cerne apresentou redução de 25,6% no teor de holoceluloses quando tratado a 200°C enquanto o alburno apresentou uma redução de 10,7% na mesma condição. Não houve diferenças significativas entre os teores de α-celulose das madeiras não

modificadas e modificadas a 180°C, portanto, a redução no teor de holoceluloses nas madeiras de cerne e alburno tratadas a 180°C ocorreram provavelmente pela degradação das hemiceluloses.



**Figura 4.** Teor de componentes químicos das madeiras de cerne e de alburno não modificadas e modificadas termicamente.

As análises estatísticas indicaram uma interação significativa entre madeira e temperatura para o teor de α-celulose (Tabela 3). A temperatura de 200°C foi suficientemente elevada para causar uma redução no teor de α-celulose nas madeiras de cerne e alburno. De acordo com Figueroa e Moraes (2009), a degradação térmica da celulose ocorre progressivamente entre 200°C e 280°C, devido a sua despolimerização e desidratação. Entre os constituintes químicos da parede celular, as hemiceluloses são consumidas primeiramente pois são compostos facilmente degradados a baixas temperaturas (140°C) enquanto a celulose é mais resistente à degradação térmica (SUNDQVIST, 2004). Bellon (2013) também observou uma redução no teor de holoceluloses da madeira de teca em função do aumento da temperatura, a qual foi da ordem de 24%. Lengowski (2011) também encontrou reduções significativas nos teores de holoceluloses das madeiras de *Eucalyptus grandis*, *Pinus taeda* e *Tectona grandis* modificadas termicamente pelo processo VAP HolzSysteme® a 160°C, com valores da ordem 18,6%, 4,6% e 24,8%, respectivamente.

A madeira de cerne apresentou maior sensibilidade à modificação térmica que a madeira de alburno, pois o teor total de extrativos aumentou 51% e 120% no cerne e 63% e 97% no alburno tratadas a 180°C e 200°C, respectivamente; o teor de lignina aumentou 19% e 35% no cerne tratado a 180°C e 200°C, respectivamente e somente 5% no alburno após os respectivos tratamentos (apesar de não significativo); o teor de holoceluloses reduziu em 10% e 25% no cerne e em 5% e 10% no alburno para as temperaturas de 180°C e 200°C, respectivamente; e o teor de α-celulose reduziu em 6% e 14,68% no cerne e em 4% e 5% no alburno tratados a 180°C e 200°C, respectivamente quando comparado à madeira não tratada. Na madeira de cerne tratada a 200°C, a redução no teor de α-celulose foi mais importante que no alburno tratado na mesma temperatura.

As análises estatísticas indicaram uma interação significativa entre madeira e temperatura para o pH da madeira (Tabela 3). A madeira de cerne não modificada (pH =

5,55) é mais ácida que a madeira de alburno não modificada (pH = 6,53). (Tabela 4). As madeiras não tratadas geralmente apresentam um pH próximo a 5,0-5,5 (BOONSTRA et al., 2007). A modificação térmica afetou significativamente o pH das madeiras de cerne e alburno aumentando a acidez. A acidez do cerne e alburno após o tratamento a 180°C aumentou de 12,4% quando comparadas aos respectivos pHs das madeiras não modificadas. No tratamento a 200°C, a acidez aumentou 15% no cerne e 9,3% no alburno. Bellon (2013) determinou o pH da madeira de teca tratada à 160°C e observou um aumento na acidez da madeira de 14,8% a 19,7% com o aumento do tempo de tratamento de 2 para 4 h.

A degradação mais expressiva dos constituintes químicos na madeira de cerne pode ser explicada pelo fato dela tornar-se mais ácida após o tratamento térmico. A maior acidez da madeira tratada termicamente é causada pela degradação das hemiceluloses devido a formação de ácidos acético e fórmico, os quais agem como catalisadores no processo de despolimerização das microfibrilas de celulose, quebrando-as em cadeias menores (BOONSTRA et al., 2007); e pela degradação da lignina formando grupos fenólicos (SILVA, 2012).

## 4.2 Teor de umidade de equilíbrio da madeira de teca modificada termicamente

As estimativas dos teores de umidade de equilíbrio (TUE) variaram significativamente entre os tratamentos a partir da condição de sorção de umidade a 33% (Tabela 5). A temperatura desempenhou um papel importante na redução do TUE (Tabela 5). Na madeira de cerne tratada a 180°C ocorreu uma redução de 22,8%, 20,4%, 19,2 e 18% no TUE para as respectivas condições de 33%, 58%, 76% e 86% UR; porém significativa apenas na condição a 33% de UR; enquanto no alburno tratado a 180°C ocorreu uma redução de 7,1%, 10,1%, 10,2% e 10,8% no TUE nas respectivas condições de 33%, 58%, 76% e 86% UR, porém significativa apenas na condição a 86% (Tabela 6). Entretanto, a variação mais importante do TUE ocorreu nas madeiras tratadas a 200°C; o cerne apresentou reduções significativas de 33%, 31,6%, 32,5% e 31,7% enquanto o alburno apresentou reduções de 29,3%; 23,9%; 22,5% e 20,3% para as respectivas condições 33%, 58%, 76% e 86% UR (Tabela 6).

Na madeira de cerne, a modificação térmica a 180°C foi mais efetiva na condição de sorção de 33% UR; já o tratamento a 200°C foi mais efetivo nas condições de sorção a 33%, sendo que, entre as faixas de 58% e 86%, o efeito da temperatura mostrou-se decrescente. Na madeira de alburno, o tratamento a 180°C apresentou um efeito praticamente constante nas condições de sorção de umidade; já o tratamento a 200°C foi mais efetivo na condição de sorção a 33%, sendo que, entre as faixas de 58% a 86% o efeito da temperatura mostrou-se decrescente (Tabela 6).

As madeiras de cerne e alburno modificadas a 200°C também apresentaram os menores teores de holoceluloses, de  $\alpha$ -celulose (Tabela 4) e os maiores teores de extrativos totais (subprodutos formados durante a degradação térmica) (Tabela 2). Essas modificações químicas podem explicar os menores TUE das madeiras de cerne e alburno modificadas termicamente a 200°C quando comparadas aos seus respectivos controles.

Bellon (2013) observou que a higroscopicidade da madeira de teca reduziu após a modificação térmica com uma redução de 7,37% e 14,85% no teor de umidade das madeiras tratadas a 140°C e 160°C quando comparadas a madeira não tratada. Lengowski (2011) observou uma redução de 42,39% na higroscopicidade da madeira de teca tratada a 160°C.

As análises estatísticas indicaram diferenças significativas entre o TUE das madeiras de cerne e alburno dependendo da condição de sorção (Tabela 7). Geralmente, o alburno apresentou maior TUE que o cerne (Tabela 6 e Figura 5) isso deve-se ao fato do mesmo ter apresentado os maiores teores de holoceluloses e  $\alpha$ -celulose (Tabela 4), pois quanto maior o teor de holoceluloses, maior a higroscopicidade da madeira, uma vez que a celulose e as

hemiceluloses são as maiores responsáveis por essa propriedade. Já o maior teor de extrativos (Tabela 2) e a composição química dos mesmos (presença de óleos e ceras) encontrados na madeira de cerne não modificada (Capítulo II da tese) conferem uma menor higroscopicidade à essa madeira.

**Tabela 5.** Teste de Kruskal-Wallis (valor H) para avaliar o efeito da modificação térmica no teor de umidade de equilíbrio e na contração da madeira de teca para diferentes condições de sorção a 21°C.

Variável	Umidade relativa do ar - UR									
	0%		33%		58%		76%		86%	
	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno
TUE	2,06 <sup>ns</sup>	0,33 <sup>ns</sup>	16,45*	17,13*	17,81*	16,80*	16,79*	17,72*	14,18*	15,60*
Bt	14,18*	9,32*	5,79 <sup>ns</sup>	11,68*	7,94*	10,72*	7,33*	14,86*	5,64 <sup>ns</sup>	11,63*
Br	13,17*	15,73*	4,67 <sup>ns</sup>	16,84*	1,6 <sup>ns</sup>	9,81*	2,69 <sup>ns</sup>	4,78 <sup>ns</sup>	6,18 <sup>ns</sup>	13,63*
Bl	3,91 <sup>ns</sup>	7,16*	1,34 <sup>ns</sup>	0,45 <sup>ns</sup>	6,45*	1,06 <sup>ns</sup>	3,44 <sup>ns</sup>	3,90 <sup>ns</sup>	1,59 <sup>ns</sup>	0,76 <sup>ns</sup>
Bv	11,92*	16,14*	5,84 <sup>ns</sup>	10,81*	5,52 <sup>ns</sup>	9,16*	2,34 <sup>ns</sup>	12,96*	3,08 <sup>ns</sup>	11,16*

TUE = teor de umidade de equilíbrio.  $\beta_t$ ,  $\beta_r$ ,  $\beta_l$  e  $\beta_v$  = contrações tangencial, radial, longitudinal e volumétrica, respectivamente. \* Significativo a 95% de probabilidade. <sup>ns</sup> Não significativo.

**Tabela 6.** Médias do teor umidade de equilíbrio da madeira de teca não modificada e modificada termicamente para diferentes condições de sorção a 21°C.

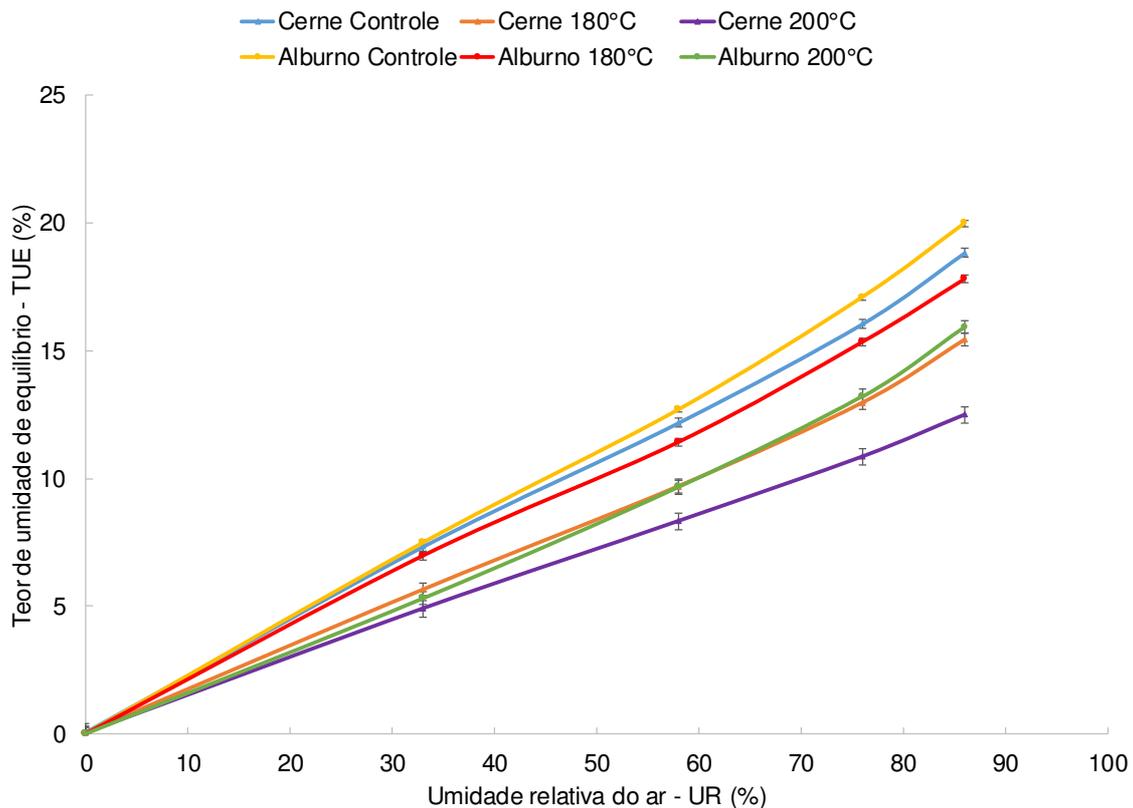
Temperatura (°C)	Teor de umidade de equilíbrio (%)									
	0% UR		33% UR		58% UR		76% UR		86% UR	
	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno
Controle	0,09Aa (0,03)	0,04Ba (0,04)	7,33Ba (0,09)	7,51Aa (0,15)	12,18Ba (0,15)	12,70Aa (0,11)	16,06Ba (0,23)	17,08Aa (0,06)	18,82Ba (0,39)	19,97Aa (0,14)
180	0,07Aa (0,03)	0,01Aa (0,04)	5,66Bb (0,19)	6,97Aa (0,06)	9,70Bab (0,27)	11,41Aab (0,10)	12,98Bab (0,33)	15,33Aab (0,13)	15,43Bab (0,48)	17,80Ab (0,46)
200	0,07Aa (0,08)	0,02Aa (0,4)	4,91Ab (0,26)	5,31Ab (0,36)	8,33Bb (0,29)	9,66Ab (0,34)	10,85Bb (0,44)	13,22Ab (0,18)	12,58Bb (0,59)	15,92Ab (0,33)

Valores entre parêntesis = erro padrão. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si. Letras minúsculas = comparação entre temperaturas de um mesmo tipo de madeira (entre linhas). Letras maiúsculas = comparação entre os tipos de madeira para uma mesma temperatura (entre colunas).

**Tabela 7.** Teste de Man-Whitney U (valor Z) para avaliar o efeito do tipo de madeira (cerne x alburno) no teor de umidade de equilíbrio e na contração da madeira de teca não modificada e modificada termicamente para diferentes condições de sorção a 21°C.

Variável	Temperatura (°C)	Umidade relativa do ar - UR				
		0%	33%	58%	76%	86%
TUE	Controle	2,43*	-1,99*	-2,32*	-3,13*	-2,32*
	180	1,17 <sup>ns</sup>	-3,24*	-3,24*	-3,24*	-2,54*
	200	0,57 <sup>ns</sup>	-0,83 <sup>ns</sup>	-2,19*	-3,00*	-2,61*
Bt	Controle	-1,96*	-2,19*	-2,20*	-3,98*	-2,84*
	180	-3,09*	-3,25*	-2,64 <sup>ns</sup>	-3,09*	-2,42*
	200	-2,74*	-1,03 <sup>ns</sup>	-2,61*	-2,73*	-2,64*
Br	Controle	-1,96*	-1,38 <sup>ns</sup>	-2,20*	-1,54 <sup>ns</sup>	-2,84*
	180	-3,09*	-2,27*	-2,64 <sup>ns</sup>	-2,58*	-3,00*
	200	-2,22*	-2,42*	-1,59 <sup>ns</sup>	-1,80 <sup>ns</sup>	-2,32*
Bl	Controle	0,57 <sup>ns</sup>	1,15 <sup>ns</sup>	0,96 <sup>ns</sup>	-0,57 <sup>ns</sup>	1,15 <sup>ns</sup>
	180	0,00 <sup>ns</sup>	0,19 <sup>ns</sup>	1,28 <sup>ns</sup>	-1,12 <sup>ns</sup>	1,09 <sup>ns</sup>
	200	0,57 <sup>ns</sup>	0,92 <sup>ns</sup>	-1,42 <sup>ns</sup>	0,96 <sup>ns</sup>	0,42 <sup>ns</sup>
Bv	Controle	-2,36*	-1,85 <sup>ns</sup>	-2,88*	-2,96*	-0,97 <sup>ns</sup>
	180	-3,09*	-3,00*	-2,88*	-2,88*	-2,61*
	200	-2,57*	-1,03 <sup>ns</sup>	-2,57*	-1,77 <sup>ns</sup>	-1,54 <sup>ns</sup>

TUE = teor de umidade de equilíbrio.  $\beta_t$ ,  $\beta_r$ ,  $\beta_l$  e  $\beta_v$  = contrações tangencial, radial, longitudinal e volumétrica, respectivamente. \* Significativo a 95% de probabilidade. <sup>ns</sup> Não significativo.



**Figura 5.** Teor de umidade de equilíbrio da madeira juvenil de teca em função da umidade relativa do ar.

### 4.3 Contração da madeira de teca modificada termicamente

De forma geral, a madeira de alburno apresentou contrações lineares e volumétrica significativamente maiores que a madeira de cerne em quase todas condições de sorção de umidade (Tabelas 7 e 8).

**Tabela 8.** Médias de contração da madeira de teca não modificada e modificada termicamente para diferentes condições de sorção a 21°C.

Contração tangencial – $\beta_t$ (%)										
Temperatura (°C)	0% UR		33% UR		58% UR		76% UR		86% UR	
	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno
Controle	4,57Ba (0,81)	5,17Aa (1,02)	2,94Ba (0,66)	3,82Aa (0,60)	1,75Ba (0,41)	2,53Aa (0,28)	0,93Ba (0,19)	1,77Aa (0,19)	0,53Ba (0,18)	1,14Aa (0,50)
180	2,92Bab (0,62)	5,22Aab (0,38)	2,17Ba (0,51)	3,77Aa (3,89)	1,33Aab (0,33)	2,51Aa (0,18)	0,80Bab (0,22)	1,50Aab (0,15)	0,46Ba (0,19)	0,80Aab (0,10)
200	2,69Bb (0,86)	3,84Ab (0,91)	2,14Aa (0,80)	2,55Ab (0,63)	1,19Bb (0,24)	1,62Ab (0,82)	0,61Bb (0,29)	1,17Ab (0,10)	0,32Ba (0,23)	0,65Ab (0,10)
Contração radial – $\beta_r$ (%)										
Temperatura (°C)	0% UR		33% UR		58% UR		76% UR		86% UR	
	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno
Controle	2,64Ba (0,56)	3,22Aa (0,26)	1,54Aa (0,33)	2,83Aa (0,22)	0,82Ba (0,20)	1,13Aa (0,24)	0,52Aa (0,15)	0,77Aa (0,10)	0,35Ba (0,17)	0,40Aa (0,12)
180	1,54Bb (0,27)	2,74Aab (0,33)	1,20Ba (0,21)	1,79Ab (0,39)	0,70Aa (0,10)	1,11Aab (0,10)	0,47Ba (0,06)	0,63Aa (0,18)	0,28Ba (0,03)	0,36Aab (0,06)
200	1,83Bb (0,55)	2,11Ab (0,44)	1,16Ba (0,41)	1,49Ab (0,30)	0,72Aa (0,24)	0,89Ac (0,06)	0,47Aa (0,14)	0,61Aa (0,09)	0,25Ba (0,11)	0,29Ab (0,04)
Contração longitudinal – $\beta_l$ (%)										
Temperatura (°C)	0% UR		33% UR		58% UR		76% UR		86% UR	
	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno
Controle	0,58Aa (0,11)	0,50Aa (0,04)	0,31Aa (0,06)	0,23Aa (0,03)	0,23Aa (0,05)	0,15Aa (0,07)	0,11Aa (0,03)	0,12Aa (0,02)	0,15Aa (0,02)	0,10Aa (0,05)
180	0,42Aa (0,03)	0,43Aab (0,06)	0,27Aa (0,05)	0,24Aa (0,04)	0,18Aab (0,05)	0,11Aa (0,05)	0,05Aa (0,01)	0,08Aa (0,02)	0,18Aa (0,05)	0,09Aa (0,02)
200	0,34Aa (0,04)	0,31Ab (0,03)	0,23Aa (0,04)	0,19Aa (0,04)	0,07Ab (0,02)	0,12Aa (0,02)	0,13Aa (0,04)	0,09Aa (0,01)	0,10Aa (0,04)	0,07Aa (0,02)
Contração volumétrica – $\beta_v$ (%)										
Temperatura (°C)	0% UR		33% UR		58% UR		76% UR		86% UR	
	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno
Controle	7,68Ba (0,41)	9,04Aa (0,34)	4,75Aa (0,37)	5,83Aa (0,24)	2,56Ba (0,14)	3,68Aa (0,17)	1,56Ba (0,11)	2,24Aa (0,08)	1,07Aa (0,21)	1,33Aa (0,11)
180	4,85Bb (0,33)	8,25Aa (0,21)	3,62Ba (0,27)	5,62Aa (0,28)	2,17Ba (0,13)	3,72Aa (0,12)	1,31Ba (0,09)	2,62Aa (0,09)	0,85Ba (0,14)	1,79Aa (0,08)
200	4,65Bb (0,48)	6,59Ab (0,30)	3,54Aa (0,49)	4,20Ab (0,32)	1,97Ba (0,16)	2,88Ab (0,20)	1,13Aa (0,22)	1,66Ab (0,18)	0,60Aa (0,12)	0,91Ab (0,13)

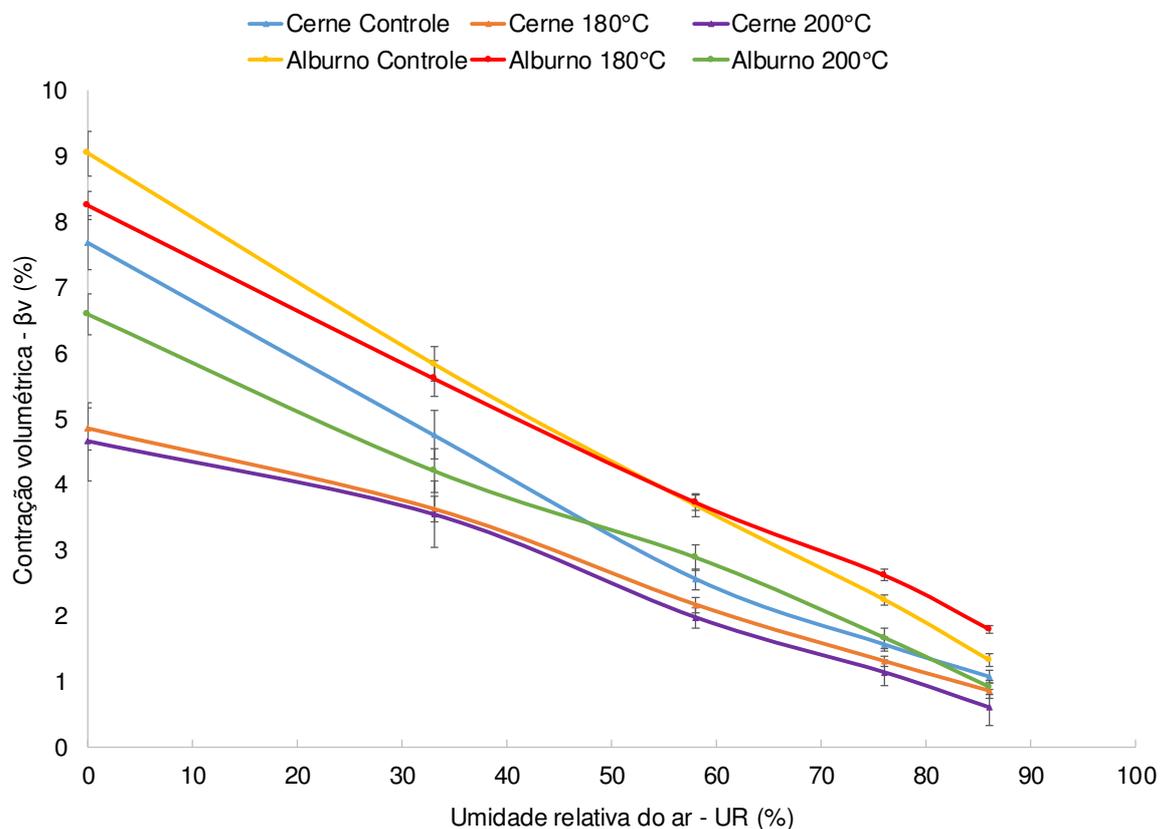
Valores entre parêntesis = erro padrão. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si. Letras minúsculas = comparação entre temperaturas de um mesmo tipo de madeira (entre linhas). Letras maiúsculas = comparação entre os tipos de madeira para uma mesma temperatura (entre colunas).

Os valores de contração tangencial das madeiras de cerne (4,57%) e alburno (5,17%) não modificadas na condição de sorção a 0% UR (Tabela 8) estão de acordo com os valores encontrados por outros autores, os quais variam entre 3,4% e 5,8% (TSOUMIS, 1991; IPT, 2013; MIRANDA et al., 2011, CASTRO, 2000; VALERO et al., 2005). Os valores de contração radial das madeiras de cerne (2,64%) e alburno (3,22) não modificadas na condição de sorção a 0% UR estão de acordo com aqueles encontrados na literatura, os quais situam-se entre 2,1% e 3,5% (CALDEIRA, 2004; IPT, 2013; MIRANDA et al., 2011; CASTRO, 2000; VALERO et al., 2005). A contração longitudinal apresentou valores negligenciáveis e não houve diferenças significativas entre as madeiras de cerne e alburno em nenhuma condição

de sorção (Tabela 7). A contração volumétrica das madeiras de cerne e alburno não modificadas na condição de sorção a 0% UR foi de 7,68% e 9,04%, respectivamente. Esses valores estão de acordo com aqueles encontrados na literatura para a madeira de teca, com valores de 6,7% (IPT, 2013); 7,6% (MIRANDA et al., 2011) e 9,4% (TSOUMIS, 1991).

A modificação térmica reduziu os valores percentuais de contração tanto na madeira de cerne quanto de alburno, dependendo da condição de sorção (Tabela 7 e Figura 6). Na condição de sorção inicial (0% UR), a modificação térmica reduziu as contrações lineares [radial, tangencial e longitudinal (alburno)] e volumétrica da madeira. A temperatura de 200°C causou reduções nas contrações tangencial (cerne e alburno) de 41,1% e 25,7%; radial (cerne e alburno) de 30,6% e 34,4%; longitudinal (alburno) de 38%; e volumétrica (cerne e alburno) de 38,6% e 25,6%, quando comparadas às madeiras não modificadas, respectivamente.

Na condição de sorção a 33% UR, o tratamento a 200°C causou redução apenas nas contrações tangencial, radial e volumétrica da madeira de alburno (Tabela 8). O tratamento do alburno a 200°C reduziu as contrações tangencial, radial e volumétrica de 33,2%, 47,3% e 27,9% quando comparada à madeira não modificadas, respectivamente.



**Figura 6.** Contração volumétrica da madeira juvenil de teca em função da umidade relativa do ar.

Na condição de sorção a 58% UR, o tratamento a 200°C causou reduções da ordem de 32% e 35,9% na contração tangencial (cerne e alburno), 21,2% na contração radial (alburno), 69,6% na contração longitudinal (cerne) e 21,7%, na contração volumétrica (alburno) quando comparadas às madeiras não modificadas, respectivamente.

Na condição de sorção a 76% UR, a modificação térmica não afetou as contrações radial e longitudinal das madeiras. Entretanto, as contrações tangencial (cerne e alburno) e

volumétrica (alburno) apresentaram reduções de 34,4%, 33,8% e 25,8%, respectivamente, no tratamento a 200°C.

Na última condição de sorção (86% UR), a modificação térmica não afetou a contração no cerne; entretanto, a madeira de alburno modificada a 200°C teve reduções de 43% na contração tangencial; 27,5% na contração radial; e 31,5% na contração volumétrica quando comparada à madeira não modificada. Lengowski (2011) observou uma redução de 77,86% na contração tangencial e de 44,08% na contração volumétrica da madeira de teca após o tratamento a 160°C pelo processo industrial VAP HolzSysteme®. De forma geral, a modificação térmica teve pouco efeito na contração longitudinal. Quando se compara o efeito de uma mesma temperatura nas contrações lineares (tangencial e radial) entre os tipos de madeira, verifica-se que o efeito é mais significativo na contração tangencial. Por exemplo, ao comparamos as variações na contração tangencial entre cerne e alburno de cada condição de sorção na temperatura a 200°C, encontra-se variações da ordem de 42,7%, 36,13%, 91,8% e 100,03% nas condições de sorção a 0%, 58%, 76% e a 86%, respectivamente; já na contração radial encontra-se variações relativamente inferiores na ordem de: 15,3%, 28,4% e 16,0% nas condições de sorção a 0%, 28,4%, 86%, respectivamente. A maior variação dimensional na madeira ocorre na direção tangencial aos anéis de crescimento. A contração longitudinal é tão pequena (0,1-0,6%) que pode ser negligenciada para a maioria dos fins práticos de utilização. A contração radial está entre 3,5 e 15,0% e é menor que a tangencial, a qual se encontra na faixa de 2,4 a 11,0% (KOLLMANN; CÔTÉ JUNIOR, 1968). A anisotropia da madeira pode ser explicada pela estrutura anatômica, principalmente pela presença dos raios que restringem a variação no sentido radial e pelo arranjo helicoidal das microfibrilas de celulose nas paredes tangenciais e radiais das células (KOLLMANN; CÔTÉ JUNIOR, 1968). Entretanto, as inter-relações entre estrutura anatômica, composição química, teor de extrativos e densidade respondem pelas diferenças de contração e inchamento entre espécies.

Houve uma melhoria na estabilidade higroscópica e dimensional da madeira após a modificação térmica. A razão *S* foi calculada a partir da curva entre o TUE e a UR na faixa de maior linearidade situada entre 76% e 33% UR (Figura 5). O alburno apresentou maiores valores para razão *S* que o cerne (Tabela 9), independente da temperatura, mostrando que o alburno é mais sensível às mudanças de UR que o cerne. Esses resultados podem ser explicados pelos maiores teores de holoceluloses e  $\alpha$ -celulose (Tabela 4) presentes no alburno, contribuindo para sua maior higroscopicidade; e pelo menor teor de extrativos naturais no caso do alburno não modificado (Tabela 2). Segundo Yamamoto et al. (1998), o caucho contido nos lúmens celulares e na parede celular é o extrativo responsável pela maior hidrofobicidade da madeira de teca, o qual é encontrado em altas concentrações no cerne, podendo explicar os menores valores de contração no cerne não modificado (Tabela 8), conferindo-lhe maior estabilidade dimensional em relação ao alburno não modificado. A temperatura de 200°C causou uma redução relativamente superior na razão-*S* tanto no cerne quanto no alburno quando comparada ao controle. Este fato está relacionado à intensidade das modificações químicas ocorridas em cada tipo de madeira.

O efeito da temperatura não foi significativo em algumas condições de sorção de UR para ambas as madeiras. Apesar do alburno modificado termicamente apresentar maior sensibilidade às variações de UR (Tabela 9), o cerne quando susceptível à ação da temperatura mostrou reduções mais importantes na contração que o alburno. Isso pode ser explicado pelo aumento mais importante na acidez do cerne após o tratamento a 200°C (Tabela 4), a qual age como um catalisador da degradação térmica das hemiceluloses (maior responsável pela absorção de água).

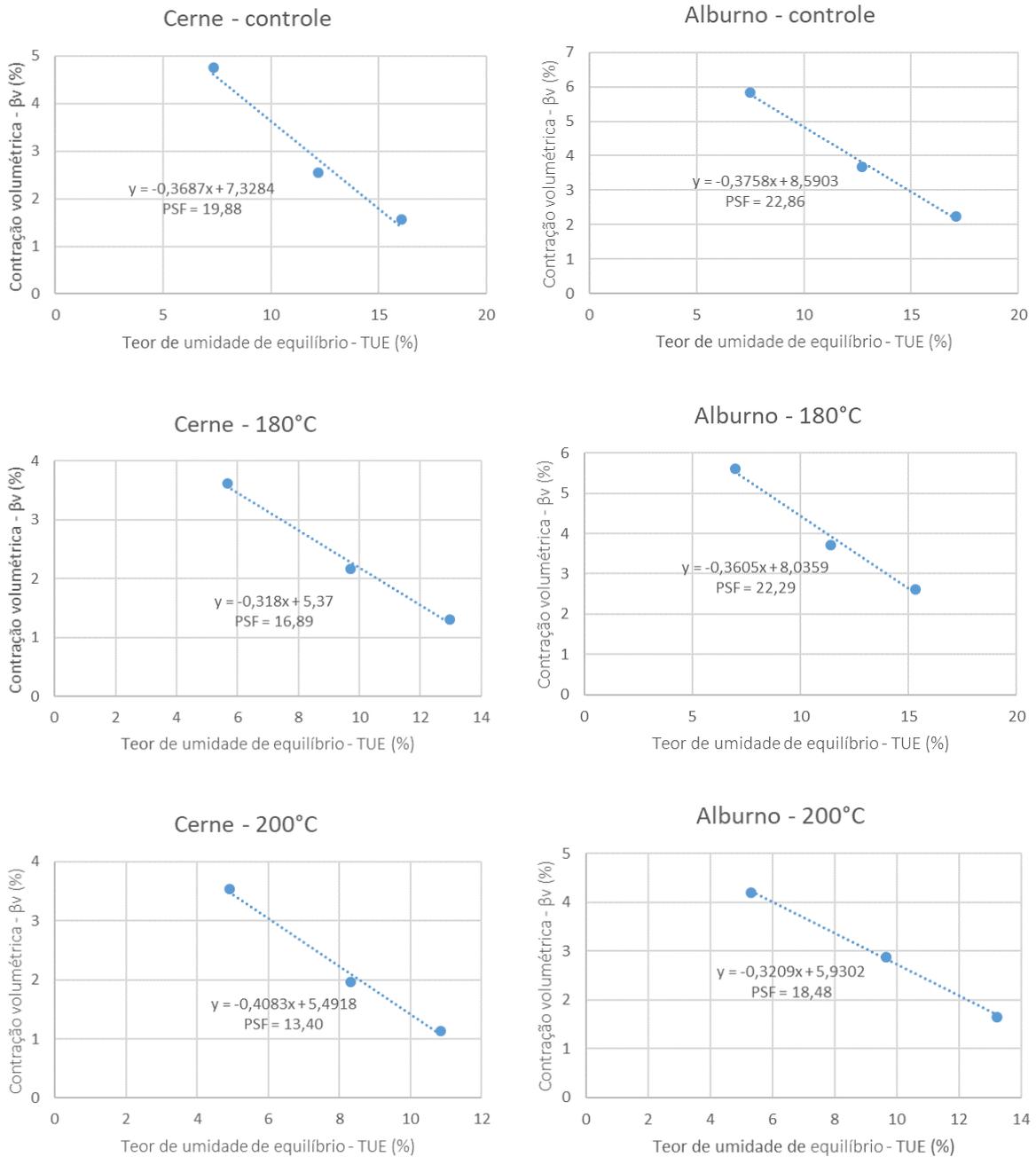
**Tabela 9.** Razão de sorção ( $S$ ), coeficiente de contração ( $h$ ) e ponto de saturação das fibras (PSF) estimado para a madeira de teca não modificada e modificada termicamente.

Temperatura (°C)	Razão $S$		Coeficiente $h$		PSF estimado	
	Dessorção 76%-33% (%TUE/%UR)		Dessorção 76%-33% (%βv/%UR)			
	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno	Cerne	Alburno
Controle	0,203	0,223	0,074	0,083	19,88	22,86
180	0,170	0,194	0,054	0,070	16,89	22,29
200	0,138	0,184	0,056	0,059	13,40	18,48

As madeiras de cerne e alburno modificadas termicamente apresentaram menores valores de coeficiente  $h$  quando comparadas aos seus respectivos controles (Tabela 9). A temperatura de 200°C foi a mais eficiente no alburno, pois proporcionou uma estabilidade dimensional superior (menor coeficiente  $h$ ) quando comparada ao controle e a temperatura menos severa (180°C). No cerne, o coeficiente  $h$  das madeiras modificadas a 180°C e 200°C são similares, entretanto, menores que a madeira não modificada. A Figura 7 apresenta a curva da contração volumétrica vs TUE situado na faixa de 33% a 76%, a qual foi utilizada para estimar o ponto de saturação das fibras (PSF) do cerne e alburno não modificado e modificado termicamente.

O alburno apresentou maior PSF que o cerne para todos os tratamentos (Figura 7). Os maiores valores do coeficiente  $h$  e do PSF-estimado do alburno indicam que ele é menos estável que o cerne e, portanto, mais propenso a defeitos causado pela contração da madeira durante a secagem (Tabela 9 e Figura 7).

Segundo Priadi e Hiziroglu (2013), a maior estabilidade dimensional da madeira modificada termicamente ocorre devido à menor higroscopicidade causada pelas modificações na estrutura química das hemiceluloses, da celulose e da lignina, e, consequentemente pela redução dos sítios de absorção de água (principalmente dos grupos OH<sup>-</sup>), o que induz a uma redução no PSF, no inchamento e na contração. Portanto, quanto maior a temperatura do tratamento, maior a resistência à absorção de umidade. Méndez-Mejías e Moya (2016) observaram as modificações nos picos da lignina, celulose e hemiceluloses da madeira de teca tratada a 210°C, 215°C e 220°C avaliado pela espectroscopia FT-IR. Esses autores observaram mudanças nas bandas a 1311 cm<sup>-1</sup> e 1024 cm<sup>-1</sup>, as quais estão associadas ao aumento das vibrações no estiramento em anéis de glicose, podendo ser explicado pela clivagem e desidratação de hidratos de carbono ou pela cristalização da região para-cristalina da celulose. Também foram observadas mudanças na deformação do grupo C-H em celulose e hemiceluloses, referente ao pico 1361 cm<sup>-1</sup> e nas bandas entre 3600 a 2750 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao alongamento de grupos OH<sup>-</sup>.



**Figura 7.** Contração volumétrica da madeira juvenil de teca em função do teor de umidade de equilíbrio entre 33% e 76% UR. PSF = ponto de saturação das fibras estimado.

## 5 CONCLUSÕES

O cerne não modificado termicamente apresentou os maiores teores de extrativos e lignina de Klason enquanto o alburno não modificado apresentou os maiores teores de hemiceluloses e  $\alpha$ -celulose.

As análises químicas mostraram que a modificação térmica causou a degradação dos polímeros da parede celular da madeira, resultando em menores teores de holoceluloses e  $\alpha$ -celulose no cerne e alburno; as hemiceluloses começaram a se degradar a 180°C enquanto a  $\alpha$ -celulose começou a se degradar a 200°C. O pH da madeira modificada apresentou maior acidez devido à degradação das hemiceluloses.

A modificação térmica reduziu o TUE do cerne e alburno a partir de 33% UR. O alburno foi mais sensível às variações de UR que o cerne, independente do tratamento. Geralmente, a madeira modificada (cerne e alburno) apresentou menores contrações, entretanto, a modificação térmica não afetou a  $\beta$ r do cerne nas condições de sorção entre 33% e 86% UR. As madeiras modificadas também apresentaram menor PSF.

O cerne foi mais susceptível ao efeito da temperatura na contração e na degradação dos polímeros da parede celular que o alburno.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, G.; HERNÁNDEZ, R. E. Dimensional changes of beech wood resulting from three different re-wetting treatments. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 65, n. 3, p. 193-196, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 1105**: Standard test method for preparation of extractive-free wood, 2 p, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 1106**: Standard test method for acid-insoluble lignin in wood, 2 p, 2005.

BATISTA, D. C.; TOMASELLI, I.; KLITZKE, R. J. Efeito do tempo e temperatura de modificação térmica na redução do inchamento máximo da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 3, p. 533-540, 2011.

BATISTA, D. C.; DE MUNIZ, G. I. B.; OLIVEIRA, J. T. S.; PAES, J. B.; NISGOSKI, S. Effect of the Brazilian thermal modification process on the chemical composition of *Eucalyptus grandis* juvenile wood – part 1: cell wall polymers and extractives contents. **Maderas Ciencia y Tecnología**, v.18, n. 2, p. 273-284, 2016.

BELLON, K. R. R. **Modificação térmica de três espécies de florestas plantadas pelo processo VAP HolzSysteme®**. 2013. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

BIZON, M. 1995. **Effet de l'humidité d'équilibre sur les propriétés physico-mécaniques du bois dans la zone de saturation de membranes**. 1995. 70f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Madeira) - Département de sciences du bois, Université Laval, Québec, 1995.

BOONSTRA, M. J.; ACKER, J. van; KEGEL, E.; STEVENS, M. Optimisation of a two-stage heat treatment process: durability aspects. **Wood Science and Technology**, v. 41, p. 31-57, 2007.

BOURGOIS, J.; GUYONNET, R. Characterization and analysis of torrefied wood, **Wood Science and Technology**, v. 22, p. 143–155, 1988.

BHUIYAN, T. R.; HIRAI, N.; SOBUE, N. Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. **Journal of Wood Science**, Tóquio, v. 46, p. 431-436, 2000.

CALDEIRA, B. R. P. P. **Caracterização das propriedades físico-mecânicas e determinação da percentagem de cerne da madeira de *Tectona grandis***. 2004. 59 p. Monografia - (Graduação em Engenharia Florestal e Recursos Naturais) - Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia, 2004.

CALONEGO, F. W. **Efeito da termorretificação nas propriedades físicas, mecânicas e na resistência a fungos deterioradores da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden**. 149 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Faculdade de Ciências Agronômicas, Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu, 2009.

CASTRO, F. Crecimiento y propiedades físico mecánicas de la madera de *Tectona grandis* de 17 años de edad en san Joaquín de Abangares Costa Rica. **Agronomia Costarricense**, v. 24, n. 2, p. 7-23, 2000.

CHAUHAN, S. S.; AGGARWAL, P. Effect of moisture sorption state on transverse dimensional changes in wood. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 62, n. 1, p. 50-55, 2004.

CHRISTIANSEN, A. W. Effect of overdrying of yellow-poplar veneer on physical properties and bonding. **Holz Roh- Werkstoff**, v. 52, p. 139-149, 1994.

DE MOURA, L. F.; BRITO, J. O.; DA SILVA, F. G. Effect of thermal treatment on the chemical characteristics of wood from *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden under different atmospheric conditions. **Cerne**, v. 18, n. 3, p. 449-455, 2012.

ESTEVEZ, B.; VIDEIRA, R.; PEREIRA, H. Chemistry and ecotoxicity of het-treated pine wood extractives. **Wood Science and Technology**, v. 45, n. 46, p. 61-676, 2011.

FAO. **Reforestación y plantaciones forestales**. 2000. v. 12, 64 f. Disponível em: <[http://www.fao.org/montes/foda/wforcong/PUBLI/PDF/V3S\\_T12.PDF](http://www.fao.org/montes/foda/wforcong/PUBLI/PDF/V3S_T12.PDF)> Acesso em: 10/03/2009.

FIGUEROA, M. J. M.; MORAES, P. D. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 157-174, 2009.

FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION. **ThermoWood® Handbook**. Finland: Helsinki, 66 p., 2003.

FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood handbook: wood as an engineering material**. Washington: US Department of Agriculture, 1999, 463 p.

GALVÃO, A. P. M.; JANKOWSKY, I. P. **Secagem racional da madeira**. São Paulo: Nobel, 1988. 111p.

GARCIA, R. A.; LOPES, J. O.; NASCIMENTO, A. M.; LATORRACA, J. V. F. 2014. Color stability of weathered heat-treated teak wood. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 16, n. 4, p. 453-462, 2014.

GHALEHNO, M. D.; NAZERIAN, M. Changes in the physical and mechanical properties of iranian hornbeam wood (*Carpinusbetulus*) with heat treatment. **European Journal of Scientific Research**, v. 51, n. 4, p. 490-498, 2011.

GIEBELER, E. Dimensional stabilization of wood by moisture-heat-pressure treatment. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 41, n. 1, p. 87-94, 1983.

GUTIÉRREZ, R. C., ROMERO, E. J., CUNUHAY, P. S., BLANCO, G. L., FONSECA, C. S. S. Análisis comparativo de las propiedades físico-mecánicas de la madera de teca (*Tectona grandis* L.F.) de Quevedo y Balzar. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, v. 1, n. 2, p. 55-63, 2008.

HAYGREEN, J. G.; BOWYER, J. L. **Forest products and wood science: an introduction**. Iowa State University Press/AMES, 1996. 484 p.

HILL, C. A. S. **Wood modification: Chemical, thermal and other processes**. England: John Wiley & Sons, Ltd. 2006. 239 p

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO (IPT). Disponível em: <[http://www.ipt.br/informacoes\\_madeiras/13.htm](http://www.ipt.br/informacoes_madeiras/13.htm)>. Acesso em: 12 set 2013.

KAMDEM, D. P.; PIZZI, A.; JERMANNAUD, A. Durability of heat-treated wood. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 60, n. 1, p. 1-6, 2002.

KEOGH, R. M. Does teak have a future in tropical America? **Unasylva**, v. 31, n. 126, p. 13-19. 1996.

KOKUTSE, A. D.; STOKES, A.; BAILLÈRES, H.; KOKOU, K.; BAUDASSE, C. Decay resistance of Togolese teak (*Tectona grandis* L. f.) heartwood and relationship with colour. **Trees**, v. 20, p. 219-223, 2006.

KORKUT, D. S.; GULLER, B. The effects of heat treatment on physical properties and surface roughness of red-bud maple (*Acer trautvetteri* Medw.) wood. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2846-2851, 2008.

KOLLMANN, F. F. P.; CÔTÉ JUNIOR, W. A. **Principles of wood science and technology: solid wood**. Berlin: Springer, 1968.

LELIS, R. C. C. **Zur Bedeutung der Kerninhaltsstoffe obligatorisch verkernter Nadelbaumarten bei der Herstellung von feuchtbeständigen und biologisch resistenten Holzspanplatten, am Beispiel der Douglasie (*Pseudotsuga menziesii* Mirb. Franco)**. 1995. 256p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universität Göttingen, Göttingen, 1995.

LENGOWSKI, E. C. **Efeito da termorreificação nas propriedades anatômicas, físico-mecânicas e químicas das madeiras de *Pinus taeda*, *Eucalyptus grandis* e *Tectona grandis***. 2011. 103 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

LEPAGE, E. S. Química da madeira. In: LEPAGE, E. S. **Manual de preservação de madeiras**. 2 ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1986. cap. 4, p.69-98.

LI, M. Y.; CHENG, S. C.; LI, D.; WANG, S. N.; HUANG, A. M.; SUN, S. Q. Structural characterization of steam-heat treated *Tectona grandis* wood analysed by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy. **Chinese Chemical Letters**, v. 26, p. 221-225, 2015.

LOPES, J. O.; GARCIA, R. A.; NASCIMENTO, A. M.; LATORRACA, J. V. F. Uniformização da cor da madeira jovem de teca pela termorreificação. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 38, n. 3, p. 561-568, 2014.

MARTON, J. M.; FELIPE, M. G. A.; SILVA, J. B. A. Avaliação de carvões ativos e das condições de adsorção no tratamento do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana empregando planejamento de experimentos. **Revista Analytica**, n. 3, p. 45-53, 2003.

MÉNDEZ-MEJÍAS, L. D.; MOYA, R. Effects on density, shrinking, color changing and chemical surface analysis through FTIR of *Tectona grandis* thermo-treated. **Scientia Forestalis**, v. 44, n. 112, p. 811-820, 2016.

MILITZ, H.; TJEERDSMA, B. Heat treatment of wood by the PLATO-process. In: RAPP, A.O. Review on heat treatments of wood. In: SPECIAL SEMINAR: ENVIRONMENTAL OPTIMISATION OF WOOD PROTECTION, 2001. Antibes, France. **Proceedings...** Antibes, France: COST ACTION E 22, 2001, p.27-38.

MILITZ, R. Heat treatment technologies in Europe: Scientific Background and technological state-of-art. In: CONFERENCE ON ENHANCING THE DURABILITY OF LUMBER AND ENGINEERED WOOD PRODUCTS, 2002, Kissimmee, Orlando. **Proceedings...** Kissimmee, Orlando: Forest Products Society, Madison, US, 2002.

MIRANDA, I.; SOUZA, V.; PEREIRA, H. Wood properties of teak (*Tectona grandis*) from a mature unmanaged stand in East Timor. **Journal of Wood Science**, v. 57, n. 1, p. 171-178, 2011.

MOREIRA, R. Y. O.; ARRUDA, M. S. P.; ARRUDA, A. C.; SANTOS, L. S.; MÜLLER, A. H.; GUILHON, G. M. S. P.; SANTOS, A. S.; TEREZO, E. 2006. Antraquinonas e naftoquinonas do caule de um espécime de reflorestamento de *Tectona grandis* (Vernaceae). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 16, n. 3, p. 392-396, 2006.

NADERI, N.; HERNÁNDEZ, R. E. Effect of re-wetting treatment on the dimensional changes of sugar maple wood. **Wood and Fiber Science**, v. 29, n. 4, p. 340-344, 1997.

NIAMKÉ, F. B.; AMUSANT, N.; CHARPENTIER, J.-P.; CHAIX, G.; BAISSAC, Y.; BOUTAHAR, N.; ADIMA, A. A.; KATI-COULIBALY, S.; JAY-ALLEMAND, C. Relationships between biochemical attributes (non-structural carbohydrates and phenolics) and natural durability against fungi in dry teak wood (*Tectona grandis* L. f.). **Annals of Forest Science**, v. 68, p. 201-211, 2011.

NIDAVANI, R. B.; MHALAKSMI, A. M. Teak (*Tectona grandis* Linn.): renowned timber plant with potential medicinal values. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 6, n.1, p. 48-54, 2014.

NOACK, D.; SCHWAB, E., BARTZ, A. Characteristics for a judgment of the sorption and swelling behavior of wood. **Wood Sci. Technol.**, v. 7, p. 218-236, 1973.

OLIVEIRA, J. T. S. Propriedades físicas e mecânicas da madeira. In: OLIVEIRA, J. T. S.; FIELDLER, N. C.; NOGUEIRA, M. **Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro II**. Vitória: Aquáriu, cap. 5, p. 129-163, 2007.

OLIVEIRA, J. T. S.; SILVA, J. C. Variação radial da retratibilidade e densidade básica damadeira de *Eucalyptus saligna* Sm. **Revista Árvore**, v. 27, n. 3, p. 381-385, 2008.

OLTEAN, L.; TEISCHINGER, A.; HANSMANN, C. Influence of temperature on cracking and mechanical properties of wood during wood drying – a review. **BioResources**, v. 2, n. 4, p. 789-811, 2007.

PASSARINI, L.; MALVEAU, C.; HÉRNANDEZ, R. E. Distribution of the equilibrium moisture content in four hardwoods below fiber saturation point with magnetic resonance microimaging. **Wood Sci. Technol.**, v. 49, p. 1251-1268, 2015.

PERDURE. Disponível em:

<<http://www.perdure.com/PerdurePortal/DesktopDefault.aspx?tabindex=0&tabid=24>>.

Acesso em: 22/5/2011.

PONCSÁK, S.; KOCAEFE, D.; BOUAZARA, M.; PICHETTE, A. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*). **Wood Sci Technol.**, v. 40, p. 647-663, 2006.

POUBEL, D. S.; GARCIA, R. A.; SANTOS, W. A.; OLIVEIRA, G. L.; ABREU, H. S. Efeito da termorreificação nas propriedades físicas e químicas da madeira de *Pinus caribaea*. **Cerne**, v. 19, n. 3, p. 391-398, 2013.

PRIADI, T.; HIZIROGLU, S. Characterization of heat treated wood species. **Materials & Design**, v. 49, p. 575- 582, 2013.

POUBEL, D. S.; GARCIA, R. A.; SANTOS, W. A.; OLIVEIRA, G. L.; ABREU, H. S. Efeito da termorreificação nas propriedades físicas e químicas da madeira de *Pinus caribaea*. **Cerne**, v. 19, n. 3, p. 391-398, 2013.

RAPP, A. O. Review on heat treatments of wood. In: SPECIAL SEMINAR: ENVIRONMENTAL OPTIMIZATION OF WOOD PROTECTION, 2001. Antibes, France. **Proceedings...** Antibes, France: COST ACTION E 22, 2001, 68 p.

RAPP, A. O.; SAILER, M. Oil heat treatment of wood in Germany – State of the art. In: COST ACTION E22: Environmental Optimisation of Wood Protection, 2001, Antibes. **Proceedings of special seminar “Review on heat treatments of wood”**. Hamburg: The Federal Research Centre for Forestry and Forest Products Information and Documentation, 2001. p .47-64.

REPELLIN, V.; GUYONNET, R. Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. **Holzforschung**, v. 59, p. 28-34, 2005.

REVISTA DA MADEIRA. Técnica de medição de cores atrai setor moveleiro. **Revista da Madeira**, v. 67, 2002.

REPELLIN, V.; GUYONNET, R. Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. **Holzforschung**, v. 59, p. 28-34, 2005.

ROUSSET, P.; PERRÉ, P.; GIRARD, P. Modification of mass transfer properties in poplar wood (*P. robusta*) by thermal treatment at high temperature. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 62, n. 2, p. 113-119, 2004.

SILVA, M. R. da. **Efeito do tratamento térmico nas propriedades químicas, físicas e mecânicas em elementos estruturais de *Eucalyptus citriodora* e *Pinus taeda***. 223 f. Tese

(Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

SILVA, D. A. da; TRUGILHO, P. F. Comportamento dimensional da madeira de cerne e alburno utilizando-se a metodologia de análise de imagem submetida a diferentes temperaturas. **Cerne**, v. 9, n. 1, p. 56-65, 2003.

SIMPSON, W. T. **Dry kiln operator's manual**. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, 1991. 274 p.

SKAAR, C. **Water in wood**. Syracuse: Syracuse University Press, 1972. 218 p.

SIAU, J. F. **Wood: Influence of moisture on physical properties**. Virginia Polytechnic Institute and State University, Virginia, 1995, 227 pp.

STAMM, A. J. **Wood and cellulose science**. New York: Ronald Press, 1964. 549p.

SUNDQVIST, B. **Colour Changes and acid formation in wood during heating**. 2004. 154 f. Thesis (Doctor in Wood Material Science) – Luleå University of Technology, Skellefteå, Sweden, 2004.

SYRJÄNEN, T. Production and classification of heat treated wood in Finland. In: RAPP, A. O. Review on heat treatments of wood. In: SPECIAL SEMINAR: ENVIRONMENTAL OPTIMISATION OF WOOD PROTECTION, 2001. Antibes, France. **Proceedings...** Antibes, France: COST ACTION E 22, 2001, p.11-20.

TJEERDSMA, B. F.; MILITZ, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 63, n. 2, p. 102-111, 2005.

TSOUMIS, G. T. **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. New York: Chapman & Hall, 1991.

TSUKAMOTO FILHO, A. A.; SILVA, M. L.; COUTO, L.; MÜLLER, M. D. Análise econômica de um plantio de teca submetido a desbastes. **Revista Árvore**, v. 27, n. 4, p. 487-494, 2003.

VALERO, S.; REYES, E.; GARAY, D. Estudio de las propiedades físico-mecánicas de la especie *Tectona grandis*, de 20 años de edad, proveniente de las plantaciones de la unidad experimental de la reserva forestal Ticoporo, estado barinas. **Revista Forestal Venezolana**, v. 49, n. 1, p. 61-73, 2005.

VIEIRA, A. H.; MARTINS, E. P.; PEQUENO, P. L. L.; LOCATELLI, M. **Aspectos silviculturais da teca em Rondônia**. Embrapa CPAF – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Documentos 68). 2002, 8 p.

YAMAMOTO, K.; SIMATUPANG, M. H.; HASHIM, R. Caoutchouc in teak wood (*Tectona grandis* L. f.): formation, location, influence on sunlight irradiation, hydrophobicity and decay resistance. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 56, p. 201-209, 1998.

WEAVER, L. *Tectona grandis* L. f. **Teak**: SOITF-SM-64. New Orleans: USDA, 1993. 18 p.

WEILAND, J. J.; GUYONNET, R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. **Holz als Roh-Werkstoff**, v. 61, n. 2, p. 216-220, 2003.

WIKBERG, H.; MAUNU, S. L. Characterization of thermally modified hard- and softwoods by <sup>13</sup>C CPMAS NMR. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 461-466, 2004.

## **CAPÍTULO II**

### **MOLHABILIDADE E ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DA SUPERFÍCIE DA MADEIRA JUVENIL DE TECA MODIFICADA TERMICAMENTE**

#### **WETTABILITY AND INFRARED SPECTROSCOPY OF THE SURFACE OF THE THERMALLY-MODIFIED TEAK JUVENILE WOOD**

## RESUMO

O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito das alterações químicas causadas pela modificação térmica na molhabilidade da superfície da madeira juvenil de teca. Madeiras de cerne e alburno foram modificadas a 180°C e 200°C. A molhabilidade da superfície foi determinada pela análise do ângulo de contato com o analisador de formato da gota DSA100. As análises químicas foram realizadas pela espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) em modo de reflectância com auxílio de um microscópio. A madeira de cerne apresentou menor molhabilidade que a madeira de alburno. A modificação térmica diminuiu a molhabilidade da superfície das madeiras de cerne e alburno. Os espectros FTIR mostraram redução nos grupos hidroxílicos, aumento da cristalinidade da celulose, redução nos teores relativos de lignina e extrativos, especificamente quinonas, ceras e óleos da madeira após a modificação térmica. O teor de extrativos na madeira de cerne foi relativamente superior à madeira de alburno. As alterações químicas causadas pela modificação térmica contribuíram para a menor molhabilidade da madeira modificada. A baixa molhabilidade apresentada pelo cerne não modificado foi causada pelos maiores teores de óleos e ceras em relação ao alburno não modificado.

**Palavras chaves:** ângulo de contato, modificação química, higroscopicidade.

## ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the effect of the chemical change following thermal modification on surface wettability of the teak juvenile wood. Heartwood and sapwood samples were heat-treated at 180°C and 200°C. Surface wettability was determined by contact angle analysis by the drop shape analyzer DSA100. Chemical analyses were performed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in the reflectance mode using a microscope. Heartwood had lower wettability than sapwood. Thermal modification decreased the surface wettability of both heartwood and sapwood. FTIR spectra showed decreased hydroxyl groups, increased cellulose crystallinity and reduced lignin and extractives relative contents, especially quinones, waxes and oils of the wood following thermal modification. Extractive content of the heartwood was relatively higher than sapwood. Chemical changes caused by thermal modification contribute to reduced wettability of the thermally-modified wood. The lower wettability of unmodified heartwood can be explained by higher oil and wax relative contents than unmodified sapwood.

**Key words:** contact angle, chemical modification, hygroscopicity.

## 1 INTRODUÇÃO

A modificação térmica proporciona a madeira propriedades desejáveis tais como maior resistência à degradação fúngica (WEILAND; GUYONNET, 2003), maior estabilidade dimensional (SYRJANEN, 2001) e alteração da cor original (LOPES et al., 2014). É um método alternativo para o uso de produtos químicos preservativos em que a madeira é aquecida a temperaturas próximas de 200°C (faixa de 160-250°C), podendo-se variar o tempo de tratamento em função das características intrínsecas da espécie e das propriedades desejadas ao produto final. Entretanto, o processo de aquecimento a altas temperaturas faz com que várias alterações físicas e químicas ocorram na estrutura celular da madeira. Dentre elas, as modificações químicas são as mais importantes em termos de contribuição às propriedades do material tratado. Por exemplo, na madeira modificada termicamente ocorre a conversão de grupos hidroxílicos (grupo funcional presente nas bases dos hidróxidos representado pelo radical OH<sup>-</sup>) em ligações cruzadas de éter entre os polímeros da parede celular, a volatilização de extrativos ou sua exsudação para as superfícies (CHRISTIANSEN, 1994), a reação de despolimerização das hemiceluloses, a degradação da região amorfa da celulose e o conseqüente aumento da sua cristalinidade com a diminuição das hidroxilas livres (BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006); concomitantemente, ocorrem reações de condensação e reticulação da lignina com os produtos resultantes da degradação térmica (TJEERDSMA; MILITZ, 2005), as quais são responsáveis pela redução da higroscopicidade. Desta forma, durante a modificação térmica são desencadeadas várias reações de hidrólise, oxidação e transferência de massa, resultando em uma estrutura modificada (POPESCU; POPESCU, 2013). A redução dos grupos OH<sup>-</sup> livres tem um impacto positivo na resistência da madeira à penetração de água, que conduz a um material menos higroscópico e mais estável dimensionalmente (WEILAND; GUYONNET, 2003; ROUSSET et al., 2004; WIKBERG; MAUNU, 2004). A modificação térmica também pode ocasionar a degradação da estrutura anatômica (AWOYEMI; JONES, 2011) e aumentar a porosidade da madeira (NUNES et al., 2016). Awoyemi e Jones (2011) observaram uma degradação das pontoações areoladas dos traqueídeos da madeira de *Thuja plicata* após a modificação térmica. Nunes et al. (2016) observaram uma maior penetração do adesivo nas madeiras de *Eucalyptus pellita* e *Corymbia citriodora* modificadas termicamente devido à maior porosidade.

A molhabilidade superficial da madeira é um fenômeno complexo e dependente das suas propriedades físicas e químicas. As características físicas incluem a morfologia celular, a rugosidade, a área de superfície específica e a permeabilidade; enquanto as características químicas incluem a composição dos grupos funcionais e a composição molecular e elementar. Essas duas propriedades determinam as características termodinâmicas da superfície da madeira (TSHABALALA, 2005). Algumas técnicas como a cromatografia de gás inversa, a energia de superfície total e a análise de ângulo de contato podem determinar a energia da superfície. O comportamento de molhabilidade da superfície por um líquido pode ser definido pela análise de ângulo de contato, enquanto a adsorção de vapor orgânico na superfície da madeira é observada pela cromatografia de gás inversa. A vantagem do método de ângulo de contato em relação a cromatografia é que ele pode ser realizado em amostras de qualquer forma e dimensão, enquanto na cromatografia, deve-se utilizar finas amostras do material (TSHABALALA, 2005). O ângulo de contato é uma medição quantitativa da molhabilidade, ou seja, quanto maior o ângulo menor a molhabilidade e a energia superficial do material analisado e vice-versa. Superfícies com ângulos de contato de 0° (zero) apresentam uma molhabilidade completa enquanto superfícies com ângulos de 180° são completamente hidrofóbicas. A molhabilidade da superfície da madeira é importante pois nela ocorre a deposição de líquidos ou substâncias utilizadas para o revestimento (tintas e

vernizes), a preservação ou a adesão. A modificação térmica causa uma alteração físico-química na madeira, portanto uma melhor compreensão sobre a molhabilidade da sua superfície é necessária já que os mecanismos de umedecimento da madeira podem ser prejudicados pelo calor diminuindo a eficiência de adesivos e produtos preservativos e a qualidade dos acabamentos.

A madeira de teca apresenta um alto valor comercial devido às excelentes propriedades físicas e mecânicas. Entretanto, a madeira cultivada no Brasil apresenta características peculiares tais como alta proporção de madeira juvenil (ciclo de corte curto – 25 anos) (SHIMIZU et al., 2007) e maior proporção de alborno, o qual apresenta características físicas, químicas e estéticas (cor e desenho) diferentes do cerne (tal como discutido no Capítulo I). A composição e o teor de extrativos são diferentes entre cerne e alborno. Na madeira de teca são encontrados vários derivados da quinona, alguns estando presentes no cerne e no alborno tal como o 2-hidroximetil; e outros exclusivamente no cerne tais como antraquinona, 1,4-naftoquinona, ácido antraquinona-2-carboxílico, e lapachol (NIAMKE et al., 2011). No alborno são encontradas altas concentrações de amido, sacarose, glicose e frutose e baixas concentrações de H1 (derivado de ácido hidroxicinâmico) e de tectoquinona (NIAMKE et al., 2011). A maior proteção natural conferida à madeira de cerne em relação ao alborno pode ser explicada pelo fato da mesma apresentar maior concentração de 2-hidroximetil antraquinona, tectoquinona (MOREIRA et al., 2006, NIAMKE et al., 2011; NIDAVANI; MAHALAKSMI, 2014) e lapachol (NIDAVANI; MAHALAKSMI, 2014), as quais apresentam natureza fenólica. O lapachol é uma das naftoquinonas mais estudadas nas áreas de química e farmacologia de quinonas, devido às suas aplicações terapêuticas tais como anti-inflamatória, antimalárica, antissépticos, antitumoral, antiviral, bactericida e fungicida (HUSSAIN et al., 2007). A madeira de teca também apresenta caucho, contido nos lúmens celulares e na parede celular, os quais são responsáveis pela hidrofobicidade e pelas propriedades antioxidantes da madeira (SIMATUPANG et al., 1996 apud YAMAMOTO et al., 1998). O caucho está presente no alborno em pequenas concentrações e no cerne em altas concentrações, conferindo-lhe menor permeabilidade (YAMAMOTO et al., 1998).

A modificação térmica proporciona maior durabilidade e maior estabilidade dimensional ao alborno da teca além de uniformizar a cor de peças de madeira contendo cerne e alborno (LOPES et al., 2014). As alterações químicas ocasionadas em materiais lignocelulósicos pela modificação térmica têm sido avaliadas através de métodos espectroscópicos em que a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) destaca-se por fornecer informações sobre a composição dos grupos funcionais de forma rápida e eficaz (LI et al., 2015). Entretanto, as análises FTIR da madeira modificada termicamente são geralmente realizadas para o alborno (FABIYI; OGUNLEYE, 2015), cuja composição é menos complexa que o cerne. Além disso, vários trabalhos avaliam a alteração química da madeira modificada termicamente pela espectroscopia FTIR em modo de transmitância (LI et al., 2015) em pastilhas de brometo de potássio (KBr), a qual não permite avaliar a condição da superfície da madeira. Durante a modificação térmica há um gradiente decrescente de temperatura da superfície para o interior da peça de madeira, portanto as modificações na superfície são geralmente mais severas que o interior da peça, o que ressalta a importância de avaliar a condição dessa superfície usando a espectroscopia FTIR em modo de reflectância.

Neste contexto, este estudo teve como objetivo avaliar o efeito da modificação térmica na molhabilidade da superfície da madeira juvenil (cerne e alborno) de teca; analisar as alterações químicas causadas pela modificação térmica pela espectroscopia FTIR em modo de reflectância e seus efeitos na molhabilidade da superfície.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Molhabilidade da superfície da madeira

O fenômeno de molhabilidade está relacionado com as manifestações macroscópicas de interações moleculares entre líquidos e sólidos em contato (BERG, 1993). A molhagem da madeira pelos adesivos envolve a formação de um ângulo de contato  $\theta$  na interface sólido/líquido/gás, o espalhamento do adesivo sobre a superfície e a sua penetração na superfície porosa da madeira (CRUZ, 2006).

A molhabilidade pode ser caracterizada usando parâmetros termodinâmicos como os ângulos de contato, a energia superficial livre e trabalho de adesão. Para uma compreensão mais profunda do fenômeno de molhabilidade, é necessário incidir sobre a natureza das forças intermoleculares. Algumas teorias sobre este tema podem ser encontradas em Oss (1994), Godd (1993) e Berg (1993).

A energia livre superficial é uma propriedade termodinâmica, tornando-se força motriz para a realização de fenômenos de superfície tais como a molhabilidade e a adesão. O estudo da molhabilidade é fundamental no entendimento de processos como adesão, revestimento e pintura e na previsão da performance entre a madeira e os produtos de acabamento.

O trabalho de adesão é um parâmetro que está relacionado com o nível de interação entre as superfícies em contato (RIBEIRO; SOUZA, 2008). Ele é definido como o trabalho necessário para separar uma unidade de área da interface sólido-líquido e é dado pela equação de Dupré (Equação 3) (CRUZ, 2006):

$$WSL = \gamma_s + \gamma_{LV} + \gamma_{SL} \quad (3)$$

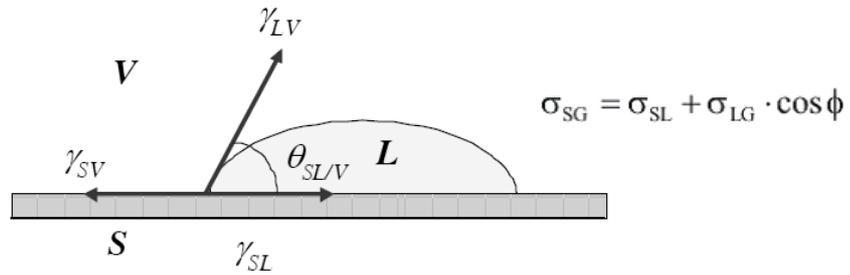
onde:  $WSL$  = trabalho de adesão;  $\gamma_s$  = energia da superfície de um sólido mensurada no vácuo;  $\gamma_{LV}$  = tensão superficial do líquido com seu vapor; e  $\gamma_{SL}$  = energia livre da superfície na interface sólido/ líquido.

A baixa energia livre na superfície da madeira proporciona a formação de um grande ângulo de contato, pois as moléculas do líquido são atraídas por outras moléculas do mesmo líquido, mais do que pelas moléculas da madeira. A madeira quando apresenta alta energia superficial, leva as moléculas do líquido a serem mais atraídas pelas moléculas de sua superfície e, portanto, apresentará uma boa molhabilidade (OSS, 1994).

O ângulo de contato representa uma medida quantitativa da molhabilidade e pode ser medido através de dois métodos: estático e dinâmico. O método estático mede o ângulo sólido-líquido de uma gota séssil na superfície da madeira. A Figura 8 apresenta o ângulo de contato ( $\theta$ ) de uma gota de um líquido em uma superfície sólida. O ângulo de contato depende das interações entre as interfaces (sólido/ líquido, sólido/ vapor e vapor/ líquido) (TSHABALALA, 2005).

O modelo de Young foi estabelecido para superfícies planas e limpas, mas a madeira apresenta irregularidades (rugosidade) na sua superfície, obtendo-se dessa forma um ângulo de contato que não é o ângulo de contato teórico (ou intrínseco) (WENZEL, 1936). Wenzel (1936) demonstrou que para um sólido poroso, o ângulo de contato real ( $\theta_r$ ) do líquido sobre o sólido está relacionado com o ângulo de contato intrínseco ( $\theta_0$ ), dado pela Equação 4.

$$r \cos \theta_0 = \cos \theta_r \quad (4)$$



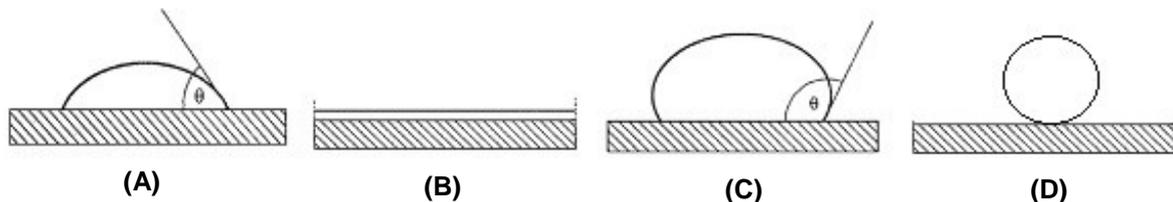
**Figura 8.** Modelo de ângulo de contato de Young (CRUZ, 2006).

onde:  $r$  = fator de rugosidade, que representa a razão entre a área da interface sólido/líquido real e a área aparente desta interface. No caso de uma superfície rugosa, o valor de  $r$  será superior a 1, verifica-se que se  $\theta r \leq 90^\circ$ , o ângulo de contato intrínseco ( $\theta_0$ ) será inferior. Já no caso de  $\theta r \geq 90^\circ$ , temos o efeito contrário em que o ângulo de contato intrínseco ( $\theta_0$ ) é superior ao ângulo real ( $\theta r$ ).

Na madeira ocorre um fenômeno chamado de anisotropia do ângulo de contato, isso porque a madeira apresenta uma rugosidade orientada, ou seja, o espalhamento da gota não ocorre de forma equitativa nas direções longitudinal (paralela à orientação da grã) e transversal (perpendicular à orientação da grã), fazendo a gota apresentar uma forma elíptica, com espalhamento privilegiado na direção da grã. Entretanto, ao longo da grã da madeira a gota não sofre a influência da rugosidade da superfície. Portanto, o ângulo de contato deve ser determinado através de uma vista perpendicular à grã da madeira, no qual se obtém a medição do ângulo de contato intrínseco (WENZEL, 1936).

No processo de molhabilidade de um sólido poroso, como no caso da madeira, por um líquido, o ângulo de contato não será constante com o tempo, devido aos fenômenos de espalhamento e penetração do líquido na superfície. O fenômeno de espalhamento tem maior influência numa fase inicial, em que se verifica a rápida diminuição do ângulo de contato. Essa diminuição do ângulo de contato vai se tornando mais lenta com o tempo e em seguida o fenômeno de difusão do líquido para o interior da madeira predomina (Figura 9) (SHELDON et al., 2001).

O ângulo de contato pode variar entre  $0^\circ$  e  $180^\circ$  (situação fisicamente impossível). Quando a molhabilidade da gota é completa o ângulo de contato será de  $0^\circ$ . Considera-se que um líquido não tem tendência a molhar uma superfície quando o ângulo de contato é superior a  $90^\circ$  (SHELDON et al., 2001).



**Figura 9.** Comportamento da gota na superfície de um sólido. (A) Ângulo de contato abaixo de  $90^\circ$ . (B) Ângulo de contato zero (espalhamento total). (C) Ângulo de contato maior que  $90^\circ$ . (D) Ângulo de contato igual à  $180^\circ$  (RIBEIRO; SOUZA, 2008).

### *Método do goniômetro*

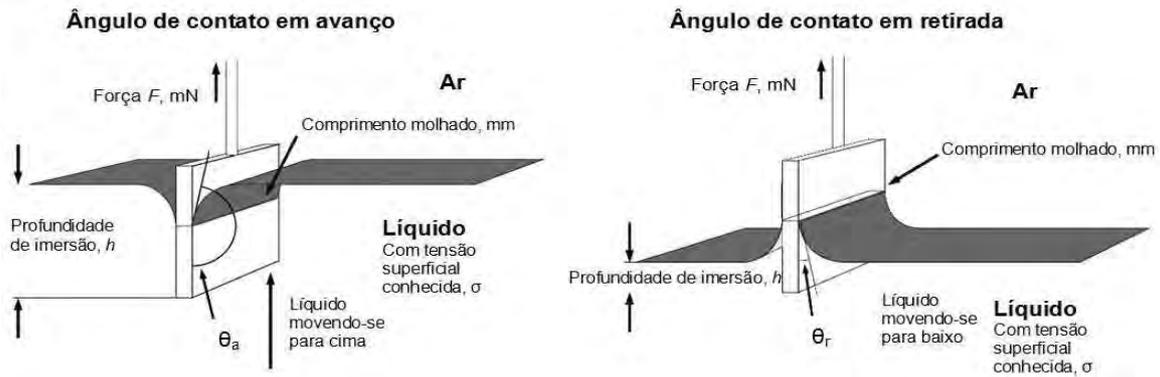
No método do goniômetro a medição da tangente do ângulo de contato é realizada diretamente no ponto de contato trifásico (vapor/ líquido/ sólido) no perfil da gota séssil. O aparelho utilizado é denominado telescópio-goniômetro, o qual consiste numa base horizontal para montar a amostra sólida ou líquida, uma pipeta de micrômetro para formação da gota do líquido, uma fonte de iluminação e um telescópio equipado por uma ocular (YUAN; LEE, 2013). Esse método óptico direto apresenta vantagens devido à sua simplicidade de manuseio e pelo fato de que apenas pequenas quantidades de líquidos e pequenas superfícies de substratos são necessários, por outro lado, há desvantagens, tais como, um maior risco de impacto de impurezas nas amostras e a dependência do operador para que haja uma boa precisão do método (YUAN; LEE, 2013).

### *Método de Wilhelmy*

O método de Wilhelmy é uma técnica que mede indiretamente o ângulo de contato, em que é utilizado uma placa fina, lisa, vertical a qual é colocada em contato com o líquido sendo que a alteração do peso do mesmo é detectada por uma balança. Essa técnica tem várias vantagens em relação aos outros métodos ópticos convencionais. Por exemplo, a medição do ângulo é reduzida a medições de peso e de comprimento que podem ser realizadas com alta precisão e sem subjetividade; e o ângulo de contato determinado é bem preciso e reflete a propriedade de toda a amostra. Além disso, pode ser produzido um gráfico de grande utilidade no estudo da dinâmica de ângulos de contato e histerese do mesmo em diferentes velocidades de molhagem. O método consiste em suspender uma amostra sólida em uma balança de forma que esta esteja perpendicular à superfície do líquido. Quando a amostra sólida é imersa no líquido ocorre a atuação de três forças: o peso da placa, o impulso para cima sobre a parte submersa da amostra e a tensão superficial do líquido sobre a amostra (Figura 10). O aumento do peso ou força  $F$  é utilizado para o cálculo do ângulo de contato pela Equação 5.

$$F = \cos\theta\sigma p - \rho Ahg \quad (5)$$

onde:  $F$  = força medida durante a imersão e a retirada da amostra do líquido (mN);  $\theta$  = ângulo de contato entre o líquido e a amostra (o);  $\sigma$  = tensão superficial do líquido ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ );  $p$  = perímetro ou comprimento molhado da amostra (m);  $\rho$  = densidade do líquido ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ );  $A$  = área da seção transversal da amostra ( $\text{m}^2$ );  $h$  = profundidade de imersão (m); e  $g$  = constante gravitacional.  $F$  é plotado contra a profundidade de imersão  $h$  e uma linha reta é obtida onde  $-\rho Ag$  é a inclinação e  $\cos\theta\sigma p$  é a interceptação. Portanto, se a tensão superficial do líquido e o perímetro da amostra são conhecidos, a equação 5 é resolvida por meio de regressão linear para determinar o  $\cos\theta$  (SON; GARDNER, 2004). A imersão e retirada de um líquido determina os ângulos de contato em avanço e recuo, respectivamente (Figura 11).



**Figura 10.** Método de Wilhelmy para determinação do ângulo de contato em avanço e em recuo, respectivamente (KRÜSS GmbH, 1993).

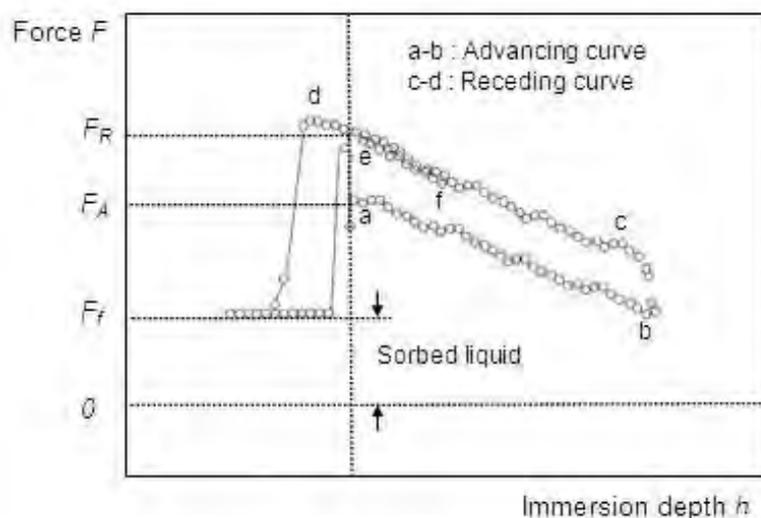
A Figura 11 mostra o gráfico da força  $F$  em função da profundidade de imersão  $h$  quando uma amostra é imersa e retirada de um líquido. Nenhuma força é registrada até o líquido toque a amostra. As etapas (a-b) e (c-d) representam as curvas de avanço e de recuo, respectivamente. As intercepções  $F_A$  e  $F_R$  são obtidas por regressão linear das curvas de avanço ( $F_A$ ) e de recuo ( $F_R$ ).  $F_f$  é a força final ou peso do líquido absorvido durante o ciclo de ensaio. As intercepções para as curvas de avanço e recuo são obtidas pelas Equações 6 e 7.

$$F_A = \cos \theta_A \sigma p \quad (6)$$

e

$$F_R = \cos \theta_R \sigma p + F_f \quad (7)$$

onde:  $\theta_A$  = ângulo de contato em avanço; e  $\theta_R$  = ângulo de contato em recuo. A etapa (e-f) mostra quando a amostra é imersa durante um segundo momento. Neste caso, as curvas de avanço e de recuo são aproximadamente coincidentes, por conseguinte, não há nenhuma histerese, o que significa que  $\theta_A = \theta_R = 0$  (SON; GARDNER, 2004).



**Figura 11.** Método de Wilhelmy mostrando a força  $F$  em função da profundidade de imersão  $h$  durante a imersão e retirada de uma amostra sólida em um líquido.  $F_A$  e  $F_R$ : força obtida pela curva de regressão linear em avanço e em recuo, respectivamente.  $F_f$ : força final ou peso do líquido absorvido durante o teste (GARDNER, 2004).

## *Método DAS*

A forma de uma gota líquida depende da combinação dos efeitos interfaciais gravitacionais. A tensão superficial tende a minimizar a área superficial da gota esférica, enquanto a gravidade deforma a gota de duas maneiras: alongando uma gota pendente e/ou o achatando uma gota séssil. Este equilíbrio entre a tensão superficial e forças externas (como a gravidade) oferece a possibilidade de determinar a tensão superficial analisando a forma da gota através de imagens, esse método é uma evolução do método do goniômetro (YUAN; LEE, 2013).

O ângulo de contato é determinado com base na imagem da queda da gota do líquido sobre a superfície de um sólido, uma curva é formada nesse ângulo de contato estático fazendo a sua medição. O valor do ângulo de contato é calculado por um modelo matemático e o qual ajusta a forma da gota. Existem diferentes métodos de análise da forma da queda da gota podem ser utilizados, dependendo do tipo de mensuração do ângulo de contato (ângulo de contato estático ou ângulo de contato dinâmico), mas todos os métodos calculam o ângulo de contato na interseção da linha de contorno de queda com a linha de superfície sólida. Estes métodos são os seguintes: método tangente 1, método tangente 2, método largura-altura, método de ajuste do círculo e Young-Laplace (gota séssil) (KRÜSS GmbH, 2011).

O método de análise de formato de gota DSA é uma das técnicas mais precisas para o ângulo de contato, através da mesma calcula-se o ângulo de contato estático e o ângulo dinâmico, sendo que para a determinação do mesmo são calculados o ângulo de contato de avanço e o ângulo de contato de recuo e assim, a histerese também é medida. A técnica também permite calcular a tensão superficial, o volume da gota e a área de superfície (YUAN; LEE, 2013).

## **2.2 Fatores que afetam a molhabilidade da superfície da madeira**

Várias características e propriedades da madeira podem afetar a molhabilidade da superfície, e, conseqüentemente, a adesão e o desempenho de revestimentos, entre as quais se destacam as características anatômicas e as propriedades físicas e químicas.

As características anatômicas da madeira possuem uma significativa influência na adesão e está entre os principais fatores que determinam as propriedades da superfície da madeira (WILLIAMS, 2010). O desempenho do revestimento é afetado pela densidade (densidade total, diferentes densidades do lenho tardio e inicial, proporção de lenho tardio/inicial, etc), pelo quantidade e localização dos raios, pelo tamanho e localização dos elementos de vasos, pelo teor de extrativos e pela taxa de crescimento de cada espécie. Considerando as propriedades anatômicas da madeira, a relevância está voltada aos seus efeitos no movimento do adesivo para o interior da estrutura da madeira, ou seja, relativo à penetração (MARRA, 1992).

A porosidade se relaciona com a densidade e ambos influenciam na penetração dos adesivos na madeira (IWAKIRI, 1998). A porosidade pode ser considerada como o inverso da densidade, e está relacionada com os vazios da madeira que permitem a passagem de líquidos ou gases (MARRA, 1992). Madeiras de densidade elevada possuem células com paredes espessas e lumens de diâmetro pequeno limitando a penetração do líquido em suas células, sendo necessária maior pressão mecânica para que haja contato entre a superfície de madeira e o adesivo; além de normalmente apresentarem maiores concentrações de extrativos que contribuem para a inativação da superfície e interferem na cura do adesivo (FRIHART; HUNT, 2010). Amorim et al. (2013) estudaram a rugosidade e a molhabilidade de onze espécies de madeiras tropicais da Amazônia e observaram que o aumento da densidade da madeira causou uma redução significativa na rugosidade e na molhabilidade da superfície.

A rugosidade representa as irregularidades (picos, depressões, fendas, fibras soltas e outros detritos) da superfície e depende da estrutura celular (ex.: grã, largura dos anéis de crescimento, proporção de lenho tardio/inicial, raios, nós, madeira juvenil/adulta, madeira de reação e estruturas celulares específicas) (DUNDAR et al., 2008); e do método de usinagem. A rugosidade da superfície da madeira afeta a molhabilidade devido às forças de capilaridade (DENES et al., 2005). Ela está intimamente relacionada com a molhabilidade, pois quanto maior a rugosidade, maior será a hidrosopicidade da superfície (PIAO et al., 2010).

O teor de umidade da madeira também influencia a molhabilidade e a adesão da madeira já que afeta a evolução da viscosidade de alguns adesivos; o tempo de cura (ou endurecimento) do adesivo; as tensões no plano de colagem, podendo originar fendas nas peças coladas; e a resistência mecânica das juntas.

Quanto as características químicas que afetam a molhabilidade, destacam-se o teor de extrativos e a acidez da madeira. Os extrativos pertencem quimicamente a três grandes grupos de substâncias: terpenos, resinas e fenóis, e afetam algumas propriedades da madeira tais como cor, cheiro, durabilidade e molhabilidade. A composição e quantidade relativa dos extrativos variam entre espécies, idade e origem dos indivíduos. Os extrativos afetam permeabilidade da madeira, que por sua vez afeta a molhabilidade (MANTANIS; YOUNG, 1997; SCHEIKL; DUNKY, 1998; WALINDER, 2000; GINDL et al., 2004).

A acidez da superfície também interfere com a polimerização dos adesivos. Os extrativos solúveis na água podem ser dissolvidos nos adesivos aquosos, mas os extrativos insolúveis em água, como os terpenos e ácidos, diminuem a molhabilidade (MANTANIS; YOUNG, 1997; SCHEIKL; DUNKY, 1998; WALINDER, 2000; GINDL et al., 2004).

O envelhecimento também influencia a molhabilidade e está relacionado com a migração dos extrativos (hidrofóbicos) para a superfície diminuindo a sua molhabilidade e causando o fenômeno de inativação da superfície (MANTANIS; YOUNG, 1997; SCHEIKL; DUNKY, 1998; WALINDER, 2000; GINDL et al., 2004).

### **2.3 Molhabilidade da superfície da madeira modificada termicamente**

O caráter hidrofóbico ou hidrofílico das madeiras varia bastante pela complexidade da sua estrutura. Alterações nas características da superfície da madeira ocorrem após a modificação térmica, havendo modificações conformacionais das moléculas e dos componentes da madeira (GLINDL et al., 2004). Assim, os grupamentos hidrofóbicos migram para a região mais externa, aumentando o ângulo de contato da água sobre a superfície (molhabilidade) (HAKKOU et al., 2005).

A superfície de madeira pode se tornar inativa quando exposta a alta temperatura e impedir o estabelecimento de um contato íntimo entre as moléculas da madeira e o adesivo, surgindo uma falha na ligação adesiva em baixa tensão (SERNEK et al., 2004). Sernek et al. (2004) investigaram a origem da inativação da superfície da madeira e constataram que a concentração de componentes apolares na superfície aumentou com a temperatura de secagem. Isso deve-se ao fato do aumento da temperatura aumentar o movimento da água, em que extrativos solúveis em água podem ser transportados para a superfície da madeira; extrativos insolúveis em água migram até a superfície pela fase de transporte de vapor durante a alta temperatura de secagem; e compostos orgânicos voláteis (COVs) são depositados na superfície da madeira (SERNEK et al., 2004). Esses mecanismos podem explicar as alterações químicas da superfície da madeira no que se refere a exposição à temperatura de secagem.

Segundo Martino et al. (2002), altas temperaturas provocam a exsudação de extrativos, assim, a superfície da madeira que é rica em extrativos e COVs repele a água, pois

são compostos hidrofóbicos; conseqüentemente uma superfície hidrofóbica apresenta um ângulo de contato elevado e uma baixa capacidade de molhagem.

A maioria dos adesivos são a base de água, assim eles precisam de uma elevada energia na superfície da madeira para serem capazes de penetrar na sua estrutura. Em alguns casos, os produtos químicos utilizados como tratamento reagem com o adesivo aumentando sua viscosidade (VICK et al., 1999). Vários estudos têm mostrado que os boratos podem reagir com adesivos fenol-formaldeídos diminuindo a sua resistência; os adesivos encontram problemas com alguns compostos como, boratos, ácidos bóricos e quelatos (VICK et al., 1999). A madeira tratada com CCA (arseniato de cobre cromatado), por exemplo, é menos polar e mais difícil de molhar que a madeira não tratada (MALDAS; KANDEM, 1998).

Petrissans (2003) estudou o efeito da modificação térmica na molhabilidade das madeiras de *Picea karst*, *Populus nigra*, *Fagus sylvatica* e *Pinus sylvestris* e apontou o aumento da celulose cristalina como responsável pela menor molhabilidade da superfície após o tratamento; a sorção de água pela celulose cristalina é menor em relação a celulose amorfa; portanto a celulose cristalina é mais hidrofóbica (ZERONIAN et al., 1983; PIZZI, 1993).

Christiansen (1994) afirma que as alterações da superfície da madeira que podem influenciar as propriedades físicas e a adesão podem ser resumidas pelos seguintes fenômenos: 1) migração de extrativos hidrofóbicos durante a secagem, 2) oxidação, 3) reorientação molecular de grupos funcionais na superfície, 4) acidez ou reatividade de extrativos que afetam o tempo de cura dos adesivos e 5) fechamento dos espaços vazios da madeira (porosidade) reduzindo a penetração do adesivo.

O envelhecimento da madeira e a oxidação de extrativos tende a aumentar a acidez da madeira, refletida pelo aumento do componente ácido em relação ao componente básico (HSE, 1968). Com o envelhecimento da madeira há uma diminuição do caráter polar da sua superfície, uma vez que a porcentagem de carbono aumenta com o tempo e a porcentagem de oxigênio diminui simultaneamente, apontando para uma maior hidrofobicidade (GARDNER et al., 1991).

A modificação térmica reduz o pH da madeira para 3,5 devido à produção de ácido acético e ácido fórmico, enquanto que um pH de 5,0-5,5 é comum para a madeira não tratada e o pH é um dos fatores que pode influenciar a molhabilidade da madeira (BOONSTRA et al., 2007).

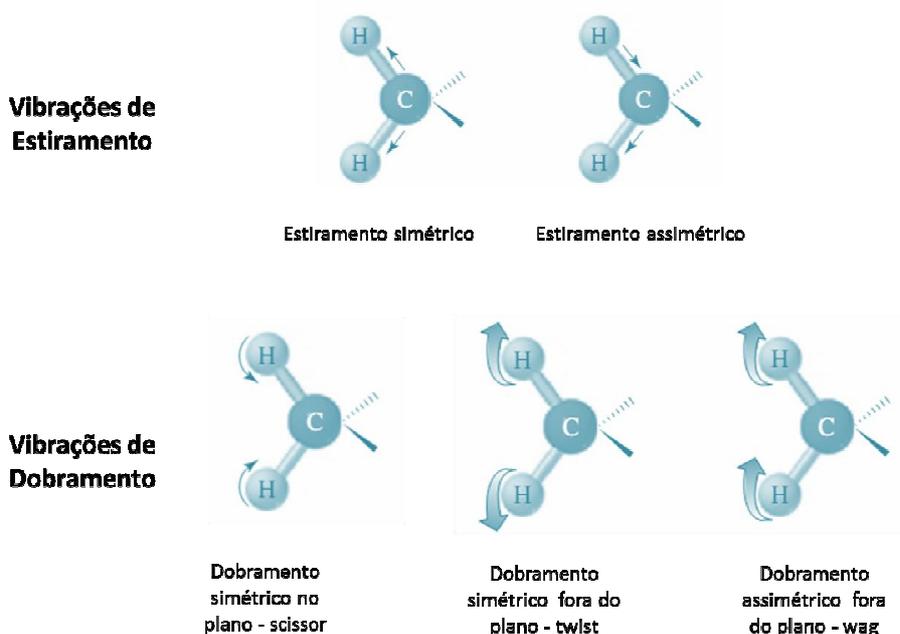
## **2.4 Espectroscopia no infravermelho**

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica analítica, não destrutiva utilizada não somente em laboratórios de pesquisa, mas também em indústrias, e tão importante quanto outros métodos analíticos instrumentais, tais como a espectroscopia no ultravioleta, a espectrometria de absorção atômica e a espectrometria de raios X. Entretanto, a espectroscopia de absorção no infravermelho apresenta algumas vantagens em relação às outras, tais como: facilidade de preparação da amostra, possibilidade do uso de amostras em filmes sólidos, amostras líquidas ou gasosas; custo, tamanho e versatilidade do equipamento necessário às análises (JORGE, 2003).

Ela é utilizada na identificação de grupos funcionais das moléculas, de uma forma muito rápida, pois explora as vibrações moleculares. A frequência é dada em número de onda definido como o recíproco do comprimento de onda. No espectro, cada sinal ou faixa espectral, corresponde à vibração de uma parte de uma molécula da amostra. As moléculas apresentam uma variedade de movimentos vibracionais que caracterizam seus átomos componentes e suas ligações químicas (HUMBERT; QUILÉS, 2011).

A energia denominada infravermelha corresponde à região do espectro eletromagnético situada na faixa de número de ondas entre 14290 e 200  $\text{cm}^{-1}$ . A região que apresenta número de ondas entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  é a mais utilizada pelos químicos orgânicos, sendo denominada infravermelho médio. A região chamada de infravermelho próximo, 14290 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , tem recebido recentemente muita atenção, em particular com as análises quantitativas de amostras com matrizes complexas (BARBOSA, 2008).

Os tipos mais simples, ou modos, de movimento vibracional em uma molécula, ativa no infravermelho, que dão origem as absorções, são as formas de estiramento e dobramento (Figura 12). Geralmente, vibrações de estiramento assimétrico ocorrem em frequências mais altas do que vibrações de estiramento simétrico e as vibrações de estiramento ocorrem em frequência mais altas do que vibrações de dobramento (PAVIA et al., 2010).



**Figura 12.** Tipos de movimento vibracional em uma molécula (BRUICE, 2005).

A técnica envolve a aquisição de um espectro de absorvância/reflectância depois que a radiação no infravermelho próximo penetra em uma amostra. A reflectância da luz para cada comprimento de onda é medida com um espectrofotômetro, sendo utilizada para o cálculo da absorção (HUMBERT; QUILÈS, 2011).

Dentre as principais técnicas experimentais se destacam a transmitância e reflectância (BÖRJESSON et al., 2007). Segundo Naumann (2000) e Lin e Dence (1992), o espectro por transmitância pode ser obtido a partir de soluções líquidas, suspensões, filmes viscosos ou sólidos colocados nas placas transparentes adequadas para o infravermelho, no qual, o feixe de infravermelho passa através da amostra e a intensidade é mensurada. No entanto, para alguns estudos o modo mais apropriado é o modo de reflectância (HUMBERT; QUILÈS, 2011) que pode ser usado para as mesmas amostras que a transmitância. As amostras são colocadas em aparatos que refletem a luz ao invés de transmití-la (prata, ouro ou aço inoxidável polido), o que leva a uma passagem dupla, ou para dispositivos especiais de reflectância, uma multipassagem do infravermelho através da amostra.

## 3 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 Material

Foram utilizadas seis árvores de teca (*Tectona grandis* L. f.) com 12 anos de idade, coletadas de um plantio em Cáceres, Mato Grosso cujas coordenadas geográficas são latitude 16°04'14''S e longitude 57°40'44''W.. Amostras tangenciais de madeira de 150 x 75 x 20 mm<sup>3</sup> foram preparadas e separadas em dois grupos: cerne e alburno. O material foi seco ao ar e em seguida acondicionado à 20°C e 65% de umidade relativa (UR) até atingir peso constante.

### 3.2 Modificação térmica da madeira

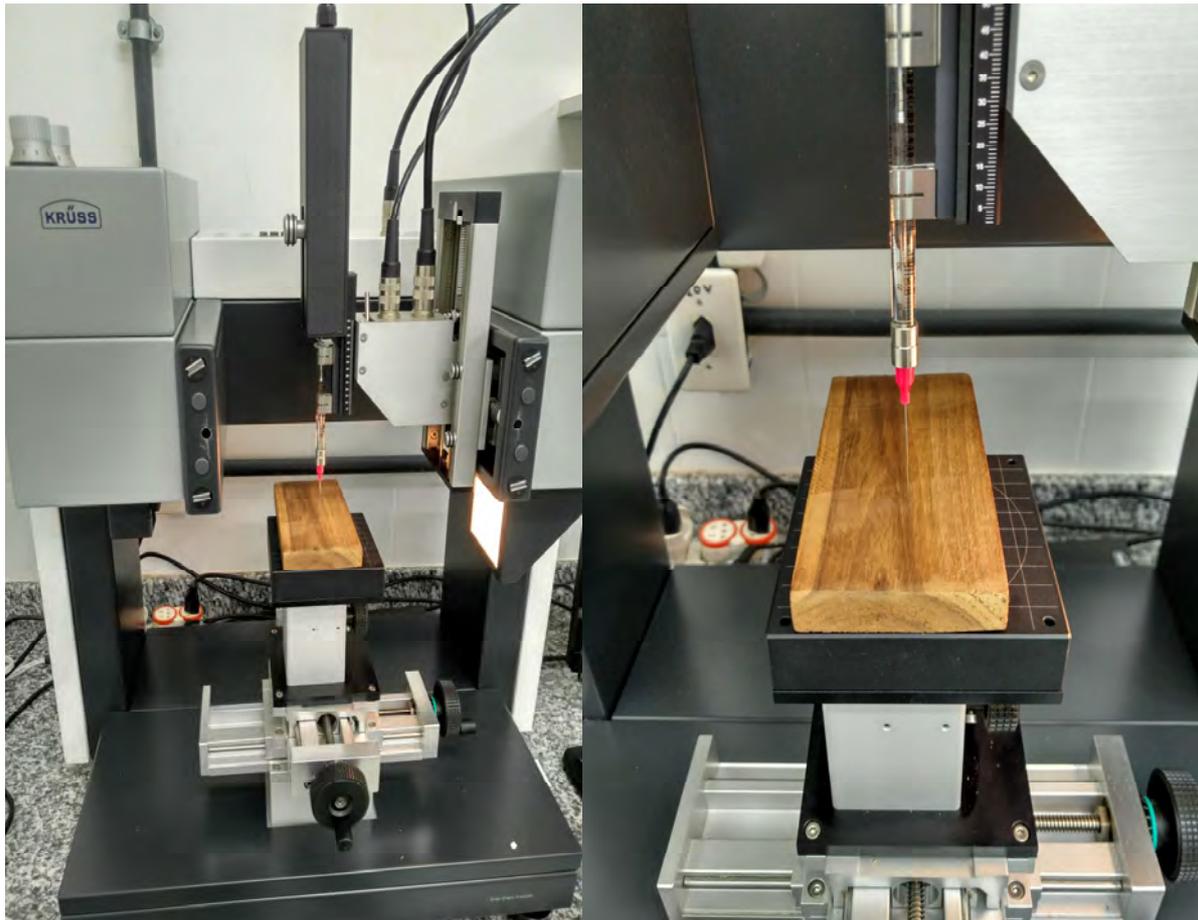
As madeiras de cerne e alburno foram modificadas termicamente em um forno mufla elétrico laboratorial, da marca Linn Elektro Therm, com dimensões de 600 x 600 x 700 mm<sup>3</sup>, onde o tratamento foi realizado em quatro etapas: 1) aquecimento do material até 100°C: período corresponde à 2 h; 2) aumento da temperatura de 100°C até a temperatura final de tratamento (180°C e 200°C): período correspondente à 30 min; 3) tempo de tratamento na temperatura final: 2 h e 30 min; e 4) resfriamento do material por aproximadamente 1 h. Após o tratamento, as amostras foram novamente acondicionadas à 20°C e 65% de UR até atingir peso constante.

### 3.3 Análises de ângulo de contato

A molhabilidade das superfícies das madeiras modificadas e não modificadas termicamente foi determinada pela análise do ângulo de contato utilizando o analisador de formato da gota «Drop Shape Analyser DSA100», versão 1.92 da KRÜSS GmbH (Hamburg, Alemanha) (Figura 13). O sistema DSA100 é composto por três componentes: (1) uma mesa de suporte para fixação da amostra; (2) um sistema de vídeo com câmera, um sistema óptico, um prisma padrão para determinação do ângulo de contato e uma fonte de iluminação e abertura; e (3) um sistema dosador que pode ser controlado manualmente ou com o auxílio do software DSA1. O software DSA1 permite gravar as imagens de vídeo e determinar o ângulo de contato, o qual é definido como uma medição quantitativa da molhabilidade da superfície do material.

As análises foram realizadas em ambiente climatizado em que se utilizou água destilada a 20°C como líquido teste, uma seringa dosadora de 100 µl, agulha com 0,5 mm de diâmetro e altura da agulha em relação a superfície do material de 3 mm. O formato da gota foi analisado de forma dinâmica a cada 5 s durante 120 s, resultando em 24 leituras de ângulo de contato para cada ponto analisado. As medições de ângulo de contato foram feitas em cinco pontos de cada amostra com cinco repetições para cada tratamento (6 tratamentos), resultando assim em 120 leituras por amostra, ou seja, 3600 leituras para o total de tratamentos.

Para avaliar o efeito dos tratamentos, foram utilizados o ângulo de contato inicial, i.e, 5 s após a deposição da gota de água na superfície da amostra ( $CA_{inicial}$ ); o ângulo de contato final, i.e., 120 s após a deposição da gota ( $CA_{final}$ ) e o ângulo de contato médio ( $CA_{médio}$ ) obtido pela média das 24 leituras de cada ponto.



**Figura 13.** Sistema de análise de formato da gota DSA100 (KRÜSS GmbH, Hamburg, Alemanha) utilizado para as medições de ângulo de contato na superfície da madeira.

### 3.4 Espectroscopia FTIR

A estrutura química da superfície das madeiras de cerne e alborno modificadas e não modificadas termicamente foi avaliada pela espectroscopia FTIR em modo de refletância com um microscópio de infravermelho acoplado ao espectrômetro VARIAN 640-IR FTIR utilizando  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução, 128 varreduras e amplitude espectral entre  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos diretamente da superfície das amostras sem nenhum preparo prévio.

### 3.5 Análises estatísticas

O delineamento experimental foi composto por dois fatores (variáveis independentes): madeira (2 níveis: cerne e alborno) e temperatura (3 níveis: ambiente (controle),  $180^{\circ}\text{C}$  e  $200^{\circ}\text{C}$ ), resultando em 6 combinações de tratamento. As variáveis dependentes estudadas foram o ângulo de contato inicial ( $CA_{\text{inicial}}$ ), ângulo de contato final ( $CA_{\text{final}}$ ) e ângulo de contato médio ( $CA_{\text{médio}}$ ).

As análises estatísticas foram realizadas no programa STATISTIC 10.0. Os dados de  $CA_{\text{inicial}}$  e  $CA_{\text{final}}$  foram submetidos à análise de variância (Anova) e utilizou-se o teste de Tukey à 95% de probabilidade a fim de determinar as diferenças entre as médias dos tratamentos. A normalidade dos dados foi verificada pelo teste de Shapiro-Wilk's e a homocedasticidade das variáveis pelo teste de Levene, a 95% de probabilidade.

A variável  $CA_{\text{final}}$  não apresentou distribuição normal e apresentou heterocedasticidade para ambas as variáveis independentes, madeira e temperatura, portanto,

aplicou-se a transformação logarítmica dos dados ( $\log_{10}$ ) para atender os pressupostos da Anova.

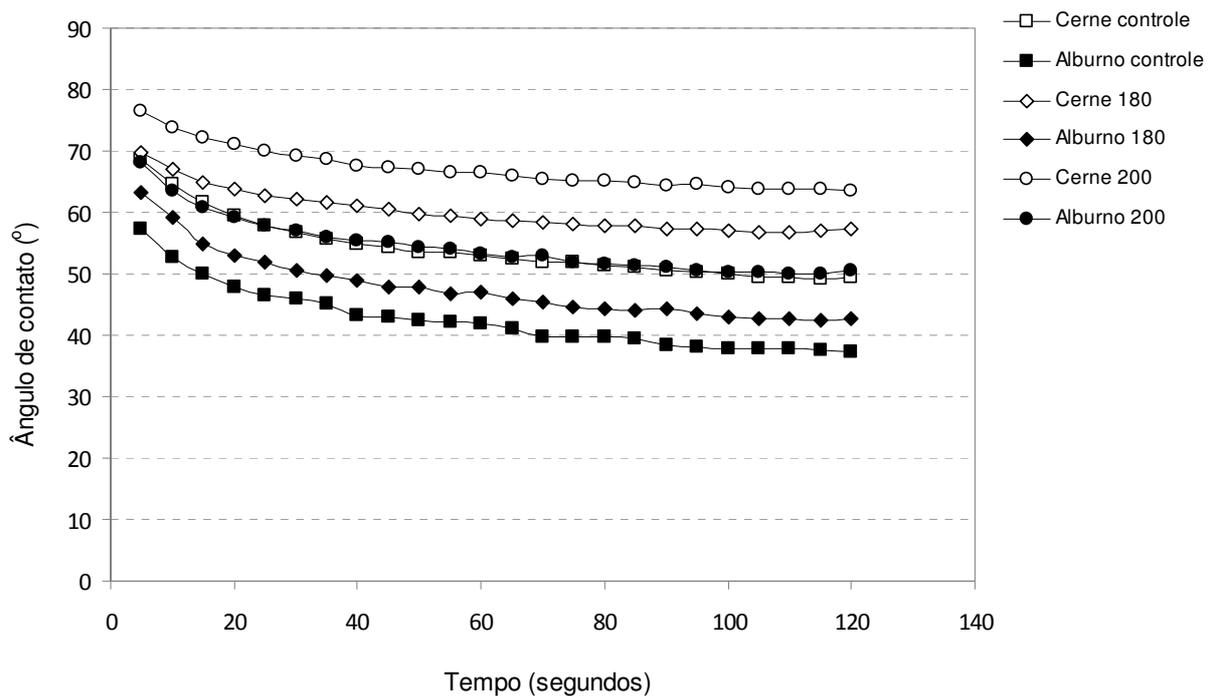
Para a variável  $CA_{\text{médio}}$ , os dados não apresentaram distribuição normal e homogeneidade das variâncias para as variáveis independentes, madeira e temperatura. Mesmo após a transformação logarítmica dos dados, a variável  $CA_{\text{médio}}$  não apresentou homogeneidade das variâncias para o grupo madeira. Sendo assim, a comparação entre os dois grupos de madeira (cerne x alburno) foi feita pelo teste não-paramétrico de Wilcoxon-Mann-Whitney. Para avaliar o efeito da temperatura no  $CA_{\text{médio}}$  em cada grupo de madeira, foi feita uma Anova dentro de cada grupo, separadamente, para atender a normalidade e homogeneidade das variâncias.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

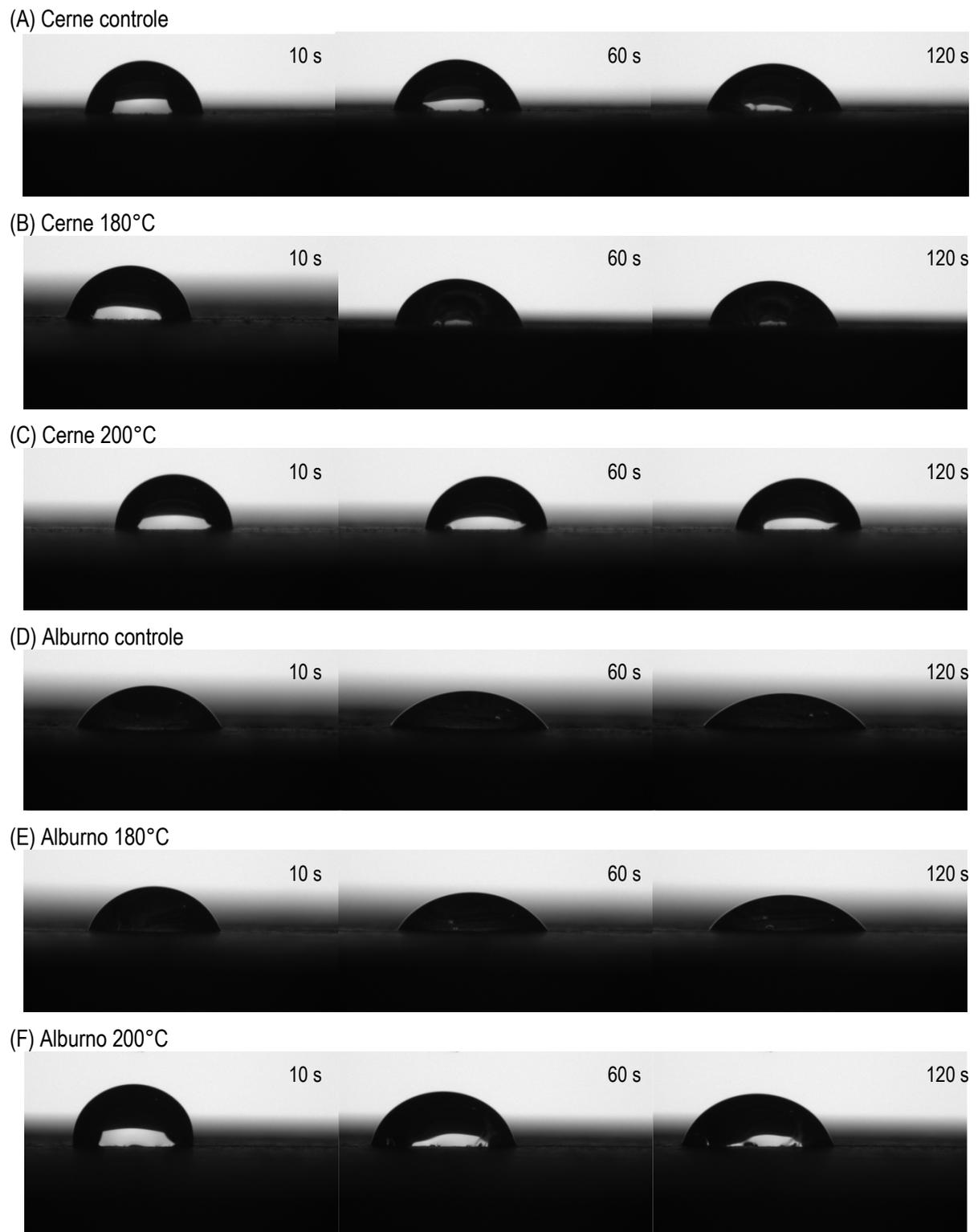
### 4.1 Molhabilidade da superfície

#### *Comportamento do ângulo de contato em função do tempo*

Analisando as curvas das madeiras de cerne e alburno modificadas e não modificadas, observa-se que os valores de ângulo de contato da madeira de cerne são superiores aos ângulos de contato da madeira de alburno ao longo do tempo para uma mesma condição de tratamento. Quanto menor o ângulo de contato maior é a molhabilidade da superfície e a energia superficial do material analisado. Superfícies com ângulos de contato de  $0^\circ$  apresentam uma molhabilidade completa; superfícies com valores finitos de ângulo são parcialmente molháveis (DALTIM, 2011); e uma superfície completamente hidrofóbica apresenta um ângulo de  $180^\circ$ . Sendo assim, a madeira de cerne de teca apresentou menor molhabilidade que a madeira de alburno (Figura 14). Wang et al. (2015) observaram um comportamento similar para as madeiras de cerne e alburno de choupo (*Populus cathayana* Rehd.), com menores valores de ângulo de contato para o alburno durante todo o período de umedecimento da superfície. O cerne da teca apresenta uma grande quantidade de extrativos hidrofóbicos (YAMAMOTO et al., 1998) e isso pode explicar a sua menor molhabilidade superficial.



**Figura 14.** Comportamento do ângulo de contato na madeira de cerne e alburno de teca em função do tempo para diferentes tratamentos.



**Figura 15.** Alteração do formato da gota na superfície da madeira de cerne e alburno de teca em função do tempo para diferentes tratamentos.

Aproximadamente, até os 40 s, as curvas apresentaram um maior declive em relação ao ponto inicial para todos os tratamentos, isso quer dizer que, as maiores variações no ângulo de contato ocorreram no início (Figura 14). Após os 40 s, as curvas continuaram decrescendo, porém de forma linear e constante até atingir um ponto de equilíbrio próximo aos 90 s (Figura 14). A madeira devido à sua natureza heterogênea, apresenta uma superfície irregular e a molhabilidade da superfície é complexa já que há a penetração do líquido por capilaridade. Segundo o Forest Products Laboratory (2010), uma superfície com boa molhabilidade e boa penetração absorve a gota em até 20 s; se a gota se esparrama mas a água permanece na superfície depois de 40 s, a superfície apresenta boa molhabilidade e baixa penetração, podendo ser de difícil adesão; e se após 40 s, a gota permanece com seu formato original, com pouco espalhamento, pode apresentar problemas de adesão devido à inativação da superfície em que há baixa molhabilidade e baixa penetração. Por exemplo, na superfície da madeira de cerne modificada a 200°C, observa-se que a gota permanece praticamente com o mesmo formato após 120 s, indicando a presença de uma superfície inativa (Figura 15). Por outro lado, na superfície da madeira de alburno não modificada, há um bom espalhamento da gota, indicando uma maior molhabilidade (Figura 15).

À medida que as temperaturas se tornaram mais severas, a superfície da madeira apresentou menor molhabilidade, resultando em maiores valores de ângulo de contato. Wang et al. (2015) observaram um comportamento similar para madeiras de duas diferentes espécies, choupo (*Populus cathayana* Rehd.) e pinheiro silvestre (*Pinus sylvestris* L.), tratadas sob cinco condições de temperaturas (160°C, 180°C, 200°C, 220°C e 240°C) durante 4 h. A modificação térmica diminuiu a molhabilidade do alburno das duas espécies estudadas por Wang et al. (2015) em que o ângulo aumentou com o aumento da temperatura. A Figura 13 também mostra que o comportamento do ângulo de contato na madeira de alburno modificada a 200°C é similar ao da madeira de cerne não modificada ao longo do tempo.

#### Ângulo de contato inicial e final

A Tabela 10 apresenta os resultados das análises de variância do ângulo de contato inicial ( $CA_{inicial}$ ) e ângulo de contato final ( $CA_{final}$ ). Ambas as variáveis,  $CA_{inicial}$  e  $CA_{final}$ , foram afetadas significativamente pelo tipo de madeira e pela temperatura. Entretanto, não houve interação entre as variáveis independentes (Tabela 10).

**Tabela 10.** Análise de variância (valor F) do ângulo de contato inicial ( $CA_{inicial}$ ) e do ângulo de contato final ( $CA_{final}$ ) da madeira de teca.

Fonte de variação	$CA_{inicial}$	Log10 $CA_{final}$
Tipo de madeira	37,73*	60,59*
Temperatura	14,27*	23,65*
Tipo de madeira x temperatura	0,20 <sup>ns</sup>	0,06 <sup>ns</sup>

\* Significativo à 95% de probabilidade. <sup>ns</sup> Não significativo.

Comparando-se as madeiras de cerne e alburno dentro de uma mesma condição de temperatura, observa-se que a madeira de cerne apresentou os maiores valores de  $CA_{inicial}$  e  $CA_{final}$  (Tabela 11). Por exemplo, a madeira de cerne não modificada apresentou um valor médio de  $CA_{inicial}$  de 68,42° enquanto a média do  $CA_{inicial}$  da madeira de alburno não modificada foi de 57,87°. A média do  $CA_{final}$ , por sua vez, foi de 49,28° para o cerne e de 37,32° para o alburno (Tabela 11). Portanto, a madeira de cerne apresentou menor molhabilidade da superfície que a madeira de alburno (Figuras 16 e 17).

**Tabela 11.** Análises estatísticas descritivas (média e desvio padrão) dos ângulos de contato inicial ( $CA_{inicial}$ ) e final ( $CA_{final}$ ) da madeira de teca.

Madeira	Temperatura (°C)	$CA_{inicial}$ (°)	$CA_{final}$ (°)	$\text{Log}_{10} CA_{final}$
Cerne	controle	68,42 (8,0) b	49,28 (10,9)	1,68 (0,11) bc
	180	69,71 (9,4) ab	56,64 (8,7)	1,75 (0,06) ab
	200	76,74 (12,0) a	64,32 (13,9)	1,80 (0,10) a
Alburno	controle	57,87 (6,6) d	37,32 (8,2)	1,56 (0,10) d
	180	60,97 (9,5) cd	43,83 (7,6)	1,64 (0,71) c
	200	68,35 (8,8) bc	49,75 (9,9)	1,69 (0,08) b
Média Total		67,01 (10,9)	50,19 (13,2)	1,69 (0,12)

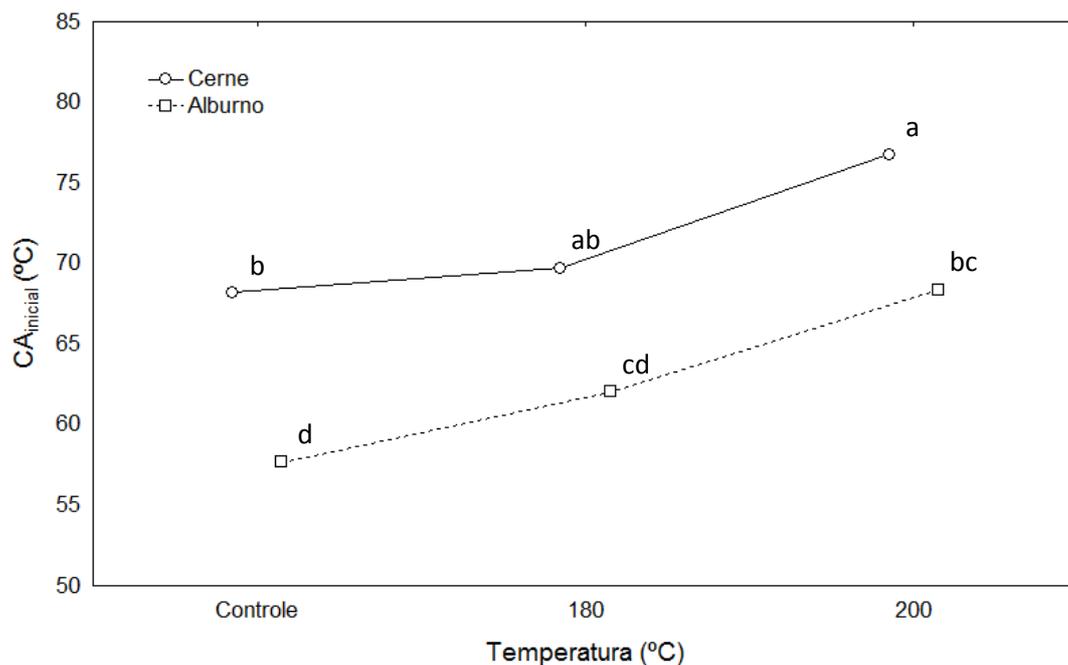
Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si segundo o teste de Tukey. Valores entre parêntesis = desvio padrão.

A menor molhabilidade apresentada pelo cerne pode ser explicada pelo maior teor de extrativos, os quais variam muito em sua composição. Segundo Gardner et al. (1995) devido à complexidade em sua composição, o grupo de extrativos têm um efeito relevante na molhabilidade da madeira pois alguns deles quando presentes na interface da mesma (extrativo-líquido) podem orientar o seu grupo funcional hidrofílico para o grupo polar do líquido estabelecendo ligações de hidrogênio, e assim proporcionar uma alteração aparente na tensão superficial do líquido, ou ainda na tensão interfacial entre a madeira, os extrativos e o líquido, diminuindo ou aumentando a energia da superfície da madeira e conseqüentemente interferindo em uma maior ou menor molhabilidade.

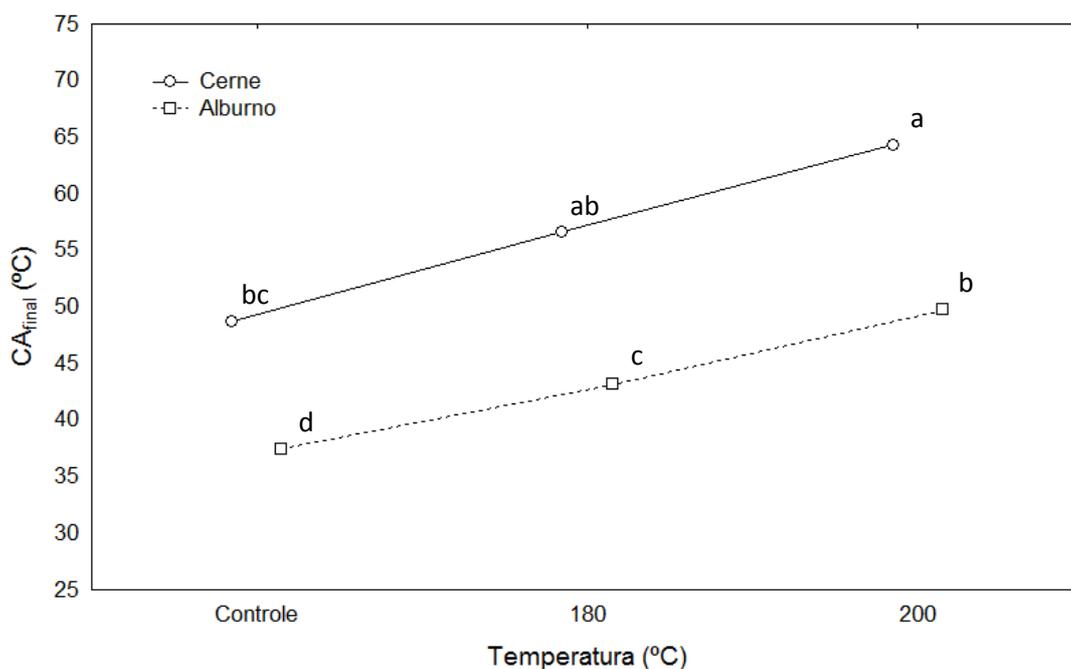
Ao analisarmos o  $CA_{inicial}$  e o  $CA_{final}$ , verificamos notavelmente o efeito do aumento da temperatura. Independentemente do tipo de madeira, a temperatura causou um aumento gradativo no ângulo de contato (Tabela 11). Para  $CA_{inicial}$ , somente a madeira modificada a 200°C diferenciou-se significativamente da madeira não modificada tanto para cerne quanto para alburno enquanto os tratamentos a 180°C e 200°C não se diferenciaram entre si. A modificação térmica a 200°C causou um acréscimo médio de 8,32° e 10,48° no  $CA_{inicial}$  do cerne e alburno, respectivamente.

Para  $CA_{final}$ , a madeira de cerne modificada a 200°C apresentou um aumento de 30,5% quando comparada à madeira de cerne não modificada. A madeira de alburno apresentou um acréscimo médio no  $CA_{final}$  de 17% e 33% após os tratamentos a 180°C e 200°C, respectivamente (Tabela 11). Esses resultados indicam que a temperatura de 180°C não afetou significativamente a molhabilidade da superfície da madeira de teca mas a temperatura de 200°C diminui a molhabilidade da sua superfície.

Entre os tratamentos, a madeira de cerne modificada a 200°C apresentou a menor molhabilidade ( $CA_{inicial} = 76,74^\circ$  e  $CA_{final} = 64,32^\circ$ ) enquanto a madeira de alburno não modificada apresentou a maior molhabilidade ( $CA_{inicial} = 57,87^\circ$  e  $CA_{final} = 37,32^\circ$ ). A menor molhabilidade da superfície da madeira modificada a 200°C pode ser explicado pela inativação da sua superfície. De acordo com o Forest Products Laboratory (2010), a inativação da superfície é causada pela migração de extrativos hidrofóbicos para a superfície, processo natural da madeira, ou pela modificação físico-química da superfície, neste caso ocasionado pela modificação térmica.



**Figura 16.** Efeito da temperatura no ângulo de contato inicial ( $CA_{inicial}$ ) da madeira de teca.



**Figura 17.** Efeito da temperatura no ângulo de contato final ( $CA_{final}$ ) da madeira de teca.

A alteração química da superfície da madeira modificada termicamente foi estudada por Sernek et al. (2004) e Wang et al. (2015) pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*), a qual fornece a composição elementar (carbono e oxigênio) presentes na superfície da madeira. Sernek et al. (2004) analisaram a composição química da superfície da madeira de duas espécies (*Liriodendron tulipifera* e *Pinus taeda*) tratadas a 156°C, 172°C e 187°C. As madeiras expostas a temperatura mais severa apresentaram a mais elevada relação C1/C2 em comparação ao controle, sendo que o componente C1 surge dos extrativos e lignina, enquanto que o componente C2 pode surgir de todos os constituintes da madeira, mas

predominantemente da celulose (SERNEK et al., 2004). Quanto maior a razão C1/C2, maior é a concentração relativa de extrativos da superfície de madeira (BORAS; GATENHOLM, 1999), mostrando que altas temperaturas causam a exsudação dos extrativos (MARTINO et al., 2002), resultando em uma superfície mais hidrofóbica. Wang et al. (2015) observaram que o cerne de *Pinus sylvestris* L. apresentou uma relação C1/C2 mais elevada que o alburno de *Populus cathayana* Rehd., independentemente de ser ou não modificada termicamente. Esse fato pode ser atribuído às maiores unidades de lignina guaiacil e ao teor de extrativos.

Sernek et al. (2004) também constataram que a superfície da madeira de *Pinus taeda* é mais hidrofóbica que aquela da madeira de *Liriodendron tulipifera*, portanto o ângulo de contato da madeira de *Pinus taeda* é significativamente maior. Isso, deve-se ao fato do *Pinus taeda* conter uma quantidade mais elevada e um tipo mais hidrofóbico de extrativo (terpenos não-polares) (FENGEL; WEGENER, 1984), enquanto o *Liriodendron tulipifera* apresenta extrativos mais polares e menor quantidade de compostos orgânicos voláteis (COV) (BANERJEE, 2001). Além disso, a madeira de *Pinus taeda* apresentou mais lignina (27%) do que a madeira de *Liriodendron tulipifera* (20%), o que também contribui para reduzir a molhabilidade das superfícies (FENGEL; WEGENER, 1984) devido a sua menor higroscopicidade. Portanto, quando a superfície da madeira é submetida a altas temperaturas, ela pode conter elevados teores de extratos não polares (hidrocarbonetos) e COVs, repelindo a água. Consequentemente, a superfície hidrofóbica apresenta um ângulo de contato elevado e uma baixa capacidade de umedecimento.

Nossos resultados corroboram com aqueles obtidos por outros autores. Sernek et al. (2004) verificaram que à medida que a modificação térmica se tornou mais agressiva, o ângulo de contato aumentou. Kocafe et al. (2008) também observaram uma redução na molhabilidade da superfície das madeiras de *Fraxinus americana* e *Acer rubrum* após a modificação térmica a 205-215°C. Metsä-Kortelainen e Viitanen (2012) também observaram uma menor molhabilidade para as madeiras de *Picea abies* e *Pinus sylvestris* após a modificação térmica, sendo que a repelência à água foi maior para a madeira de *Pinus sylvestris*. Cademartori et al. (2013) também observaram menor molhabilidade para a madeira de *Eucalyptus cloeziana* modificada a 180-240°C. Huang et al. (2012), utilizando um modelo de umedecimento dinâmico para descrever e quantificar o ângulo de contato de líquidos na superfície de madeira modificada termicamente, concluíram que o tratamento reduz a taxa de penetração da gota de água.

### Ângulo de contato médio

Através do teste não-paramétrico de Wilcoxon-Mann-Whitney (valor de Z) foram observadas diferenças significativas entre cerne e alburno para  $CA_{\text{médio}}$ , sendo que o ranking dos somatórios dos postos foi superior para o cerne quando comparado ao alburno com valores de 7186 e 4139, respectivamente ( $Z = 5,72$ ,  $p < 0,05$ ) (dados não tabelados). O  $CA_{\text{médio}}$  do grupo da madeira de cerne foi de 60,90° enquanto no grupo da madeira alburno foi de 45,72° (Tabela 12).

Comparando-se os valores médios de  $CA_{\text{médio}}$  dentro de cada grupo de madeira, nota-se que os mesmos sofreram variações significativas após a modificação térmica (Tabela 12). A madeira de cerne sofreu uma variação de aproximadamente 14° enquanto que o alburno sofreu uma variação de aproximadamente 9° para a temperatura de 200°C (Figura 18). Entretanto, o tratamento a 180°C não afetou o  $CA_{\text{médio}}$  das madeiras de cerne e alburno (Figura 18).

**Tabela 12.** Análises estatísticas descritivas (média e desvio padrão) e valor F do ângulo de contato médio ( $CA_{\text{médio}}$ ) da madeira de teca.

Temperatura (°C)	Cerne	Alburno
	$CA_{\text{médio}}$ (°)	$CA_{\text{médio}}$ (°)
Controle	54.18 (10.3) c	45.91 (5.9) c
180	60.10 (9.4) bc	48.81 (7.4) bc
200	68.41 (14.1) a	54.26 (9.21) a
Média total	60.90 (12.7)	45.72 (8.3)
Valor F	9.72*	6.34*

Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si segundo o teste de Tukey. \* Significativo à 95% de probabilidade.

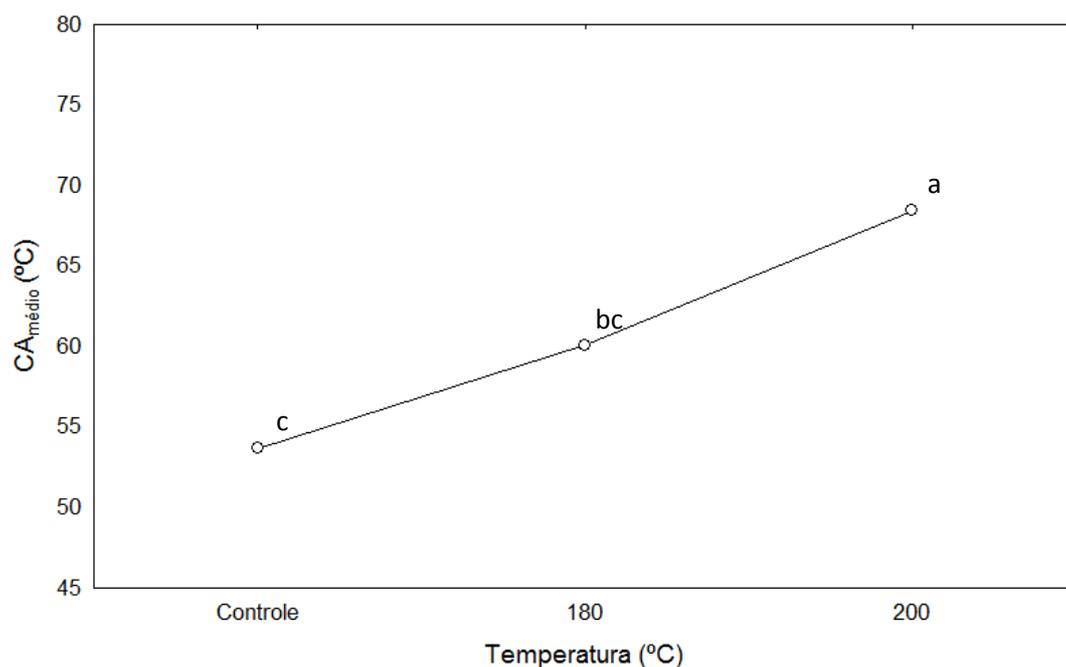
Pétrissans et al. (2003) avaliaram a variação do ângulo de contato ( $\Delta\theta_a$ ) de quatro espécies de madeira após a modificação térmica, o menor valor foi apresentado pelo *Fagus sylvatica* (16,2°) enquanto os valores mais pronunciados foram apresentados pela *Picea karst* (44,7°), *Pinus sylvestris* (62,4°) e *Populus nigra* (85,8°).  $\Delta\theta_a$  foi significativamente menor para a madeira de *Fagus sylvatica* em comparação com as outras espécies. De acordo com esses autores, estes resultados são interessantes para aplicações industriais, tais como a colagem e revestimento da madeira, em que é essencial ter conhecimento sobre as alterações na superfície da madeira e sua relação com as propriedades de molhagem.

Analisando as modificações químicas das quatro espécies de madeira modificadas a 240°C pela análise de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{13}\text{C}$ , Pétrissans et al. (2003) observaram diferenças importantes entre as madeiras modificadas e não modificadas termicamente ao nível de cristalinidade de carboidratos. Os carbonos C4 e C6 da celulose resultaram em dois picos típicos de 89 e 85 ppm para a região cristalina da celulose e 66 e 65 ppm para a região amorfa nas madeiras modificadas e não modificadas, respectivamente. O aumento considerável nos picos a 89 e 66 ppm indica uma maior cristalinidade nas madeiras modificadas termicamente que conduzem a um material mais hidrofóbico. Vários estudos relatam que a sorção de água pela celulose amorfa é maior do que para as celulosas cristalinas, e, portanto, a maior hidrofobicidade da madeira modificada termicamente pode ser explicada pelo aumento da cristalinidade da celulose (PIZZI; STEPHANOU, 1993).

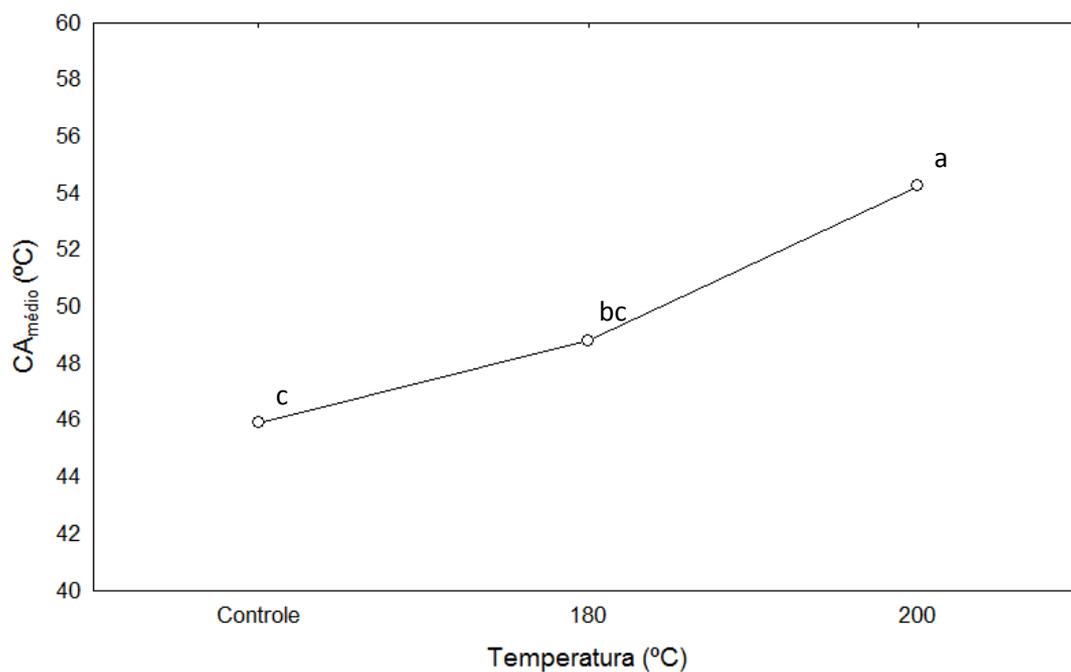
Wang et al. (2015) avaliaram a relação entre o comportamento dinâmico de molhamento e os componentes químicos de duas espécies modificadas termicamente utilizando três parâmetros (perda de massa, razão C1/C2 e razão O/C). Esses autores verificaram o aumento da razão C1/C2 e da perda de massa e o decréscimo da razão O/C. As reações de desidratação das hemiceluloses foram capazes de degradar grupos OH durante a modificação térmica, o que resultou na redução da penetração da água na superfície da madeira. A dinâmica mostrou uma melhor correlação com O/C do que com a razão C1/C2 em todas as amostras, indicando que o teor dos grupos OH na superfície de madeira desempenhou um papel fundamental no comportamento dinâmico de molhagem de superfície de madeira.

As modificações químicas causadas pela modificação térmica são recorrentes na literatura, ressaltando sua importância para explicar o comportamento de molhabilidade nas superfícies da madeira de cerne e alburno, além de outros fatores que já foram ressaltados anteriormente.

(A) Cerne



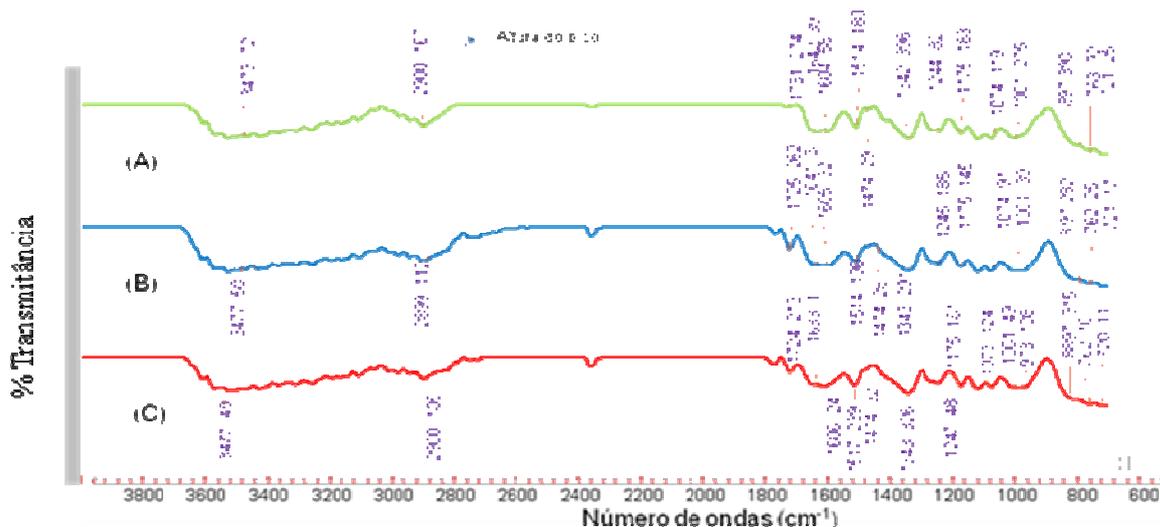
(B) Alburno



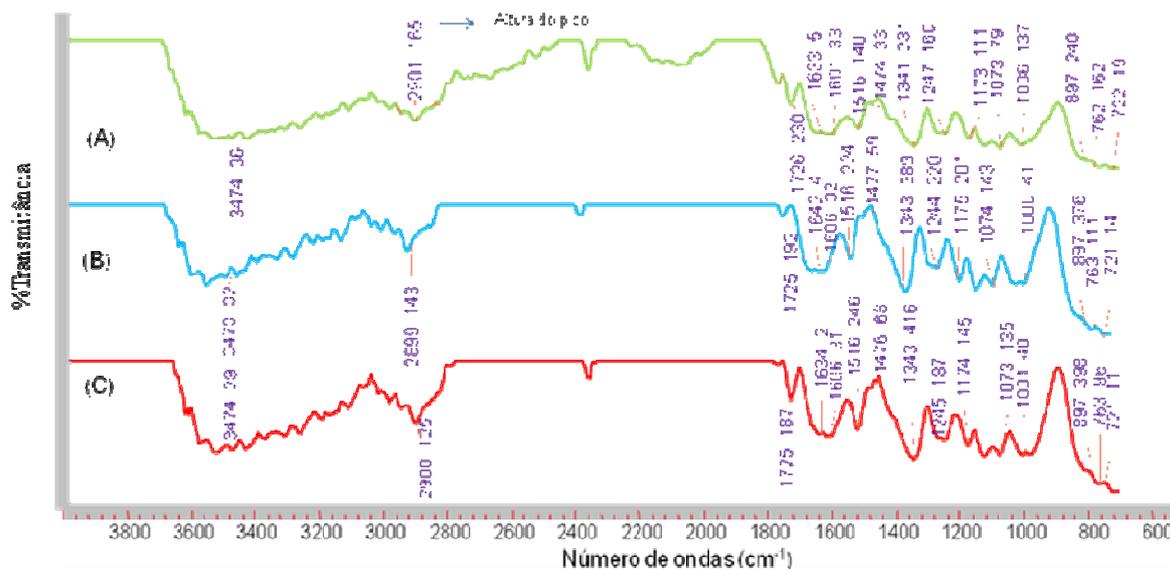
**Figura 18.** Efeito da temperatura no ângulo de contato médio ( $CA_{\text{médio}}$ ) da madeira de teca.

## 4.2 Modificação química

Os espectros FTIR das madeiras de cerne e alburno não modificada e modificadas termicamente são apresentados nas Figuras 19 e 20. A Tabela 4 apresenta o resumo das bandas de infravermelho observadas nos picos dos espectros das madeiras de cerne e alburno modificadas e não modificadas termicamente. O efeito da modificação térmica no cerne e no alburno foi avaliado pelos picos correspondentes à lignina, aos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses) e aos extrativos, especificamente para quinonas e óleos presentes na madeira de teca.



**Figura 19.** Espectro FTIR da madeira de cerne. A: madeira não modificada. B e C: madeiras modificadas a 180°C e 200°C, respectivamente.



**Figura 20.** Espectro FTIR da madeira de alburno. A: madeira não modificada. B e C: madeiras modificadas a 180°C e 200°C, respectivamente.

A altura do pico  $3470\text{ cm}^{-1}$  atribuído aos grupos OH diminuiu significativamente para as madeiras de cerne e alburno modificadas termicamente (Figuras 19 e 20). No tratamento a  $180^{\circ}\text{C}$  o decréscimo foi na ordem de 31% e 11% no cerne e alburno, respectivamente, enquanto no tratamento a  $200^{\circ}\text{C}$  foi na ordem de 33% e 19%. Portanto, a redução dos grupos OH foi superior para a temperatura mais agressiva, para ambas madeiras, porém a perda de grupos OH na madeira de cerne foi relativamente superior à madeira de alburno. A perda de grupos OH pode explicar a redução da molhabilidade da madeira de teca, ou seja, os maiores valores de  $CA_{\text{inicial}}$ ,  $CA_{\text{final}}$  e  $CA_{\text{médio}}$ , os quais sofreram efeito da temperatura, sendo a temperatura mais agressiva ( $200^{\circ}\text{C}$ ) com os maiores valores de ângulo de contato (Tabelas 11 e Tabela 12). Isso ocorre, pois, a redução dos sítios de adsorção (região amorfa) da parede celular e dos grupos OH dos polímeros da madeira afetam o mecanismo de umedecimento da madeira e consequentemente a sua estabilidade dimensional (JÄMSÄ; VIITANIEMI, 2001).

**Tabela 13.** Resumo das bandas de infravermelho observadas nas madeiras de cerne e alborno de teca não modificadas e modificadas termicamente.

Número de ondas (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição da banda	Polímero
≈ 3470	Estiramento O-H	Polímeros <sup>[1]</sup>
≈ 2900, ≈ 2943	Estiramento CH-sp <sup>3</sup>	Polímeros <sup>[2]</sup>
≈ 1725	Estiramento C=O de carbonilas, carboxilas e de grupos acetil; e em xylanas	Óleos <sup>[3]</sup> ; celulosas e Hemicelulosas <sup>[4-5]</sup>
≈ 1640	Conjugação C=O com dois anéis aromáticos	Quinonas <sup>[3]</sup>
≈ 1514	Vibração do esqueleto aromático (C=C) na lignina Guaracil > Siringil	Lignina <sup>[1]</sup>
≈ 1474	Deformação C-H na lignina e carboidratos; Deformação angular simétrica de CH <sub>2</sub> e deformação angular assimétrica de CH <sub>3</sub>	Lignina <sup>[1]</sup> ; óleos e ceras <sup>[3]</sup>
≈ 1342	Deformação C-H <sub>2</sub> ; Deformação simétrica de CH <sub>3</sub>	Celulosas e hemicelulosas <sup>[1]</sup> ; óleos <sup>[3]</sup>
≈ 1245	Estiramentos C-C, C-O e C=O G condensado > G eterificado; Estiramento C-O	Lignina <sup>[1]</sup> ; óleos <sup>[3]</sup>
≈ 1175	Estiramento C-O-C; Estiramento C-O	Celulosas e hemicelulosas <sup>[6]</sup> ; óleos <sup>[3]</sup>
≈ 1074	Estiramento C-O de álcool secundário; estiramento C-O de éster em metoxila e em ligações B-O-4 da lignina	Celulosas e hemicelulosas <sup>[1]</sup> ; lignina <sup>[7]</sup>
≈ 1000	Estiramento C-O de álcool primário	Celulosas e hemicelulosas <sup>[1]</sup>
≈ 720, ≈ 760	Deformação angular fora do plano (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n>4	Óleos e ceras <sup>[3]</sup>

<sup>[1]</sup> Faix (1992). <sup>[2]</sup> Faix (1991). <sup>[3]</sup> Barbosa (2007). <sup>[4]</sup> Fengel; Ludwig (1991). <sup>[5]</sup> Lionetto et al. (2012). <sup>[6]</sup> Pandey (1999). <sup>[7]</sup> González-Pena; Hale (2011).

As hemicelulosas são os principais responsáveis pela absorção de umidade, mas a celulose acessível, a celulose nanocristalina, a lignina e a superfície da celulose cristalina também desempenham um papel importante (MOHANTY et al., 2000). Sendo assim, foram calculados os teores relativos da cristalinidade da celulose, da região amorfa da celulose e da lignina (Tabela 14). A cristalinidade relativa da celulose foi estimada pela razão entre as alturas dos picos de 1474 cm<sup>-1</sup> e 897 cm<sup>-1</sup>, os quais correspondem a C-H na lignina e a deformação C-H<sub>1</sub> do anel de glicose da celulose, respectivamente; e entre os picos 1342 cm<sup>-1</sup> e 2900 cm<sup>-1</sup> atribuídos ao estiramento C=O de carbonilas e ao estiramento CH-sp<sup>3</sup> (ATES et al., 2009; TUONG; LI, 2010). Para a região amorfa da celulose foram utilizados os picos a 2900 cm<sup>-1</sup> e 1074 cm<sup>-1</sup>, os quais correspondem a CH-sp<sup>3</sup> e ao estiramento C-O de álcool secundário, respectivamente; e os picos entre 2900 cm<sup>-1</sup> e 3474 cm<sup>-1</sup>, os quais correspondem a CH-sp<sup>3</sup> e ao estiramento O-H, respectivamente (FACKLER et al., 2011; TEMIZ et al., 2006).

O teor relativo da cristalinidade da celulose da madeira modificada termicamente aumentou em relação à madeira controle (Tabela 14), corroborando com os resultados de outros autores (TUONG; LI, 2010). A madeira modificada de cerne teve um acréscimo na cristalinidade da celulose na ordem de 20,4% e 31,5% para as temperaturas de 180°C e 200°C, respectivamente, enquanto na madeira modificada de alborno, esse acréscimo foi na ordem de 7,65% e 9,65% para as temperaturas de 180°C e 200°C, respectivamente. Portanto, o aumento foi superior na temperatura de 200°C, para ambas as madeiras, porém o acréscimo da cristalinidade na madeira de cerne foi relativamente superior à madeira de alborno. O aumento da cristalinidade da celulose após a modificação térmica tem sido relatado por

vários autores para diferentes espécies de madeira. Buyian et al. (2000) analisando o comportamento da madeira de *Eucallyptus grandis* modificada termicamente, verificaram que as moléculas de celulose se rearranjam dentro das regiões amorfas, levando-as a cristalização. As xiloses e as manoses não degradadas com a modificação térmica são capazes de aumentar a cristalização da celulose, contribuindo com o aumento da cristalinidade e da espessura da região cristalina do polímero (BUYIAN et al., 2000). Li et al. (2015) avaliando o comportamento da madeira de teca modificada termicamente observaram nos espectros de segunda derivada (SD-IR) um aumento na vibração de estiramento no anel da glicose, provavelmente devido à clivagem de hidratos de carbono, à desidratação de carboidratos amorfos e/ou à cristalização da região paracristalina da celulose, o que pode causar o aumento da percentagem de celulose cristalina.

**Tabela 14.** Valores relativos da cristalinidade e da região amorfa da celulose e da lignina da madeira de teca não modificada e modificada termicamente.

Madeira	Temperatura (°C)	Cristalinidade da celulose		Região amorfa da celulose		Lignina
		C-H/CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> /C-H	C-H/C-O-C	C-H/O-H	
		1474/897	1342/2900	2900/1074	2900/3474	
Cerne	controle	0,074	2,33	1,40	2,31	0,46
	180	0,099	2,51	1,23	2,24	0,67
	200	0,1	3,00	0,84	2,18	0,75
Alburno	controle	0,13	2,78	1,98	4,58	0,58
	180	0,15	2,79	0,98	4,46	0,59
	200	0,17	3,32	0,92	4,31	0,61

A degradação das hemiceluloses e da região amorfa também favorecem o aumento da proporção da região cristalina da celulose na madeira (HILL, 2006). Além da degradação dos grupos OH<sup>-</sup>, o aumento da cristalinidade da celulose é outro fator que pode estar contribuindo para aumentar a hidrofobicidade da madeira de teca após a modificação térmica (Tabelas 2 e 3). Tjeerdsma et al. (1998) avaliando a adsorção de água na madeira modificada termicamente observaram redução significativa da mesma, e esse fato foi atribuído ao aumento na proporção relativa da celulose cristalina já que nessa região os grupos OH<sup>-</sup> não são de fácil acesso às moléculas de água. Tsuchikawa e Siesler (2003) atestam que a penetração de solvente na região amorfa da madeira é mais rápida do que nas regiões cristalinas.

O teor relativo de lignina foi calculado pela razão entre as alturas dos picos de 1514 cm<sup>-1</sup> e 897 cm<sup>-1</sup>, os quais correspondem à vibração do anel aromático da lignina e à deformação C-H<sub>1</sub> do anel de glicose da celulose. Na Tabela 15, observa-se o acréscimo dessa razão com o aumento da temperatura, para ambas madeiras, ou seja, houve o aumento relativo na quantidade de lignina na madeira modificadas. O aumento no teor relativo de lignina após a modificação térmica também foi observado por Poubel et al. (2013) e de Moura et al. (2012). Na madeira modificada de cerne houve um aumento de 45% e 63% no teor relativo de lignina para as temperaturas de 180°C e 200°C, respectivamente, enquanto na madeira de alburno esse aumento foi de 1,7% e 5,1%, respectivamente. Portanto, o aumento foi superior para o tratamento a 200°C, para ambas madeiras, porém o aumento na madeira de cerne foi relativamente superior à madeira de alburno. Durante a modificação térmica, reações de condensação e degradação na estrutura da lignina e reações de despolimerização de hidratos de carbono podem ser desencadeadas sob a catálise do ácido acético liberado. Li et al. (2015) estudando a madeira de teca modificada termicamente observaram pela espectroscopia FTIR por transmitância (pastilha de KBr) o aumento da intensidade da banda a 1328 cm<sup>-1</sup> atribuída à vibração de C<sub>1</sub>-H em celulose e vibração de C<sub>1</sub>-O siringil derivada de

estruturas condensadas na lignina, evidenciando reações de condensação na estrutura da lignina.

A madeira de cerne de teca apresenta alta durabilidade natural e alta estabilidade dimensional, propriedades conferidas em parte pela presença de ceras e óleos formados e depositados nas células, responsáveis pela redução de absorção de água, e pela tectoquinona, um preservativo natural, de natureza fenólica (HAUPT et al., 2003). Sendo assim, para avaliar a presença desses compostos e as modificações ocasionadas pela modificação térmica na sua composição foram determinados os teores relativos de extrativos, quinonas e óleos nas madeiras não modificadas e modificadas termicamente (Tabela 15). Para o cálculo das intensidades de extrativos, quinonas e óleos foi utilizada a razão entre as alturas dos picos atribuídos à cada um desses compostos e a altura do pico atribuído à lignina, o qual refere-se a  $1514\text{ cm}^{-1}$  de acordo com a metodologia de Sarkanen et al. (1967a, 1967b), Sun et al. (2011) e Gonçalves e Schuchardt (1999). Esta banda, típica do alongamento de anéis aromáticos, foi selecionada como uma referência interna, já que a mesma apresenta uma intensidade relativamente constante (FAIX, 1992).

**Tabela 15.** Teores relativos de extrativos, quinonas e óleos da madeira de teca não modificada e modificada termicamente.

Madeira	Temperatura(°C)	Extrativos	Quinonas	Óleos	Óleos e ceras
		1600/1514	1640/1514	1725/1514	722/1514
Cerne	controle	0,32	0,21	1,52	0,13
	180	0,16	0,015	1,37	0,089
	200	0,10	0,004	0,89	0,046
Alburno	controle	0,13	0,020	0,95	0,07
	180	0,08	0,010	0,51	0,03
	200	0,07	0,005	0,46	0,02

A menor molhabilidade apresentada pelo cerne não modificado pode ser explicada pelo maior teor de extrativos (Tabela 15). O teor relativo de extrativos do cerne não modificado foi 60% maior quando comparado ao alburno não modificado. Após os tratamentos à 180 e 200°C, os teores relativos dos extrativos do cerne caíram para 50% e 31% e no alburno para 61,5% e 53,8%, respectivamente. A presença da quinona foi mais pronunciada no cerne não modificado, cujo teor relativo foi da ordem de 21%, enquanto no alburno não modificado o teor relativo foi da ordem de 2%. A intensidade do pico a  $1640\text{ cm}^{-1}$  atribuída a conjugação C=O em quinonas diminuiu com a temperatura. Sendo que essa redução foi relativamente superior para as madeiras (cerne e alburno) modificadas a 200°C. Li et al. (2015) estudando as modificações químicas da madeira de teca modificada termicamente pela espectroscopia FTIR e espectroscopia de correlação bidimensional no infravermelho (2D-IR), verificaram a sensibilidade dos grupos funcionais das quinonas a modificação térmica. Paralelamente à diminuição da intensidade do pico da quinona, também houve o decréscimo da intensidade do pico de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , o qual está relacionado às ligações C=C presentes nos anéis aromáticos utilizado como padrão para avaliar a intensidade dos extrativos da madeira. A intensidade do pico a  $1730\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento C=O em óleos e as intensidades dos picos a  $720\text{ cm}^{-1}$  e  $760\text{ cm}^{-1}$  representam a deformação de longas cadeias de  $\text{CH}_2$ , as quais também são característicos de óleos e ceras. A intensidade desses picos é superior na madeira de cerne, o que indica maior quantidade desses grupos na mesma, os quais diminuem com a modificação térmica.

## 5 CONCLUSÕES

A modificação térmica diminuiu a molhabilidade da superfície das madeiras de cerne e alburno de teca, sendo este efeito mais pronunciado nas madeiras modificadas à 200°C. O cerne apresentou menor molhabilidade que o alburno, mesmo após a modificação térmica.

A menor molhabilidade da madeira modificada é explicada pelo aumento relativo do grau de cristalinidade e consequente redução da região amorfa da celulose; e pelo aumento relativo do teor de lignina.

O teor de extrativos no cerne é superior ao alburno. A modificação térmica causou uma redução nos teores de quinona, óleos e ceras na madeira, sendo o efeito crescente com o aumento da temperatura.

A menor molhabilidade do cerne não modificado em relação ao alburno não modificado é causada pelos maiores teores de óleos e ceras.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMORIM, M. R. S.; RIBEIRO, P. G.; MARTINS, S. A.; DEL MENEZZI, C. H. S.; SOUZA, M. R. Surface wettability and roughness of 11 Amazonian tropical hardwoods. **Revista Floresta e Ambiente**, v. 20, n. 1, p. 99-109, 2013.

ATES, S.; AKYILDIZ, M. H.; OZDEMIR, H. Effects of heat treatment on calabrian pine (*Pinus brutia* Ten.) wood. **BioResources**, v. 4, n. 3, p. 1032-1043, 2009.

BANERJEE, S. Mechanisms of terpene release during sawdust and flake drying. **Holzforschung**, v. 55, p. 413-416, 2001.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Editora UFV, Universidade Federal de Viçosa. 2008. 189 p.

BERG, J. C. Role of acid-base interactions in wetting and related phenomena. In: **Wettability**. New York: Marcel Dekker, p. 75-148, 1993.

BHUIYAN, T. R.; HIRAI, N.; SOBUE, N. Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. **J. Wood Sc.**, n. 46, p. 431-436, 2000.

BOONSTRA, M. J.; VAN ACKER, J.; PIZZI, A. Anatomical and molecular reasons for property changes of wood after full-scale industrial heat-treatment. In: **Proceedings Third European Conference on Wood Modification**, 15-16 October, 2007, Cardiff, UK, p. 343-358, 2007.

BÖRAS, L.; GATENHOLM, P. Surface composition and morphology of CTMP fibers. **Holzforschung**, v. 53, p. 188-194. 1999.

BÖRJESSON; T.; STENBERG; B.; SCHNÜRER; J. Near-Infrared Spectroscopy for Estimation of Ergosterol Content in Barley: A Comparison between Reflectance and Transmittance Techniques. **Cereal Chemistry**, v. 84, n. 3, p. 231-236, 2007.

BRUCE, P. Y. Organic Chemistry. Editora Prentice Hall, 4<sup>th</sup> edição, 864 p. 2005.

CADEMARTORI, P. H. G.; SANTOS, P. S. B.; SERRANO, L.; LABIDI, J.; GATTO, D. A. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of Gympie messmate wood. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 360-366, 2013.

CHRISTIANSEN, A. W. Effect of overdrying of yellow-poplar veneer on physical properties and bonding. **Holz Roh- Werkstoff**, v. 52, p. 139-149, 1994.

CRUZ, F. W.; BURNS, S. J.; KARMANN, I.; SHARP, W. D.; VUILLE, M. Reconstruction of regional atmospheric circulation features during the Late Pleistocene in subtropical Brazil from oxygen isotope composition of speleothems. **Earth Planetary Science Letters**, v. 248, p. 494-506, 2006.

DALTIN, D. **Tensoativos – química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DE MOURA, L. F.; BRITO, J. O.; DA SILVA, F. G. Effect of thermal treatment on the chemical characteristics of wood from *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden under different atmospheric conditions. **Cerne**, v. 18, n. 3, p. 449-455, 2012.

- DENES, F. S.; CRUZ-BARBA, L. E.; MANOLACHE, S. Plasma treatment of wood. In: ROWELL, R. M. (Ed.). **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005.
- DUNDAR, T.; AKBULUT, T.; KORKUT, S. The effects of some manufacturing factors on surface roughness of sliced Makoré (*Tieghemella heckelii* Pierre Ex A. Chev.) and rotary-cut beech (*Fagus orientalis* L.) veneers. **Building and Environment**, v. 43, p. 469-474, 2008.
- FABIYI, J. S.; OGUNLEYE, B. M. Mid-Infrared spectroscopy and dynamic mechanical analysis of heat-treated obeche (*Triplochiton scleroxylon*) wood. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 17, n.1, p. 5-16, 2015.
- FAKLER, K.; STEVANIC, J. S.; TERS, T.; HINTERSTOISSER, B.; SCHWANNINGER, M.; SALMÉN, L. FTIR imaging microscopy to localize and characterize simultaneous and selective white-rot decay within spruce wood cells, **Holzforschung**, v. 65, n. 3, p. 411-420, 2011.
- FAIX, O. **Fourier transform infrared spectroscopy**. In: LIN, S. Y.; DENCE, C. W. (ed.) *Methods in lignin chemistry*. Germany: Springer-Verlag, p. 83-109, 1992.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry ultrastructure reactions**. Berlin: Walter deGruyter & Co, 1984.
- FRIHART, C. R. 2004. Adhesive interaction with wood. In: **FUNDAMENTALS OF COMPOSITE PROCESSING PROCEEDINGS OF A WORKSHOP**, Nov 5–6, 2003, Madison, WI. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-149. USDA, For. Serv., For. Prod. Lab. p. 29-53.
- FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood handbook: wood as an engineering material**. General Technical Report FPL-GTR-190. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI: U.S., 2010.
- GARDNER, D. J.; GENERALLA, N. C.; GUNELLS, D. W.; WOLCOTT, M. P. Dynamic Wettability of Wood. **Langmuir**, v. 7, p. 2498-2502, 1991.
- GARDNER, D. J.; WOLCOTT, M. P.; WILSON, L.; HUANG, Y.; CARPENTER, M. **Our understanding of wood surface chemistry in 1995**. Proc. No. 7296. Wood Adhesives 1995. Madison, WI, USA: Forest Products Society. 1995, p. 29-36.
- GINDL, M.; REITERER, G.; SINN, S.E Effects of surface ageing on wettability, surface chemistry, and adhesion of wood. **Holz Roh Werkst.**, v. 62, p. 273–280, 2004.
- GONÇALVES, A.; SCHUCHARDT, U. Oxidation of organosolv lignins in acetic acid: Influence of oxygen pressure. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 77, p. 127-132, 1999.
- GOOD, R. J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. In: *Contact Angle, Wettability and Adhesion*. ed. K.L. Mittal. VSP, Utrecht, The Netherlands, p. 3-36, 1993.
- HAKKOU, M.; PÉTRISSANS, M.; ZOULALIAN, A.; GÉRARDIN, P. Investigations of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n. 1, p. 1-5, 2005.

HAUPT, M.; LEITHOFF, D.; MEIER, D.; PULS, J.; RICHTER, H. G.; FAIX, O. Heartwood extractives and natural durability of plantation grown teakwood (*Tectona grandis* L.): a case study. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 61, n. 6, p. 473-474, 2003.

HILL, C. A. S. **Wood modification: Chemical, thermal and other processes**. England: John Wiley & Sons, Ltd. 2006. 239 p.

HSE, C. H. Gluability of southern pine earlywood and latewood. **For. Prod. J.**, v. 18, n. 12, p. 32-36, 1968.

HUANG, X, KOCAEFE, D; BOLUK, Y. A. Pichette, Changes in wettability of heat-treated wood due to artificial weathering, **Wood Sci. Technol**, v. 3, p. 1-23, 2012.

HUMBERT, F.; QUILÈS, F. *In-situ* study of early stages of biofilm formation under different environmental stresses by ATR-FTIR spectroscopy. **Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances**, v. 2, p. 889-895, 2011.

HUSSAIN, H.; KROHN, K.; AHMAD, V. U.; MIANA, G. A.; GREEN, I. R. Lapachol: an overview. **Arkivoc**, p. 145-171, 2007.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira**. Curitiba:FUPEF/Série didática no1/98, 1998. 128 p.

JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. Heat treatment of wood: better durability with out chemicals. In: RAPP, A.O. Review on heat treatments of wood. In: SPECIAL SEMINAR: ENVIRONMENTAL OPTIMISATION OF WOOD PROTECTION, 2001. Antibes, France.**Proceedings...** Antibes, France: COST ACTION E 22, 2001, p.21-26.

JORGE, C. Análise Instrumental - Conceitos e avanços da análise no infravermelho **Química e Derivados**, n. 413, 2003.

KOCAEFE, D.; PONCSAK, S.; DORÉ, G.; YOUNSI, R. Effect of heat treatment on the wettability of white ash and soft maple by water. **Holz Roh Werkst.**, v. 66, p. 355-361, 2008

KRÜSS GmbH. **Software for drop shape analysis DSA 1 v 1.92 for contact angle measurements systems**. User manual v1.92-05. 2011.

LI, M. Y.; CHENG, S. C.; LI, D.; WANG, S. N.; HUANG, A. M.; SUN, S. Q. Structural characterization of steam-heat treated *Tectona grandis* wood analysed by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy. **Chinese Chemical Letters**, v. 26, p. 221-225, 2015.

LOPES, J. O.; GARCIA, R. A.; NASCIMENTO, A. M.; LATORRACA, J. V. F. Uniformização da cor da madeira jovem de teca pela termorreificação. **Revista Árvore**, v. 38, n. 3, p. 561-568, 2014.

MALDAS, D.; KAMDEM, D. P. Surface characteristics of chromated copper arsenate (CCA)-treated red maple. **J. Adhesion Sci. Technol.**, v. 12, n. 7, p. 763-772, 1998

MANTANIS, G. I.; YOUNG, R. A. Wetting of wood. **Wood Sci. Technol.**, v. 31, p. 339-353, 1997.

- MARRA, A. A. Technology of wood bonding. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 453 p.
- MARTINO, C. J.; SHRAUTI, S.; BANERJEE, S.; OTWELL, L. P.; PRICE, E.W. Flake drying temperature affects mat properties during pressing. **Holzforschung**, v. 56, p. 558-562, 2002.
- MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276/277, n. 1, p. 1-24, 2000.
- MOREIRA, R. Y. O.; ARRUDA, M. S. P.; ARRUDA, A. C.; SANTOS, L. S.; MÜLLER, A. H.; GUILHON, G. M. S. P.; SANTOS, A. S.; TEREZO, E. Antraquinonas e naftoquinonas do caule de um espécime de reflorestamento de *Tectona grandis* (Vernaceae). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 16, n. 3, p. 392-396, 2006.
- NAUMANN, D. **Infrared spectroscopy in Microbiology**. Encyclopedia of Analytical Chemistry, ed. R. A Meyers, Chichester, 2000, 102-131 p.
- NIAMKÉ, F. B.; AMUSANT, N.; CHARPENTIER, J.-P.; CHAIX, G.; BAISSAC, Y.; BOUTAHAR, N.; ADIMA, A. A.; KATI-COULIBALY, S.; JAY-ALLEMAND, C. Relationships between biochemical attributes (non-structural carbohydrates and phenolics) and natural durability against fungi in dry teak wood (*Tectona grandis* L. f.). **Annals of Forest Science**, v. 68, p. 201-211, 2011.
- NIDAVANI, R. B.; MHALAKSMI, A. M. Teak (*Tectona grandis* Linn.): renowned timber plant with potential medicinal values. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 6, n. 1, p. 48-54, 2014.
- NUNES, C. S.; DO NASCIMENTO, A. M.; GARCIA, R. A.; LELIS, R. C. C. Qualidade de adesão das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* tratadas termicamente. **Scientia Forestalis**, v. 44, n. 109, p. 41-56, 2016.
- OSS, C. J. van **Interfacial forces in aqueous media**. New York: Marcel Dekker, 1994.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introdução à espectroscopia**. Editora CENGAGE, 2010, 716 p.
- PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P.; EL BAKALI, I.; SERRAJ, M. Wettability of heat-treated wood. **Holzforschung**, v. 57, n. 3, p. 301-307, 2003.
- PIAO, C.; WINANDY, J. E.; SHUPE, T. F. From hydrophilicity to hydrophobicity: a critical review: part I. Wettability and surface behavior. **Wood and Fiber Science**, v. 42, 4, p. 490-510, 2010.
- PIZZI, A.; STEPHANOU, A. On the chemistry, behavior, and cure acceleration of phenol-formaldehyde resins under very alkaline conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 49, n. 12, p. 2157-2170, 1993.
- POPESCU, C. M.; POPESCU, M. C. A near infrared spectroscopic study of the structural modifications of lime (*Tilia cordata* Mill.) wood during hydro-thermal treatment,

**SpectrochimicaActa Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 115, p. 227- 233, 2013.

POUBEL, D. S.; GARCIA, R. A.; SANTOS, W. A.; OLIVEIRA, G. L.; ABREU, H. S. 2013. Effect of the heat treatment on physical and chemical properties of *Pinus caribaea* wood. **Cerne**, v. 19, n .3, p. 391-398, 2013.

RIBEIRO, C. M. R.; SOUZA, N. A. Esquema geral para elucidação de substâncias orgânicas usando métodos espectroscópico e espectrométrico. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 1026-1031, 2007.

ROUSSET, P.; PERRÉ, P.; GIRARD, P. Modification of mass transfer properties in poplar wood (*P. robusta*) by thermal treatment at high temperature. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 62, n. 2, p. 113-119, 2004.

SARKANEN, K. V.; CHANG, H. M.; ALLAN, G. G. Species variation in lignins. II. Conifer lignins, **Tappi Journal**, v. 50, p. 583-587, 1967b.

SCHEIKL, M.; DUNKY, M. Measurements of dynamic and static contact angles on wood for the determination of its surface tension and penetration of liquids into the wood surface. **Holzforshung**, v. 52, p. 89-94, 1998.

SERNEK, M.; KAMKE, F. A.; GLASSER, W. G. Comparative analysis of inactivated wood surface. **Holzforchung**, v. 58, p. 22-31. 2004.

SHELDON, S.; GARDNER, D. Dynamic adhesive wettability of wood. **Wood and Fiber Science**, v. 33, n. 1, p. 58-68, 2001.

SYRJÄNEN, T. Production and classification of heat treated wood in Finland. In: RAPP, A.O. Review on heat treatments of wood. In: SPECIAL SEMINAR: ENVIRONMENTAL OPTIMISATION OF WOOD PROTECTION, 2001. Antibes, France. **Proceedings...** Antibes, France: COST ACTION E 22, 2001, p.11-20.

SUN, S. Q.; ZHOU, Q.; CHEN, J. B. **Infrared Spectroscopy for Complex Mixtures – Applications in Food and Traditional Chinese Medicine**. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.

TEMIZ, A.; TERZIEV, N.; JACOBSEN, B.; EIKENES, M. Weathering, water absorption and durability of silicon, acetylated and heat-treated wood. **Journal of Applied Polymer Science**, v.102, p.4506-4513, 2006.

TJEERDSMA, B.F.; BOONSTRA, M.; PIZZI, A.; TEKELY, P.; MILITIZ, H. Characterization of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 56, n. 3, p. 149-153, 1998.

TJEERDSMA, B. F.; MILITIZ, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 63, n. 2, p. 102-111, 2005.

TSUCHIKAWA, S.; SIESLER, H.W. Near-infrared spectroscopic monitoring of the diffusion process of deuterium-labeled molecules in wood. Part II: Hardwood. **Applied Spectroscopy**, v. 57, n. 6, p. 675-681, 2003.

TUONG, V. M.; LI, J. Effect of heat treatment on the change in color and dimensional stability of Acacia hybrid wood. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 1257-1267, 2010.

VICK, C. B. **Adhesive bonding of wood materials. In: Forest Products Society, Madison (ed) Wood as an engineering material.** Chapter 9, p. 1-24, 1999.

VIITANIEMI, P.; JÄMSÄ, S. Modification of wood with heat treatment. VTT Research Report Publications 814, Espoo, Finland, 1994. In: NUOPPONEN, M.; VUORINEN, T.; JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. The effects of a heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. **Wood Science and Technology**, v. 37, p. 109-115, 2003.

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

WANG, W.; ZHU, Y.; CAO, J. Z.; SUN, W. J. Correlation between dynamic wetting behavior and chemical components of thermally modified wood. **Applied Surface Science**, v. 324, p. 332-338, 2015

WEILAND, J. J.; GUYONNET, R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. **Holz als Roh-Werkstoff**, v. 61, n. 2, p. 216-220, 2003.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Ind. Eng. Chem.**, v. 28, n. 8, 1936.

WILLIAMS, R. S. Weathering of Wood. In: ROWELL, R. M. (Ed.). **Handbook of wood chemistry and wood composites.** Florida: CRC Press, 2005. p. 139-185

WIKBERG, H.; MAUNU, S. L. Characterization of thermally modified hard- and softwoods by <sup>13</sup>C CPMAS NMR. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 461-466, 2004.

YAMAMOTO, K.; SIMATUPANG, M. H.; HASHIM, R. Caoutchouc in teak wood (*Tectona grandis* L. f.): formation, location, influence on sunlight irradiation, hydrophobicity and decay resistance. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 56, p. 201-209, 1998.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact angle and wetting properties. In: BRACCO, G.; HOLST, B. (Eds.) **Surface Science Techniques.** Springer Series in Surface Sciences, v. 51, p. 3- 34, 2013.

ZERONIAN, S. H.; COOLE, M. L. Studies on the water sorption isotherms of celluloses and their use for determining cellulose crystallinities. **J. Appl. Polym. Sc.: Appl. Polym. Symp.**, v. 37, p.1053-1069, 1983.

## **CAPÍTULO III**

### **MOLHABILIDADE DA SUPERFÍCIE E CORRELAÇÃO DA COR DA MADEIRA JOVEM DE TECA MODIFICADA TERMICAMENTE SOB EFEITO DO TRATAMENTO UV**

#### **SURFACE WETTABILITY AND COLOR CORRELATION OF THE THERMALLY-MODIFIED TEAK JUVENILE WOOD UNDER UV TREATMENT**

## RESUMO

Os objetivos deste estudo foram avaliar o efeito da radiação ultravioleta (UV) na molhabilidade da superfície da madeira jovem de teca modificada termicamente em condições de envelhecimento acelerado; e a analisar a correlação entre a molhabilidade da superfície e a alteração de cor da madeira de teca após a exposição à radiação UV. Madeiras de cerne e alburno foram tratadas a 180°C e 200°C. O tratamento UV foi realizado em uma câmara QUV/Q-Lab com ciclos de radiação UV entre 42 h e 168 h. Medições de ângulo de contato e cor foram efetuadas na face tangencial das madeiras após cada ciclo de radiação UV. As análises de ângulo de contato foram realizadas com o analisador de formato da gota DSA100. As medições de cor foram realizadas com o espectrofotômetro CM 2600d no espaço de cor L\*a\*b\* CIE 1976. O tratamento UV aumentou a molhabilidade da superfície das madeiras não modificadas e modificadas termicamente. O cerne foi menos molhável que alburno mesmo após a radiação UV, independente da temperatura. A tonalidade vermelha (a\*) do cerne e alburno não modificados aumentou à medida que a molhabilidade da superfície aumentou após 42 h e 126 h de radiação UV, respectivamente. As madeiras de cerne e alburno modificadas a 200°C se tornaram mais claras (aumento de L\*) e com mais pigmento amarelo (b\*) a medida que a superfície se tornou mais molhável (redução do ângulo de contato) após 168 h e 42 h de radiação UV, respectivamente.

**Palavras-chave:** analisador de formato da gota, ângulo de contato, alteração de cor.

## ABSTRACT

The objectives of this study were to evaluate the effect of ultraviolet (UV) radiation on the surface wettability of the thermally-modified teak juvenile wood under accelerated aging conditions; and to analyze the correlation between surface wettability and color change of teak wood after exposure to UV radiation. Heartwood and sapwood were treated at 180°C and 200°C. The UV treatment was performed in a QUV/ Q-Lab chamber with UV radiation cycles between 42 h and 168 h. Contact angle and color measurements were made on the tangential surface of the wood after each cycle of UV radiation. The contact angle analyzes were performed with the DSA100 drop shape analyzer. Color measurements were performed with the CM 2600d spectrophotometer in the color space CIE 1976 L\*a\*b\*. The UV treatment increased the wettability of the surface of the unmodified and thermally-modified woods. The heartwood was less wettable than sapwood even after UV radiation, regardless of temperature. The red hue (a\*) of the unmodified heartwood and sapwood increased as the surface wettability increased after 42 h and 126 h of UV radiation, respectively. Heartwood and sapwood modified at 200°C became darker (L\* reduction) and with less yellow hue (b\*) as the surface became wetter after 168 h and 42 h of UV radiation, respectively.

**Keywords:** drop shape analyzer, contact angle, color change.

## 1 INTRODUÇÃO

A inativação da superfície da madeira afeta a molhabilidade, a qual desempenha um papel importante nos processos de adesão e revestimento (tintas e vernizes). A inativação pode ocorrer naturalmente durante os processos de secagem, usinagem e envelhecimento devido à vários fatores tais como migração dos extrativos hidrofóbicos para a superfície durante a secagem, resultando em uma baixa molhabilidade; acidez dos extrativos (os quais afetam a adesão); oxidação da superfície causada pelo envelhecimento; reorientação molecular dos grupos funcionais da superfície; e fechamento dos microporos da parede celular, o qual reduz a absorção na madeira (CHRISTIANSEN, 1991; FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010).

A madeira modificada termicamente sofre alterações físicas (AWOYEMI; JONES, 2011, BERNABEI; SALVATICI, 2016) e, principalmente, químicas (ESTEVES et al., 2011), que impactam nas propriedades do material. Entre as alterações químicas da madeira modificada termicamente estão a degradação das hemiceluloses; a estrutura modificada da lignina devido à sua reticulação com os subprodutos da degradação térmica; a degradação da região amorfa e o aumento da cristalinidade da celulose (BHUIYAN; HIRAI, 2000); a volatilização dos extrativos originais; e a formação dos novos compostos, como anidrosugar e compostos fenólicos (ESTEVES et al., 2011). Essas reações químicas causam a redução dos grupos OH livres e a inativação da superfície, o que reduz a molhabilidade (KOCAEFE et al., 2008; PETRISSANS et al., 2003; HAKKOU et al., 2005) (discussão do Capítulo II).

As madeiras utilizadas em aplicações externas, devem atender à algumas exigências em termos de qualidade, já que estão sujeitas à ação de fatores bióticos (ex. fungos e insetos) e abióticos (ex. intempéries) que podem ocasionar a degradação física, mecânica e estética do material. A madeira (cerne) de teca (*Tectona grandis* L. f.) apresenta atributos de qualidade que a qualifica para a fabricação de produtos com aplicação externa, tais como boa estabilidade dimensional e alta durabilidade natural. Apesar disso, a madeira de teca não está isenta da ação nociva das intempéries causada principalmente pela radiação ultravioleta (UV), a qual pode causar, por exemplo, alterações perceptíveis na cor original da madeira de teca e aumentar o contraste de cor entre cerne e alburno (GEORGE et al., 2004). Alguns autores (VERNOIS, 2001; GOUVEIA, 2008; GARCIA et al., 2014) reportam que a modificação térmica aumenta a estabilidade da cor da madeira quando exposta à radiação UV.

A radiação UV também tem sido utilizada como um pré-tratamento para ativar/reactivar a superfície da madeira, favorecendo assim a adesão. Gindl et al. (2006) estudaram o efeito do pré-tratamento com radiação UV na molhabilidade da superfície das madeiras de teca e abeto (*Picea abies* Karst) e observaram o aumento da molhabilidade e da energia superficial livre ( $\gamma_s$ ) na superfície de ambas as madeiras. Huang et al. (2012a, 2012d) estudaram o efeito do tempo de radiação UV (após 72, 168, 336, 672, 1008 e 1500 h) na molhabilidade da superfície das madeiras de *Pinus banksiana* (conífera), *Populus tremuloides* e *Betula papyrifera* (folhosas) modificadas termicamente a 210-215°C. Os autores observaram que o ângulo de contato inicial da madeira de *Pinus banksiana* modificado termicamente foi menor que na madeira não modificada após 1008 h de exposição à radiação UV; enquanto nas madeiras de *Populus tremuloides* e *Betula papyrifera* o mesmo comportamento foi observado após 72 h de radiação UV. Isso mostra que a alteração da molhabilidade após a exposição à radiação UV depende da espécie e sua interação com o tratamento térmico. A primeira hipótese deste estudo é que a radiação UV permite reativar a superfície da madeira de teca modificada termicamente, tornando sua superfície mais molhável para a aplicação de revestimentos (ex. verniz). É importante lembrar que o

tratamento UV é superficial, portanto, ele não altera a maior estabilidade dimensional e menor higroscopicidade adquirida pela madeira de teca após a modificação térmica (ver Capítulo I). A radiação UV penetra cerca de 75 µm abaixo da superfície (HON; IFJU, 1978; HON, 1981) podendo causar alterações químicas até a profundidade de 900 µm (HON; IFJU, 1978; HON, 1981; HORN et al., 1992; KATAOKA; KIGUCHI, 2001; PARK et al., 1996; WANG; LIN, 1991)

Os componentes químicos da madeira são sensíveis à radiação UV, entretanto, a lignina é rapidamente degradada pela luz UV devido à forte absorção UV causada pela natureza fenólica da sua arquitetura molecular (FENGEL; WEGENER, 1989). A alteração da cor da madeira pela luz UV é o primeiro indicador das suas alterações químicas pois ela está relacionada à produção de quinonas (extrativos que alteram a cor da madeira) que se inicia após a degradação da lignina por oxidação (LI et al. 2012). Ayadi et al. (2003), Deka et al. (2008), Srinivas e Pandey (2012), Nzokou et al. (2011) e Pandey (2005) também enfatizaram em seus estudos que as mudanças de cor da madeira após a exposição UV são principalmente devido a algumas reações fotoquímicas que ocorrem durante a degradação da lignina (AYADI et al. 2003; MITSUI et al. 2004); formação de carbonilo; extrativos e compostos de baixo teor molecular que são produzidos a partir de lignina por irradiação de luz e as hemiceluloses também têm um papel importante na mudança de cor (MITSUI et al., 2004). Além disso, outra propriedade que é modificada pela radiação UV é a rugosidade a qual afeta diretamente a molhabilidade. Alguns estudos têm mostrado que geralmente a rugosidade superficial da madeira aumenta quando a mesma é exposta por longos períodos de exposição a UV, tornando-a mais áspera (TOMAK, et al. 2013, YILDIZ et al., 2013). Portanto, a segunda hipótese deste estudo é que há uma correlação entre a alteração de cor (variáveis colorimétricas) e a ativação da superfície após a exposição à radiação UV.

Neste contexto, os objetivos deste estudo foram avaliar o efeito da radiação UV na molhabilidade da superfície da madeira jovem de teca modificada termicamente em condições de envelhecimento acelerado; e analisar a correlação entre a molhabilidade da superfície e a alteração de cor da madeira de teca após a exposição à radiação UV.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Fotodegradação da madeira

O crescimento da indústria de produtos de madeira foi acompanhado por uma expansão no uso da mesma em aplicações externas. Contudo, a madeira não tratada, semelhante à outros materiais biológicos, é suscetível à degradação ambiental. A madeira sofre degradação induzida por fatores de intemperismo, como radiação ultravioleta (UV), visível e luz infravermelha), umidade (orvalho, chuva, neve e umidade), temperatura e oxigênio (FEIST et al., 1990). Entre esses fatores, a radiação UV que faz parte da radiação solar é a principalmente responsável por iniciar uma variedade de mudanças químicas e a descoloração da superfície de madeira (FEIST et al., 1990; NUOPPONEN, 2004). A madeira, composta de celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos, é capaz de absorver todos os comprimentos de onda da radiação eletromagnética que inicia a fotodegradação (HON, 1992).

A cor da madeira não tratada exposta a condições externas se altera muito rapidamente, tornando-se amarelada ou amarronzada e em seguida acinzentada (FEIST et al., 1990; FEIST et al., 1982). A cor de madeira se altera durante a intempérie devido à fotodegradação da lignina e dos extrativos de madeira. As estruturas de dupla ligação conjugadas com anel-carbonilo, bifenilo e anel na lignina podem absorver UV leve e reagir com o oxigênio para formar grupos cromóforos como carbonilo ( $C = O$ ) e carboxilo ( $-COOH$ ) (HON, 1992; LIN et al., 1970). A absorção de luz UV também resulta na quebra de elementos químicos cujas ligações são fracas e podem levar à fissuração da madeira (HON, 1984).

Alguns estudos têm demonstrado que a modificação térmica pode proporcionar uma maior estabilidade à cor da madeira, dependendo da espécie, quando exposta às condições de radiação UV. George et al. (2005) afirmam que a modificação térmica e tratamentos fotoquímicos podem ser empregados para aumentar a resistência da madeira à fotodegradação, pois apesar de alterarem a cor original da madeira, eles a tornam mais resistente ao longo do tempo. Isso deve-se ao processo de condensação da lignina durante a modificação térmica que minimiza as reações de radicais livres fenoxil os quais estão entre os grupos capazes de promover alterações na cor da madeira. Assim, um tratamento que estabiliza a cor de madeira concomitantemente induz uma redução na concentração de radicais livres fenoxil (TRIBOULOT, 1993).

A fotodegradação da madeira também afeta o desempenho dos produtos de revestimento, o que representa um problema para sua utilização. Por exemplo, as resinas que contêm compostos absorvedores de UV possuem tempo de vida limitado e exigem manutenção frequente, o que inclui a sua remoção total e preparo de uma nova superfície (FEIST; HON, 1984). Além disso, os produtos semitransparentes permitem que a radiação atinja a superfície da madeira, degradando-a antes mesmo do revestimento (PANDEY; PITMAN, 2002; SILVA; PASTORE, 2004) e reduzindo o grau de adesão entre o produto e o substrato (PANDEY; PITMAN, 2002).

Atualmente o envelhecimento acelerado é uma das técnicas mais utilizadas para o monitoramento da fotodegradação o qual simula os efeitos do intemperismo natural acelerando de 5 a 20 vezes o tempo de exposição. As condições de temperatura, umidade, radiação UV e oxigênio podem ser simuladas e controladas de acordo com o objetivo de cada estudo. Ela tem sido bastante utilizada devido à sua rapidez e por ser não-destrutiva (AYADI et al., 2003; GOUVEIA, 2008; MARTINS et al., 2011; COSTA et al., 2011).

## 2.2 Ativação da superfície por tratamentos UV

Um dos principais fatores que contribuem para a mudança da energia livre da superfície da madeira é a migração de extrativos de baixo peso molecular do interior da madeira para a superfície e a oxidação. A superfície da madeira inativada liga-se fracamente com os adesivos devido a modificações químicas que ocorrem na superfície as quais reduzem a capacidade do adesivo em molhar, fluir, penetrar e curar (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 1999). Para se obter uma boa adesão entre a madeira e um adesivo, ambas as fases devem estar em contato íntimo em um nível molecular (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 1999). Em geral, quatro critérios definem a formação de uma ligação adesiva forte: (1) remoção da camada limite fraca; (2) bom molhamento pelo adesivo líquido; (3) solidificação do adesivo líquido e (4) deformabilidade suficiente para reduzir o efeito dos estresses elásticos na formação da aderência entre a madeira e o adesivo, o que também envolve reticulação química (SCHMIDT, 1998). Para a remoção da camada inativa e se obter uma superfície mais fresca, processos de usinagem são utilizados, como lixar ou aplainar, também são utilizados métodos de abrasão a laser, ou então, métodos de ativação tais como plasma, corona e tratamentos químicos (GINDL, 2002). O método de radiação UV é utilizado principalmente para curar diferentes materiais de revestimento, mas, também tem sido utilizado para aplicações tecnológicas (BURGUER et al., 2001). O processo de ativação da superfície pela radiação UV ainda não soa totalmente compreendidos, e os resultados não são conclusivos. Estudos aprofundados sobre as mudanças químicas que ocorrem na superfície da madeira quando exposta à luz UV ainda são incipientes, tanto para os materiais sintéticos quanto para os bio-polímeros (BURGUER et al., 2001). Semelhante a outros métodos de ativação, o tratamento UV inicia a oxidação superficial (aumento do ácido/base ou component polar), o que leva à introdução de grupos funcionais (carboxílicos) e contribui para o aumento da molhabilidade/adesão e da energia livre de superfície (BURGUER et al., 2001). Cada um dos componentes químicos da madeira (lignina, celulose, hemiceluloses e extractivos) é sensível à radiação UV com conseqüente efeito na deterioração (HON, 1995). A luz UV tem sido utilizada na ativação de superfícies de polímeros sintéticos (isto é, materiais homogêneos, lisos e não porosos) e fibras de juntas simples (BURGUER et al., 2001). Segundo Burger et al. (2001), a ativação da superfície pela luz UV de um bio-polímero heterogêneo e poroso com uma estrutura bem mais complexa como a madeira é um processo mais difícil e mais complexo que deve ser investigado.

## 3 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.1 Material e modificação térmica

Seis árvores de teca (*Tectona grandis* L. f.) com 12 anos de idade foram coletadas de um plantio localizado em Cáceres, Mato Grosso, cujas coordenadas geográficas são latitude 16°04'14''S e longitude 57°40'44''W. Amostras de 150 x 75 x 20 mm<sup>3</sup> (comprimento x largura x espessura) foram preparadas e separadas em dois grupos de madeira: cerne e alburno. O material foi acondicionado em câmara climática à 20°C e 65% de umidade relativa do ar (UR) até atingir massa constante.

As madeiras foram modificadas termicamente em um forno mufla elétrico laboratorial, da marca Linn Elektro Therm, com dimensões de 600 x 600 x 700 mm<sup>3</sup> equipado com um sistema de controle de temperatura e tempo. A modificação térmica foi realizada em quatro etapas: (1) aquecimento do material até 100°C: período corresponde à 2 h; (2) aumento da temperatura de 100°C até a temperatura final de tratamento (180°C e 200°C): período correspondente à 30 min; (3) tempo de tratamento na temperatura final: 2 h e 30 min; e (4) resfriamento do material por aproximadamente 1 h. Após o tratamento, o material foi novamente acondicionado à 20°C e 65% UR até atingir massa constante.

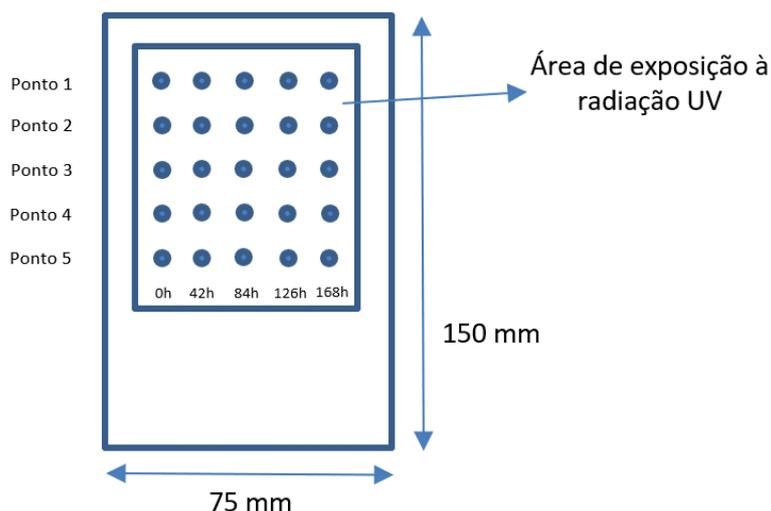
### 3.2 Ensaio de envelhecimento acelerado

O ensaio de envelhecimento acelerado foi realizado em uma câmara QUV Weathering Testers, marca Q-Lab, modelo QUV/Spray adaptada com 8 lâmpadas UVA, as quais simulam a luz solar em uma faixa de comprimento de onda de 295 a 365 nm, com picos de emissão à 340 nm. As madeiras (cerne e alburno) não modificadas e modificadas termicamente foram expostas a radiação UV a diferentes intervalos de tempo: 0, 42, 84, 126 e 168 h à 0,68 W/m<sup>2</sup> com emissões de radiação no comprimento de onda de 340 nm. As amostras foram posicionadas verticalmente nos suportes da câmara de envelhecimento, com uma das faces exposta às lâmpadas fluorescentes UVA-340 tal como descrito por Garcia et al. (2014).

### 3.3 Análises colorimétricas

As análises colorimétricas foram realizadas com o espectrofotômetro CM 2600d da Konica Minolta no espaço de cor L\*a\*b\* CIE 1976 segundo a norma ISO 11664-4:2008. O espaço de cor L\*a\*b\* CIE 1976 é caracterizado por três diferentes coordenadas (L\*, a\* e b\*) em um espaço de cor tridimensional. A axe L\* representa a luminosidade, a qual varia de zero (preto) à 100 (branco), enquanto a\* e b\* representam as coordenadas cromáticas, ambas variando entre -60 e +60. No diagrama de cromaticidade, os sinais positivos e negativos significam aumento na tonalidade vermelha (+a\*), aumento na tonalidade verde (-a\*), aumento na tonalidade amarela (+b\*) e aumento na tonalidade azul (-b\*) (KONICA MINOLTA, 1998). Os parâmetros utilizados para as medições foram iluminante padrão D65, ângulo de observação de 10°, luz especular incluída e abertura de 3 mm («Small Area View» SAV).

As medições de cor foram realizadas em cinco diferentes pontos da amostra correspondendo aos diferentes tempos de exposição à radiação UV (0, 42, 84, 126 e 168h) (Figura 21) para as madeiras de cerne e alburno não modificada (controle) e modificadas termicamente. Foram utilizadas 5 repetições para cada tratamento.



**Figura 21.** Esquema dos pontos de medição das coordenadas colorimétricas ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) e do ângulo de contato na amostra de madeira para os diferentes intervalos de tempo de exposição à radiação UV.

### 3.4 Análise de ângulo de contato

As análises de ângulo de contato da superfície das madeiras não modificadas e modificadas termicamente foram feitas pelo analisador de formato da gota «Drop Shape Analyser DSA100», versão 1.92 da KRÜSS GmbH (Hamburg, Alemanha) (ver Capítulo II).

As análises foram realizadas em ambiente climatizado em que se utilizou água destilada a 20°C como líquido teste, uma seringa dosadora de 100 µl, agulha com 0,5 mm de diâmetro e altura da agulha em relação a superfície do material de 3 mm. O formato da gota foi analisado de forma dinâmica a cada 5 s durante 120 s, resultando em 24 leituras de ângulo de contato para cada ponto analisado. A média das 24 leituras foi utilizada para obter o ângulo de contato médio ( $CA_{\text{médio}}$ ).

As medições de ângulo de contato foram realizadas nos mesmos pontos da amostra em que foram realizadas as medições de cor (Figura 1) para os diferentes intervalos de tempo de exposição à radiação UV (0, 42, 84, 126 e 168h) nas madeiras de cerne e alburno não modificada e modificadas termicamente. Foram utilizadas 5 repetições para cada tratamento.

### 3.5 Análises estatísticas

Uma análise de regressão múltipla foi realizada no programa SPSS 15.0 para avaliar o efeito dos fatores [tipo de madeira: cerne e alburno; temperatura: ambiente (controle), 180°C e 200°C; e tempo de exposição à radiação UV: 0 h, 42 h, 84 h, 126 h e 168 h] no ângulo de contato médio ( $CA_{\text{médio}}$ ).

As demais análises estatísticas foram realizadas no programa STATISTIC 10.0, a normalidade dos dados e a homogeneidade das variâncias foram verificadas pelos testes de Shapiro-Wilk e Levene, respectivamente, a 95% de probabilidade.

Os dados de  $CA_{\text{médio}}$  apresentaram distribuição normal e homogeneidade das variâncias somente quando cada tipo de madeira (cerne x alburno) foi analisado separadamente, portanto, realizou-se análise de variância (Anova) de forma independente para cada tipo de madeira e o teste de Tukey a 95% de probabilidade para comparação entre as médias. A comparação entre cerne e alburno em cada condição de temperatura e tempo de radiação UV foi feita pelo teste não paramétrico de Mann-Whitney U.

Análises de correlação de Pearson foram feitas entre as coordenadas colorimétricas ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) e o  $CA_{\text{médio}}$  ( $^\circ$ ) segundo o tipo de madeira, temperatura e tempo de exposição à radiação UV.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Efeito da radiação UV na molhabilidade da superfície

Na equação de regressão múltipla verifica-se o efeito positivo da temperatura (T) e do tipo de madeira (Mad) e negativo do tempo de radiação UV ( $t_{UV}$ ) no ângulo de contato médio ( $CA_{médio}$ ) da madeira de teca (Equação 8). O tempo de radiação UV foi o fator que mais afetou o ângulo de contato pois apresentou o maior coeficiente beta, seguido pelo tipo de madeira e em seguida pela temperatura.

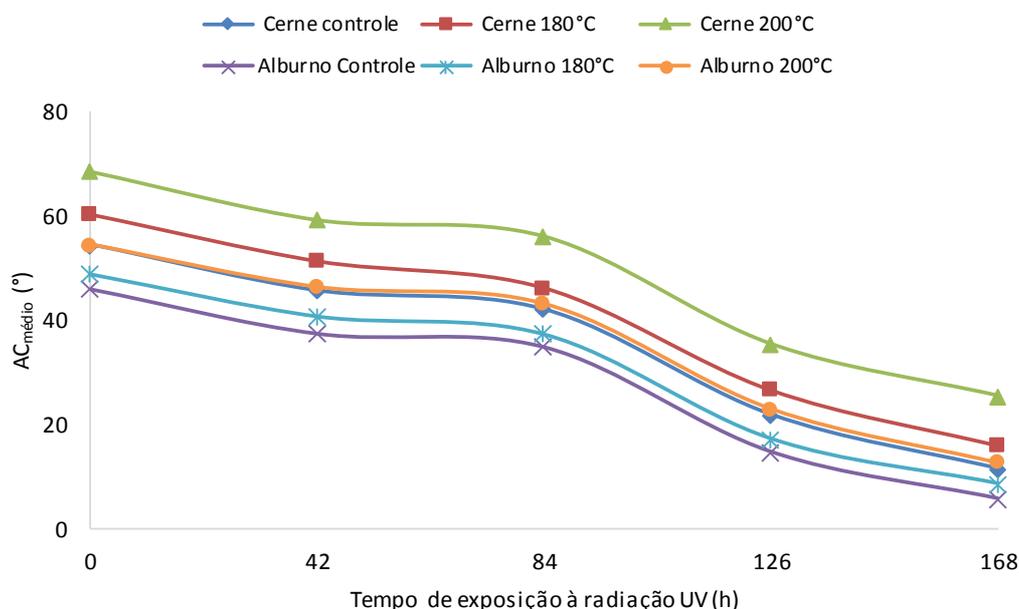
$$CA_{médio} = 65,85 + 9,69Mad + 0,45T - 0,24t_{UV} \quad (8)$$

(0,273)\*    (0,223)\*    (-0,825)\*

O coeficiente de determinação do modelo foi de  $R^2 = 0,902$  o que significa que 90,2% da variação do  $CA_{médio}$  é explicado pelas variáveis tipo de madeira, temperatura e tempo de radiação UV.

A radiação UV apresentou efeito oposto a temperatura. O  $CA_{médio}$  das madeiras de cerne e alburno aumentou com o aumento da temperatura, mas quando as madeiras modificadas termicamente foram expostas à radiação UV, os valores de  $CA_{médio}$  reduziram com o tempo de radiação UV. As madeiras de cerne e alburno tornaram-se mais molháveis (mais hidrofílicas) em função do tempo de exposição à radiação UV para todos os tratamentos (Figura 22).

A Anova mostrou um efeito significativo dos fatores temperatura e tempo de radiação UV no  $CA_{médio}$  das madeiras de cerne e alburno, entretanto, não houve interação significativa entre os dois fatores (Tabela 16). As diferenças entre as médias dos tratamentos são apresentadas na Tabela 17.



**Figura 22.** Efeito do tempo de radiação ultravioleta (UV) no ângulo de contato médio ( $AC_{médio}$ ) da madeira de teca (cerne e alburno) não modificada e modificada termicamente.

**Tabela 16.** Análise de variância (valor F) do ângulo de contato médio ( $CA_{\text{médio}}$ ) da madeira de teca.

Fonte de variação	$CA_{\text{médio}}$	
	Cerne	Alburno
Temperatura	221,40*	66,9*
Tempo de radiação UV	855,94*	403,8*
Temperatura x tempo de radiação UV	0,39 <sup>ns</sup>	0,9 <sup>ns</sup>

\* Significativo a 95% de probabilidade. <sup>ns</sup> Não significativo.

**Tabela 17.** Análises estatísticas descritivas (média e desvio padrão) do ângulo de contato médio ( $CA_{\text{médio}}$ ) da madeira de teca não modificada e modificada termicamente para diferentes tempos de radiação ultravioleta (UV).

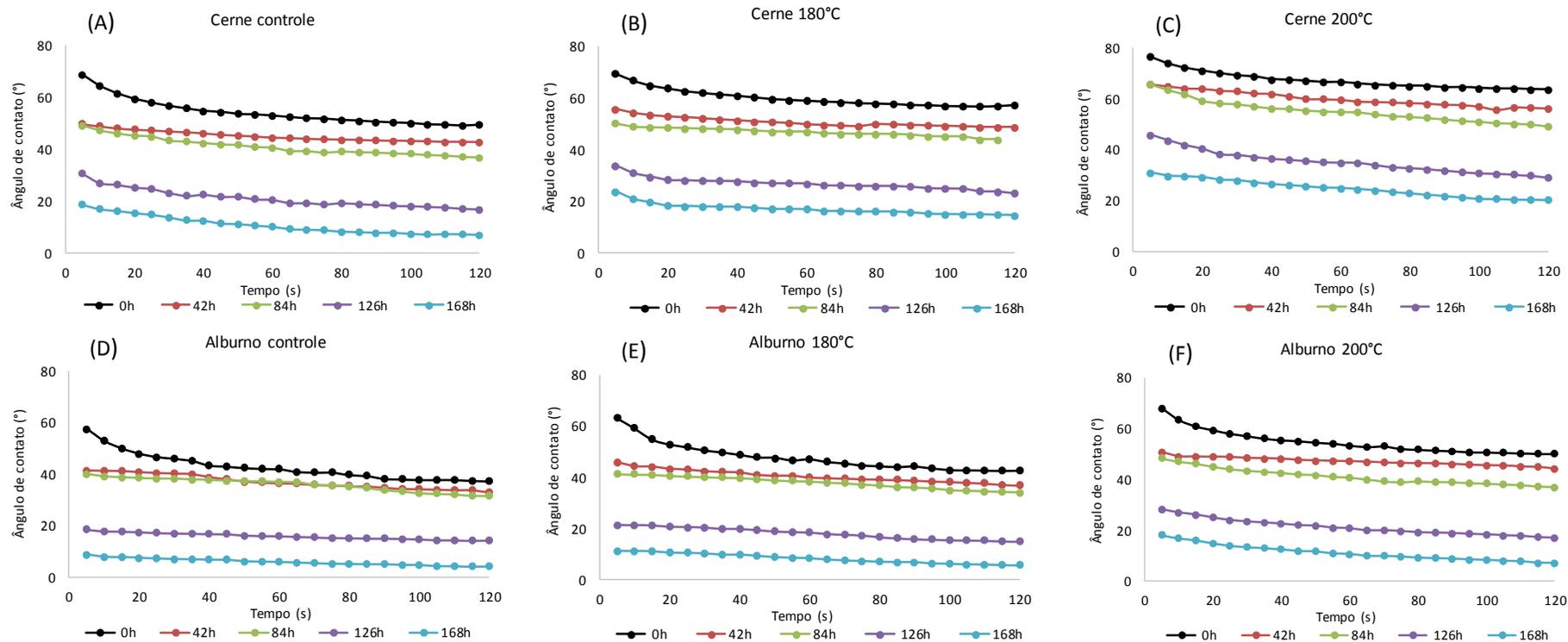
Tempo de radiação UV (h)	$AC_{\text{médio}}$ (°)					
	Cerne			Alburno		
	Controle	180°C	200°C	Controle	180°C	200°C
0	54,18Ca (3,85)	60,10Ba (2,69)	68,41Aa (2,69)	45,91Ba (4,04)	48,81ABa (4,10)	54,25Aa (3,43)
42	44,82Cb (1,78)	51,24Bb (1,86)	59,09Ab (2,28)	37,38Bb (2,27)	40,67Ab (1,51)	46,20Ab (1,90)
84	41,89Cb (1,49)	46,07Bb (1,55)	55,95Ab (2,84)	34,62Bb (2,24)	37,25ABb (1,68)	42,98Ab (2,48)
126	21,86Bc (3,00)	26,60Bc (3,72)	35,95Ac (6,41)	14,62Bc (2,03)	17,20ABc (1,99)	22,91Ac (3,13)
168	11,53Bd (5,90)	16,01Bd (4,58)	25,01Ad (4,24)	5,63Bd (5,93)	8,28ABd (6,12)	11,64Ad (5,66)

Valores entre parênteses = desvio padrão. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si pelo teste de Tukey. Letras maiúsculas = comparação entre as temperaturas de cada tipo de madeira (entre colunas) para o mesmo tempo de radiação UV. Letras minúsculas = comparação entre os tempos de radiação UV (entre linhas) para a mesma temperatura.

A modificação térmica afetou significativamente o ângulo de contato nas madeiras de cerne e alburno, as quais apresentaram aumento do ângulo de contato com o aumento da temperatura, ou seja, a superfície das madeiras modificadas termicamente se tornou menos molhável (ver discussão Capítulo II). A superfície da madeira de cerne apresentou menor molhabilidade que a do alburno com maiores valores de ângulo de contato. Porém, o enfoque desse capítulo será sobre o efeito do tempo de radiação UV na molhabilidade da superfície da madeira modificada termicamente.

O tempo de radiação UV afetou significativamente o  $AC_{\text{médio}}$ , o qual diminuiu com o aumento do tempo de radiação, independente do tratamento (Tabela 17). Após o primeiro ciclo de 42 h, do  $AC_{\text{médio}}$  foi reduzido de 17,3%, 14,7% e 13,6% no cerne não modificado e modificado a 180°C e 200°C; e de 18,6%, 16,7% e 14,8% no alburno não modificado e modificado a 180°C e 200°C, respectivamente (Figura 23).

No intervalo entre 42 h e 84 h, o  $CA_{\text{médio}}$  das superfícies das madeiras de cerne e alburno de todos os tratamentos permaneceu estável, não apresentando diferenças significativas (Tabela 17) entre os dois intervalos de tempo. No intervalo entre 84 h e 126 h houve uma redução significativa do  $CA_{\text{médio}}$  da ordem de 47,8%, 42,2% e 35,7% no cerne não modificado e modificado a 180°C e 200°C; e de 57,9%, 51,8% e 46,7% no alburno não modificado e modificado a 180°C e 200°C, respectivamente.



**Figura 23.** Efeito do tempo de exposição à radiação UV no comportamento do ângulo de contato da superfície da madeira de teca (cerne e alburno) não modificada e modificada termicamente em função do tempo de medição.

No intervalo entre 126 h e 168 h houve uma redução no  $CA_{\text{médio}}$  de 47,2%, 37,5% e 30,4% no cerne não modificado e modificado a 180°C e 200°C e de 12%, 53,9% e 49,2% no alburno não modificado e modificado a 180°C e 200°C, respectivamente.

Após 168 h de radiação UV, as madeiras não modificadas de cerne e de alburno, apresentaram os menores valores de  $CA_{\text{médio}}$  quando comparadas as respectivas madeiras modificadas após o mesmo tempo de radiação. As madeiras modificadas termicamente se tornaram mais molháveis com a radiação UV (menor  $AC_{\text{médio}}$ ), entretanto a molhabilidade foi menor (maior  $AC_{\text{médio}}$ ) quando comparadas aos seus respectivos controles (Figura 23).

As maiores variações do  $CA_{\text{médio}}$  ocorreram entre os ciclos de 84 h e 126 h de exposição à radiação UV (Figura 23). Essa maior variação no  $CA_{\text{médio}}$  pode estar relacionada ao processo de degradação da lignina mais intenso nesse intervalo de radiação UV. Huang et al. (2012a) observaram a degradação da lignina após 72 h de intemperismo (ciclo de luz UV + spray de água) para três espécies de madeira. Esses autores também observaram pela espectroscopia FTIR um ligeiro aumento da banda de lignina a  $1510\text{ cm}^{-1}$  após a modificação térmica para todas as espécies, a qual indica a presença das cadeias alifáticas e da reticulação da lignina por reações de condensação. Essa modificação na estrutura da lignina diminui a absorção de água e conseqüentemente aumenta a estabilidade dimensional da madeira (KOCÁEFE et al., 2008). Huang et al. (2012a) observaram que as bandas características de lignina diminuíram significativamente para todas as espécies após a intempérie, sendo a lignina o componente da madeira mais degradado no processo de intemperismo. Resultados similares foram relatados por outros autores (KALNINS; FEIST, 1993; KANG et al., 2002). Os polímeros de parede celular seguem uma ordem de higroscopicidade (hemicelulose → celulose → lignina) (SKAAR, 1984), portanto, a perda de lignina hidrofóbica aumenta relativamente o teor de outros componentes e tornando a superfície mais hidrofílica.

Comparando-se o  $CA_{\text{médio}}$  do cerne e alburno, dentro de cada condição de temperatura e tempo de radiação UV (Tabela 18), observa-se que na madeira não modificada, os somatórios dos postos do cerne foram maiores que do alburno, exceto para o tempo de 42 h de radiação UV. Isso mostra que o cerne não modificado apresenta menor molhabilidade (maior  $AC_{\text{médio}}$ ) que o alburno não modificado, antes e após exposição à radiação UV. Esse comportamento diferenciado entre cerne e alburno não modificados, pode ser explicado pelos diferentes teores de extrativos. O cerne não modificado apresenta maior teor de extrativos (6,86%) que o alburno não modificado (3,82%) (ver Capítulo I), dentre os quais destacam-se a presença de algumas substâncias como o caucho, o látex responsável pela maior resistência a absorção de água (SIMATUPANG et al., 1996 apud YAMAMOTO et al., 1998); a tectoquinona, 2-hidroxi metil antraquinona e lapachol, preservativos fenólicos presentes nas células da madeira (NIAMKÉ et al., 2011). A natureza desses extrativos contribuem para uma menor penetração de água na superfície dessa madeira. Žlahtič et al. (2016) estudaram a influência do intemperismo (artificial e natural) na hidrofobicidade e propriedades da superfície da madeira de seis espécies [*Quercus* (cerne), *Castanea sativa* (cerne), *Larix decidua* (cerne), *Pinus sylvestris* (cerne e alburno), *Picea abies* (cerne) e *Fagus sylvatica*] modificada termicamente e tratada com óleos e ceras. Os autores observaram que as alterações no pico atribuído à lignina ( $1593\text{ cm}^{-1}$ ) foram menores na presença de cera, mostrando que na presença de cera, a madeira se degrada mais lentamente, o qual foi confirmado pelas menores perdas de massa. Isso ocorre por dois motivos: (1) a cera forma uma camada na superfície da madeira que absorve apenas uma certa proporção da radiação UV (LESAR et al., 2011b); e (2) durante o intemperismo, emulsionantes e estabilizadores presentes na cera migram para a superfície da madeira e alteram sua energia superficial aumentando a hidrofobicidade. O estudo realizado por Žlahtič et al. (2016) mostrou que a cera foi o tratamento que manteve a maior hidrofobicidade mesmo após o intemperismo.

**Tabela 18.** Comparação entre o ângulo médio do cerne e alburno (teste de Mann-Whitney U) de teca dentro de cada temperatura e cada ciclo de radiação ultravioleta (UV).

Temperatura (°C)	Tempo de radiação UV (h)	Cerne	Alburno	Valor Z
controle	0	54,18 (829)	45,91 (446)	3,71*
	42	44,82 (786)	37,38 (489)	1,89 <sup>ns</sup>
	84	41,89 (851)	34,62 (424)	6,06*
	126	21,86 (811)	14,62 (464)	6,06*
	168	11,53(876)	5,62(399)	5,57*
180	0	60,10 (817)	48,81 (389)	4,82*
	42	51,24(932)	40,67(325)	6,27*
	84	46,07(942)	37,25(325)	6,06*
	126	26,60(850)	17,20(307)	6,13*
	168	16,01(785)	8,28(325)	6,06*
200	0	68,41 (886)	54,25(458)	3,48*
	42	59,09(950)	46,20(314)	6,11*
	84	55,95(950)	42,98(325)	6,06*
	126	35,95(942)	22,91(367)	6,32*
	168	25,01(785)	11,64(490)	4,37*

Valores entre parêntesis = média dos postos obtidos pelo teste de Wilcoxon-Mann-Whitney. \* Significativo à 95% de probabilidade. <sup>ns</sup> Não significativo.

O cerne modificado termicamente apresentou valores superiores para o somatório dos postos quando comparado ao alburno modificado termicamente após a radiação UV, independente da temperatura. Isso mostra que a superfície damadeira de cerne modificada termicamente é mais hidrofóbica que a superfície do alburno modificado termicamente mesmo após a radiação UV (Tabela 18). Esses resultados podem ser explicados pelo índice de cristalinidade total da celulose, calculado pela razão de absorção entre dois picos (H1370/H2900) (NELSON; O'CONNOR, 1964; COLOM et al., 2003). O índice de cristalinidade total refere-se a soma dos valores de celulose I e celulose II (COLOM et al., 2003). Huang et al. (2012) mostraram que a madeira modificada termicamente exposta ao intemperismo artificial apresentou redução do ângulo de contato à medida que o índice de cristalinidade total diminuiu, isso quer dizer que, a degradação da cristalinidade ocasionada pelo intemperismo aumenta a molhabilidade da madeira. No Capítulo II, observa-se que a razão de cristalinidade da celulose do alburno modificado termicamente é superior a do cerne modificado termicamente, o que justifica a maior molhabilidade apresentada pelo alburno mesmo após a radiação UV, já que a perda de cristalinidade durante a ação UV aumenta a celulose amorfa e, conseqüentemente, sua afinidade pela água. Portanto, as diferenças na quantidade e nas propriedades dos polímeros da parede celular influenciam os ângulos de contato em cada tipo de madeira.

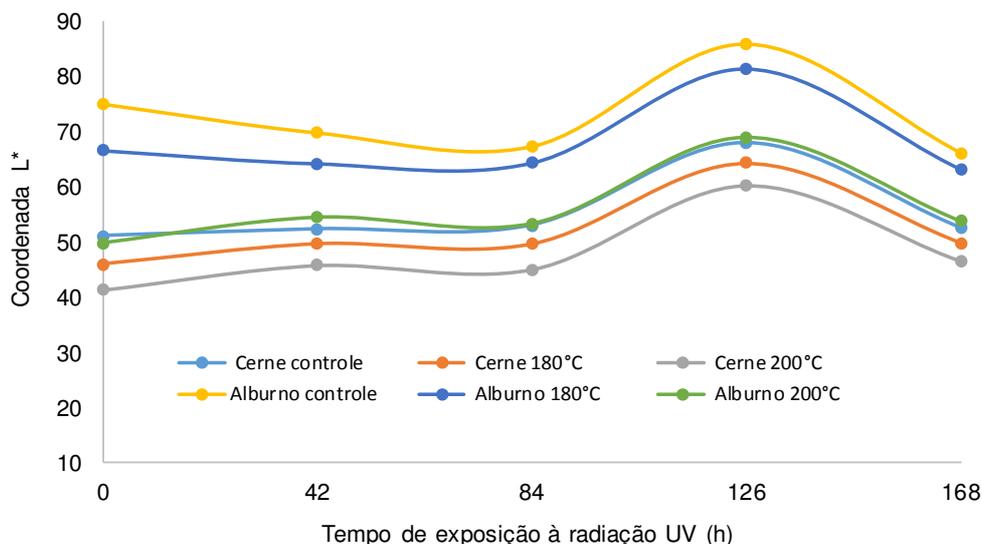
Além do aspecto estrutural, os grupos funcionais, tais como: grupos OH<sup>-</sup>, cadeias hidrocarbonadas (-CH<sub>2</sub>-) e grupos carboxílicos (-COOH) também afetam a afinidade com a água (KISHINO; NAKANO, 2004a). Os grupos hidroxílicos e carboxílicos são grupos hidrofílicos, enquanto que as cadeias hidrocarbonadas são grupos hidrofóbicos. As alterações desses grupos funcionais durante a modificação térmica podem alterar a taxa de absorção da água. Huang et al. (2012a) estudaram as relações C=O/CH<sub>2</sub> e OH/CH<sub>2</sub> da madeira modificada termicamente e verificaram que os grupos C=O não são responsáveis pela afinidade pela água; a razão OH/CH<sub>2</sub> da madeira modificada termicamente aumentou com tempo de exposição ao intemperismo; e a superfície da madeira modificada termicamente apresentou uma camada rica em celulose causando o aumento nos grupos hidroxílicos como resultado da

intempérie. Resultados similares foram relatados por Kishino e Nakano (2004a). A banda a  $3500\text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos grupos  $\text{OH}^-$  da água e dos polímeros de madeira (lignina, celulose e hemicelulose) (KOCAEFE et al., 2008). Portanto, com base no estudo realizado por Huang et al. (2012a), os grupos  $\text{OH}^-$  se originam tanto da celulose exposta ao intemperismo artificial quanto de outros polímeros (ex. hemiceluloses), que aumentam a molhabilidade da madeira modificada termicamente.

A maior molhabilidade das madeiras não modificadas quando comparadas as madeiras modificadas mesmo após a radiação UV pode ser explicada pelo fato dos extrativos naturais se volatilizarem na presença da luz UV e serem parcialmente substituídos por aqueles que migram do interior da madeira.

#### 4.2 Correlação entre molhabilidade e cor da madeira exposta à radiação UV

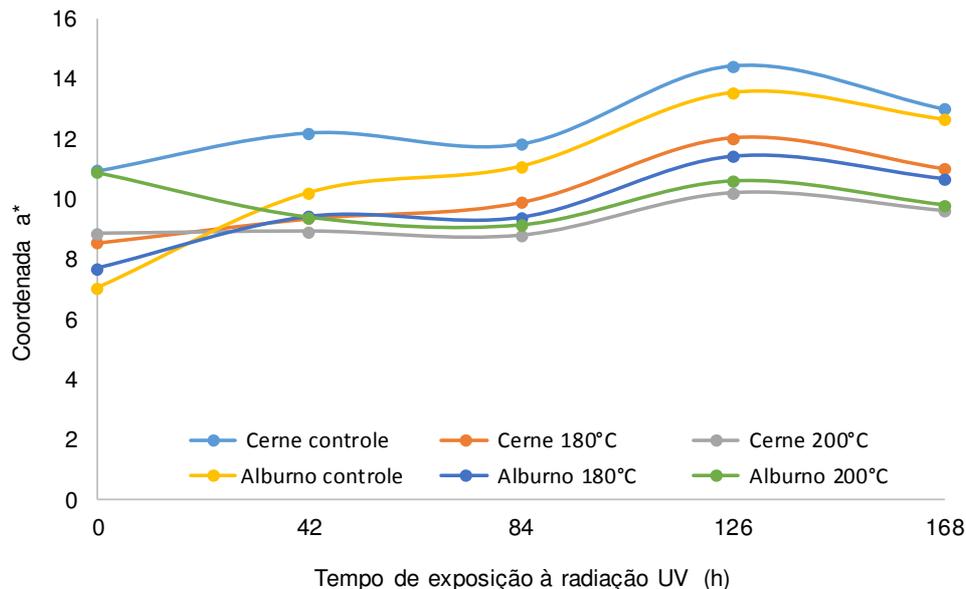
A radiação UV causou alteração de cor nas madeiras não modificadas e modificadas termicamente. A coordenada  $L^*$  apresentou um comportamento similar para todas as madeiras (cerne e alburno não modificados e modificados termicamente) após à radiação UV (Figura 24).  $L^*$  apresenta pouca variação entre 0 h e 84 h com um aumento acentuado após 126 h e posterior decréscimo a 168 h (Figura 24) e depois decresce acentuadamente até 168 h, mas seus valores ainda continuam superiores ao controle. Isso quer dizer que as madeiras apresentaram a maior claridade ou luminosidade (maior valor de  $L^*$ ) após 126 h de radiação UV. Tanto a madeira de cerne quanto de alburno se tornou mais escura (menor valor  $L^*$ ) após a modificação térmica com escurecimento crescente com o aumento da temperatura.



**Figura 24.** Efeito do tempo de radiação ultravioleta (UV) na coordenada  $L^*$  da madeira de teca (cerne e alburno) não modificada e modificada termicamente.

A coordenada  $a^*$  das madeiras de cerne não modificada e modificadas termicamente apresentou o mesmo padrão de comportamento face à radiação UV (Figura 25) em que os valores de  $a^*$  variaram pouco até 84 h com um aumento acentuado após 126 h e ligeiro decréscimo após 168 h, mas com valores superiores ao cerne não modificado. De forma geral, o cerne se tornou mais avermelhado (maior valor de  $a^*$ ) com o tempo de exposição à radiação UV (Figura 25). No tratamento a  $200^\circ\text{C}$  a madeira de cerne tornou-se menos avermelhada (menor valor de  $a^*$ ). A modificação térmica causou perda de tonalidade vermelha no cerne.

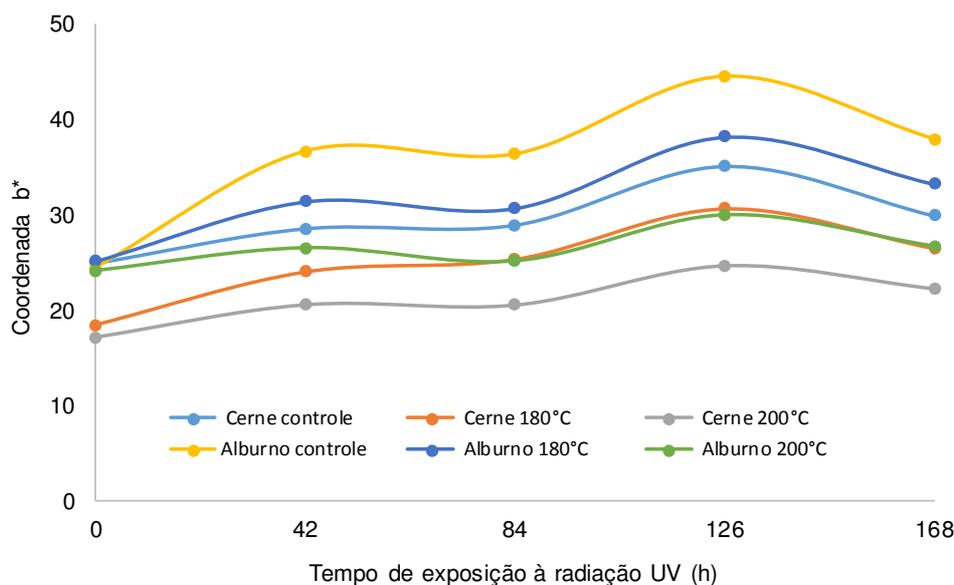
Na madeira de alburno, a coordenada  $a^*$  apresentou comportamento diferenciado no tratamento a 200°C. Na madeira não modificada e modificada a 180°C ocorre aumento acentuado de  $a^*$  até 126 h com um ligeiro decréscimo a 168 h de radiação UV, porém com valores superiores ao do controle (Figura 24). Isso quer dizer que o alburno (não modificado e modificado a 180°C) se tornou mais avermelhado com o tempo de radiação UV. Entretanto, no tratamento a 200°C, a coordenada  $a^*$  apresentou pouca variação entre os tempos de radiação UV (Figura 25). A modificação térmica aumentou os valores de  $a^*$  do alburno (0 h), entretanto, após a radiação UV, os valores de  $a^*$  do alburno controle foram maiores que do alburno modificado termicamente.



**Figura 25.** Efeito do tempo de radiação ultravioleta (UV) na coordenada  $a^*$  da madeira de teca (cerne e alburno) não modificada e modificada termicamente.

A coordenada  $b^*$  apresentou o mesmo padrão de comportamento para as madeiras de cerne e de alburno não modificadas e modificadas termicamente após à radiação UV (Figura 26). No cerne,  $b^*$  aumenta até 126 h, sendo o aumento mais acentuado no intervalo entre 84 h e 126 h e em seguida diminui ligeiramente a 168h, porém os valores se mantêm superiores ao controle. Isso mostra que o cerne apresentou mais pigmento amarelo após a exposição UV, independente do tratamento. A modificação térmica diminuiu o croma amarelo do cerne, principalmente na temperatura de 200°C.

Na madeira de alburno,  $b^*$  aumentou entre 0 h e 42 h, sendo isso mais acentuado na madeira controle, decresceu ligeiramente após 84 h e com aumento a 126 h e redução a 168 h, porém os valores se mantêm superiores à madeira controle (Figura 26). De forma geral, a madeira de alburno apresentou menos croma amarelo após a radiação UV, sendo o alburno tratado 200°C com os menores valores de  $b^*$  quando comparado ao controle e ao tratamento de 180°C. A madeira de alburno apresentou mais croma amarelo que a madeira de cerne após a UV comparando a mesma condição de temperatura. Garcia et al. (2014) verificaram que o alburno não modificado se tornou mais amarelado em função do tempo de radiação UV, fato visualmente notável na peça, enquanto que o cerne não modificado não apresentou variações tão bruscas de cor, apresentando apenas um tom mais claro para a coloração marrom ao longo do tempo, fato que foi pouco notável visualmente na peça.



**Figura 26.** Efeito do tempo de radiação ultravioleta (UV) na coordenada b\* da madeira de teca (cerne e alburno) não modificada e modificada termicamente.

As análises estatísticas mostraram poucas correlações significativas entre ângulo de contato e cor, dependendo da temperatura e do tempo de exposição à radiação UV (Tabela 19). Nas madeiras não modificadas termicamente (cerne e alburno) foi encontrada uma correlação moderada e negativa entre o  $CA_{\text{médio}}$  e a coordenada  $a^*$  (tonalidade vermelha). Para o cerne essa correlação foi significativa após 42 h de radiação UV e para o alburno após 126 h (Tabela 19). Isso mostra que a tonalidade vermelha ( $a^*$ ) das madeiras de cerne e alburno não modificadas aumenta à medida que a molhabilidade da superfície aumenta (redução do  $CA_{\text{médio}}$ ) após a radiação UV (42 h no cerne e 126 h no alburno). Yildiz et al. (2013) estudaram o efeito do intemperismo artificial (ciclo de radiação UV + spray de água após 400 h, 800 h e 1600 h) na alteração de cor da madeira modificada termicamente de quatro espécies (*Pinus sylvestris* L., *Picea orientalis* L., *Fraxinus excelsior* L., *Chlorophora excelsa*) e verificaram que a madeiras de *Fraxinus Excelsior* e *Chlorophora excelsa* modificadas termicamente apresentaram maior tonalidade vermelha após 800 h e 400 h de exposição ao envelhecimento artificial, respectivamente. Barreto e Pastore (2009) avaliaram o efeito dos extrativos na variação da cor e no processo de fotodecomposição da superfície de madeiras tropicais e verificaram que a quantidade de cromóforos amarelos e vermelhos formados na superfície do marupá (*Simarouba amara*) (madeira de cor clara) foi maior que na itaúba (*Mezilaurus itauba*) (madeira de cor marrom avermelhada).

Para as madeiras (cerne e alburno) modificadas a 180°C, não foi encontrada nenhuma correlação entre os parâmetros colorimétricos e  $CA_{\text{médio}}$  (Tabela 19).

Na madeira modificada a 200°C, o  $CA_{\text{médio}}$  do cerne e do alburno apresentaram uma moderada e negativa correlação com os parâmetros  $L^*$  e  $b^*$  (Tabela 19). No cerne, essas correlações foram significativas após 168 h enquanto no alburno as correlações foram significativas após 42 h de radiação UV. Isso mostra que o  $AC_{\text{médio}}$  diminuiu enquanto  $L^*$  e  $b^*$  aumentaram, ou seja, as madeiras se tornaram mais claras (aumento de  $L^*$ ) e com mais pigmento amarelo (redução de  $b^*$ ) a medida que a superfície se tornou mais molhável (menor  $AC_{\text{médio}}$ ) com a radiação UV. A lignina e os extrativos fenólicos são as principais moléculas responsáveis pela alteração de cor da madeira quando exposta à radiação UV; as reações na lignina geram unidades cromóforas (PANDEY, 2005). Entretanto, subprodutos coloridos formados durante a degradação das hemiceluloses também podem contribuir para a alteração da cor (KOCAEFE et al., 2008).

**Tabela 19.** Análises de correlação de Pearson entre o ângulo de contato médio ( $AC_{\text{médio}}$ ) e as coordenadas colorimétricas das madeiras de cerne e alborno modificadas e não modificadas termicamente para diferentes intervalos de radiação ultravioleta (UV).

Temperatura (°C)	Tempo de radiação UV (h)	Cerne			Alborno		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*
Controle	0	0,30 <sup>ns</sup>	0,38 <sup>ns</sup>	0,31 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>	-0,14 <sup>ns</sup>	-0,07 <sup>ns</sup>
	42	-0,36 <sup>ns</sup>	-0,50*	0,18 <sup>ns</sup>	0,29 <sup>ns</sup>	-0,16 <sup>ns</sup>	-0,11 <sup>ns</sup>
	84	-0,35 <sup>ns</sup>	-0,36 <sup>ns</sup>	-0,10 <sup>ns</sup>	0,25 <sup>ns</sup>	-0,02 <sup>ns</sup>	-0,26 <sup>ns</sup>
	126	-0,33 <sup>ns</sup>	-0,17 <sup>ns</sup>	-0,33 <sup>ns</sup>	-0,13 <sup>ns</sup>	-0,44*	-0,34 <sup>ns</sup>
	168	-0,17 <sup>ns</sup>	-0,19 <sup>ns</sup>	-0,02 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>	-0,24 <sup>ns</sup>	-0,02 <sup>ns</sup>
180°C	0	-0,02 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	0,17 <sup>ns</sup>	0,17 <sup>ns</sup>	-0,09 <sup>ns</sup>	-0,19 <sup>ns</sup>
	42	-0,00 <sup>ns</sup>	-0,34 <sup>ns</sup>	0,19 <sup>ns</sup>	0,29*	-0,34 <sup>ns</sup>	-0,33 <sup>ns</sup>
	84	-0,19 <sup>ns</sup>	-0,23 <sup>ns</sup>	0,04 <sup>ns</sup>	0,23*	-0,34 <sup>ns</sup>	-0,21 <sup>ns</sup>
	126	-0,11 <sup>ns</sup>	-0,07 <sup>ns</sup>	0,25 <sup>ns</sup>	-0,35 <sup>ns</sup>	-0,09 <sup>ns</sup>	-0,28 <sup>ns</sup>
	168	-0,06 <sup>ns</sup>	-0,04 <sup>ns</sup>	0,10 <sup>ns</sup>	0,17 <sup>ns</sup>	-0,07 <sup>ns</sup>	-0,07 <sup>ns</sup>
200 °C	0	-0,01 <sup>ns</sup>	0,22 <sup>ns</sup>	0,05 <sup>ns</sup>	-0,33 <sup>ns</sup>	-0,12 <sup>ns</sup>	0,23 <sup>ns</sup>
	42	-0,01 <sup>ns</sup>	-0,38 <sup>ns</sup>	-0,05 <sup>ns</sup>	-0,60*	0,38 <sup>ns</sup>	-0,55*
	84	-0,11 <sup>ns</sup>	0,13 <sup>ns</sup>	-0,08 <sup>ns</sup>	-0,38 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>	-0,25 <sup>ns</sup>
	126	-0,28 <sup>ns</sup>	-0,03 <sup>ns</sup>	-0,17 <sup>ns</sup>	-0,15 <sup>ns</sup>	0,00 <sup>ns</sup>	-0,14 <sup>ns</sup>
	168	-0,63*	-0,32 <sup>ns</sup>	-0,44*	-0,16 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>	-0,24 <sup>ns</sup>

\*Significativo a 95% de probabilidade. <sup>ns</sup> Não significativo.

As madeiras de cerne e de alborno modificadas termicamente a 180°C apresentaram fotoestabilidade da cor (Tabela 19). Durante a modificação térmica, a molécula de lignina é parcialmente modificada e ocorre a formação de muitos monômeros de fenol, fenômeno conhecido como condensação (AHAJJI et al., 2009). A condensação da lignina é acompanhada por uma decomposição parcial das macromoléculas de lignina, provavelmente devido às clivagens da ligação  $\beta$ -aril éter, entre unidades de baixo peso molecular e que são produtos resultantes do aumento de fenóis totais e da concentração de radicais livres fenoxil (NUOPONNEN et al., 2005). De acordo com Ayadi et al. (2003) e Ahajji et al. (2009), o processo de condensação na estrutura da lignina durante a modificação térmica aumenta a sua estabilidade inibindo parcialmente a luz UV e minimizando as reações de radicais livres fenoxil e a formação de produtos de baixo peso molecular (ex.: quinonas), às quais promovem alteração da cor. Segundo Anderson et al. (1991), a quinona é conhecida por causar alterações na cor durante o intemperismo da madeira. Esses grupos químicos podem ser gerados pela reação ácido/base ou, fotoquimicamente, de resíduos fenólicos presentes na lignina. Após a absorção de luz, a quinona torna-se eletronicamente excitada, assim elas reagem ainda com a celulose ou lignina, gerando assim outros radicais fenólicos. Desta forma, a madeira modificada termicamente apresenta maior resistência à fotodescoloração.

## 5 CONCLUSÕES

O tratamento UV aumentou a molhabilidade das madeiras não modificadas e modificadas termicamente.

A madeira de cerne é mais hidrofóbica que a madeira de alburno independente do tratamento mesmo após o envelhecimento acelerado

A tonalidade vermelha ( $a^*$ ) das madeiras de cerne e alburno não modificadas aumentou à medida que a molhabilidade da superfície aumentou (redução do  $CA_{\text{médio}}$ ) após 42 h e 126 h de radiação UV, respectivamente.

Nas madeiras de cerne e alburno modificadas a  $200^\circ\text{C}$ , o  $AC_{\text{médio}}$  diminuiu enquanto  $L^*$  e  $b^*$  aumentaram após 168 h e 42 h de radiação UV, indicando que, as madeiras se tornaram mais claras (aumento de  $L^*$ ) e com mais pigmento amarelo (redução de  $b^*$ ) a medida que a superfície se tornou mais molhável (menor  $AC_{\text{médio}}$ ) com a radiação UV.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHAJJI, A.; DIOUF, P. N.; ALOUI, F.; ELBAKALI, I.; PERRIN, D.; MERLIN, A.; GEORGE, B. Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives. **Wood Science and Technology**, v. 43, p. 69-83, 2009.
- ANDERSON, E. L.; PAWLAK, Z.; OWEN, N. L.; FEIST, W. C. Infrared studies of wood weathering. Part I: softwoods. **Appl Spectrosc.**, v. 45, n. 4, p. 641-647, 1991.
- AWOYEMI, L.; JONES, I. P. Anatomical explanations for the changes in properties of western red cedar (*Thuja plicata*) wood during heat treatment. **Wood Science and Technology**, v. 45, n. 2, p. 261-267, 2011.
- AYADI, N.; LEJEUNE, F.; CHARRIER, F.; CHARRIER, B.; MERLIN, A. Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 61, p. 221- 226, 2003.
- BARRETO, C. C. K.; PASTORE, P. T. C. M. Resistência ao intemperismo artificial de quatro madeiras tropicais: o efeito dos extrativos. **Ciência Florestal**, v. 19, n. 1, p. 23-30, 2009.
- BERNABEL, M.; SALVATICI, M. C. In situ ESEM observations of spruce wood (*Picea abies* Karst.) during heat treatment. **Wood Sci. Technol.**, v. 50, p. 715-726, 2016.
- BHUIYAN, T.; HIRAI, N. Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. **J Wood Sci**, v. 46, p. 431-436, 2000.
- BURGER, P.; WEIDENHAMMER, K.; ARMBURSTER, V. Rekowski and M. Osterhold, Fusion UV Systems GmbH, DuPont Performance Coatings. **Herberts GmbH & Co. Kg, Wuppertal**, p. 1-6, 2001.
- CHRISTIANSEN, A. W. Effect of overdrying of yellow-poplar veneer on physical properties and bonding. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 52, p. 139-149, 1994.
- COLOM, X.; CARRILLO, F.; NOGUES, F.; GARRIGA P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 80, n. 3, p. 543-549, 2003.
- COSTA, J. A.; GONÇALEZ, J. C.; CAMARGOS, J. A.; GOMES, I. A. S. Fotodegradação de duas espécies de madeiras tropicais: jatobá (*Hymenaea courbaril*) e taurai (*Couratari oblongifolia*) submetidas à radiação ultravioleta. **Cerne**, v. 17, n. 1, p. 133-139, 2011.
- DEKA, M.; HUMAR, M.; REP, G.; KRICEJ, B.; SENTJURC, M.; PETRIC, M. Effects of UV light irradiation on color stability of thermally modified, copper ethanolamine treated and non-modified wood: EPR and DRIFT spectroscopic studies. **Wood Sci. Technol.**, v. 42, p. 5-20, 2008.
- ESTEVEZ, B.; VIDEIRA, R.; PEREIRA, H. Chemistry and ecotoxicity of het-treated pine wood extractives. **Wood Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 661-676. 2011.

FEIST, W. C. Weathering characteristics of finished wood-based panel products, **Journal of Coatings Technology**, v. 54, p. 43-50, 1982.

FEIST, W. C.; HON, D. N. S. Chemistry of weathering e protection. In: ROWELL, R.M. **The chemistry of solid wood**. Washington, U.S.A.: Am. Chem. Soc., 614 p., 1984.

FEIST, W. C.; ROWELL, R. M.; BARBOUR, R. J. Outdoor wood weathering and protection. **Archaeological Wood: Properties, Chemistry and Preservation**, p. 263-298, 1990.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter & Co., 1989.

FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood Handbook: Wood as an Engineering Material**. Forest Products Society, Madison, Wisconsin, 1999.

FOREST PRODUCTS LABORATORY – FPL. **Wood handbook – Wood as an engineering material**. Madison: US Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory; 2010. 508 p.

GARCIA, R. A.; LOPES, J. O.; NASCIMENTO, A. M.; LATORRACA, J. V. F. Color stability of weathered heat-treated teak wood. **Maderas. Ciencia y tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 453-462, 2014.

GEORGE, B. Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives. **Wood Science and Technology**, v. 43, p. 69-83, 2009.

GINDL, M. **Effects of surface free energy on the coating properties of wood**. PhD Thesis, University of Agricultural Sciences, Vienna, 2002.

GINDL, M.; REITERER, A. SINN, G.; STANZL-TSCHEGG, S.E. Effects of surface ageing on wettability, surface chemistry, and adhesion of wood. **Holz Roh-Werkst.**, v. 62, n. 4, p. 273-280, 2004.

GINDL, M.; SINN G.; STANZL-TSCHEGG, S. E. The effects of ultraviolet light exposure on the wetting properties of wood. **J. Adhesion Sci. Technol.**, v. 20, n. 8, p. 817-828, 2006.

GOUVEIA, F. N. **Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétrica de madeiras tropicais**. 2008. 130 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008.

HAKKOU, M.; PETRISSANS, M.; EL BAKALI, I.; GERARDIN, P.; ZOULALIAN, A. Wettability changes and mass loss during heat treatment of wood. **Holzforschung**, v. 59, p. 35-37, 2005.

HON, D.; IFJU, G. Measuring penetration of light into wood by detection of photo-induced free radicals. **Wood Sci**, v. 11, n.2, p.118-127, 1978.

HON, D. Weathering of wood in structural use. In: Environmental degradation of engineering in aggressive environments. PROCEEDINGS OF 2<sup>nd</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL DEGRADATION OF ENGINEERING MATERIALS. Va Polytech Inst, Lab for the Study of Environ Degrad. of Eng Mater, Blacksburg, Va, USA, p. 519-529, 518, 1981.

HON, D. N. S. S. Surface degradation of wood by ultraviolet light, **Journal of polymer science. Part A-1, Polymer chemistry**, v. 22, p. 2227-2241, 1994.

HON, D. Photochemistry of wood. **Wood and Cellulosic Chemistry**, p. 525-555, 1995.

HON, D. N. S. Photochemistry of wood, **Wood and Cellulosic Chemistry**, v. 4, p. 525-555, 2001.

HON D. N. S., IFJU G. Measuring penetration of light into wood by detection of photo-induced free radicals. **Wood Sci**, v. 11, n. 2, p. 118-127, 1978.

HORN, B. A.; QIU, J.; OWEN N. L.; FEIST, W. C. FT-IR studies of weathering effects in western red cedar and southern pine: chemical modification of lignocellulosics. **FRI Bull.**, v. 176, p. 67-76, 1992.

HUANG, X.; KOCAEFE, D.; BOLUK, Y.; PICHETTE, A. Changes in wettability of heat-treated wood due to artificial weathering, **Wood Sci. Technol.**, v. 46, p. 1215-1237, 2012a.

HUANG, X.; KOCAEFE, D.; KOCAEFE, Y.; BOLUK, Y.; PICHETTE, A. Effect of surface preparation on the wettability of heat-treated jack pine wood surface by different liquids. **Eur. J. Wood Prod**, v. 2, p. 1-7, 2012b.

HUANG, X.; KOCAEFE, D.; KOCAEFE, Y.; BOLUK, Y. PICHETTE, A. Aspectrocolorimetric and chemical study on color modification of heat-treated wood during artificial weathering. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 5360-5369, 2012c.

HUANG, X.; KOCAEFE, D.; KOCAEFE, Y.; BOLUK, Y.; PICHETTE, A. Study of the degradation behavior of heat-treated jack pine (*Pinus banksiana*) under artificial sunlight irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, p. 1197-1214, 2012d.

KALNINS, M. A.; FEIST, W. C. Increase in wettability of wood with weathering. **For. Prod.J.**, v. 43, n. 2, p. 55-57, 1993.

KANG, H. Y.; PARK, S. J.; KIM, Y. S. Moisture sorption and ultrasonic velocity of artificially weathered spruce. **Mokchae Konghak**, v. 30, n. 1, p. 18-24, 2002.

KATAOKA, Y.; KIGUCHI, M. Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy. **J. Wood Sci**, v. 47, n. 4, p. 325-327, 2001.

KISHINO, M.; NAKANO, T. Artificial weathering of tropical woods. Part 1: changes in wettability. **Holzforschung**, v. 58, n. 5, p. 552-557, 2004a.

KISHINO, M.; NAKANO, T. Artificial weathering of tropical woods. Part 2: color change. **Holzforschung**, v. 58, n. 5, p. 558-565, 2004b.

KOCAEFE, D.; PONCSAK S.; DORE, G.; YOUNSI, R. Effect of heat treatment on the wettability of white ash and soft maple by water. **Holz Roh-Werkst.**, v. 66, n. 5, p. 355-361, 2008.

KONICA MINOLTA SENSING Inc. Comunicação precisa da cor. 1998. 57 p.

LESAR, B.; HUMAR, M. Use of wax emulsions for improvement of wood durability and sorption properties. **European Journal of Wood Products**, v. 69, p. 231-238, 2011b.

LESAR, B.; PAVLIČ, M.; PETRIČ, M.; ŠKAPIN.; S. A.; HUMAR, M. Wax treatment of wood slows photodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 1271-1278, 2016.

LI, M. Y.; CHENG, S. C.; LI, D.; WANG, S. N.; HUANG, A. M.; SUN, S. Q. Structural characterization of steam-heat treated *Tectona grandis* wood analysed by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy. **Chinese Chemical Letters**, v. 26, p. 221-225, 2015.

LIN, S.Y.; KRINGSTAD, K. P. Photosensitive groups in lignin and lignin model compounds, **Tappi**, v.53, p.658-663, 1970.

MARTINS, S. B.; SANTOS, C. M.; GONÇALEZ, J. C.; CAMARGOS, J. A. Envelhecimento artificial acelerado por radiação ultravioleta de madeiras de *Eucalyptus benthamii* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **Floresta**, v. 41, n. 1, p. 87-96, 2011.

MITSUI, K.; MURATA, A.; TOLVAJ, L. Changes in the properties of lightirradiated wood with heat treatment: Part 3. monitoring by DRIFT spectroscopy. **Holz Roh Werkst.**, v. 62, p. 164-168, 2004.

NELSON, M. L.; O'CONNOR, R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and Crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in cellulose I and II. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 8, p. 1325-1341, 1964.

NIAMKÉ, F. B.; AMUSANT, N.; CHARPENTIER, J.-P.; CHAIX, G.; BAISSAC, Y.; BOUTAHAR, N.; ADIMA, A. A.; KATI-COULIBALY, S.; JAY-ALLEMAND, C. Relationships between biochemical attributes (non-structural carbohydrates and phenolics) and natural durability against fungi in dry teak wood (*Tectona grandis* L. f.). **Annals of Forest Science**, v. 68, p. 201-211, 2011.

NUOPPONEN, M.; WIKBERG, H.; VUORINEN, T.; MAUNU, S.L; JAMSA, S.; VIITANIEMI, P. Heattreated softwood exposed to weathering. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91 p. 2128-2134, 2004.

NUOPPONEN, M.; VUORINEN, T.; JÄMSA, S.; VIITANIEMI, P. Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman Spectroscopies. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 24, p. 13-26, 2005.

NZOKOU, P.; KAMDEM, D. P.; TEMIZ, A. Effect of accelerated weathering on discoloration and roughness of finished ash wood surfaces in comparison with red oak and hard maple. **Prog. Org. Coat.**, v. 71, p. 350-354, 2011.

PANDEY, K. K.; PITMAN, A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 52, n. 3, p. 151-160, 2002.

PANDEY, K. K. A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photodegradation of wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 375-379, 2005.

PARK, B. S.; FURUNO, T.; UEHARA, T. Histochemical changes of wood surfaces irradiated with ultraviolet light. **Wood Res. Soc.**, v. 42, n. 1, p. 1-9, 1996.

PETRISSANS, M.; GERARDIN, P.; EL BAKALI, I.; SERRAJ, M. Wettability of heat-treated wood. **Holzforschung**, v. 57, n. 3, p. 301-307, 2003.

POPESCU, C. M.; POPESCU, M. C. A near infrared spectroscopic study of the structural modifications of lime (*Tilia cordata* Mill.) wood during hydro-thermal treatment. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 115, p. 227-233, 2013.

SCHMIDT, R. S. **Aspects of wood adhesion: applications of <sup>13</sup>C CP/MAS NMR and fracture testing**. PhD Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1998.

SILVA, J. O.; PASTORE, T. C. M. Fotodecomposição e proteção de madeiras tropicais. **Floresta e Ambiente**, v. 11, n. 2, p. 7-13, 2004.

SKAAR, C. Wood-water relationships. **Chem Solid Wood Adv Chem.**, v. 207, p. 127-172, 1984.

SRINIVAS, K.; PANDEY, K. K. Photodegradation of thermally modified wood. **J. Photochem. Photobiol.**, v. 117, p. 140-145, 2012.

TOMAK, E. D.; USTAOMER, D.; YILDIZ, S.; PESMAN, E. Changes in surface and mechanical properties of heat treated wood during natural weathering. **Measurement**, v. 53, p. 30-39, 2014.

TRIBOULOT, M. C. **Photostabilisation de la couleur du matériau bois**. 1993. 148 p. Thèse de doctorat (Doctorat en Sciences du Bois) – Université Henri Poincaré, Nancy 1, France, 1993.

VERNOIS, M. Heat treatment of wood in France: state of the art. In: RAPP, A. O. 2001. Review on Heat Treatments of Wood. In: SPECIAL SEMINAR: ENVIRONMENTAL OPTIMIZATION OF WOOD PROTECTION, 2001, Antibes, France. **Proceedings...** Antibes, France: COST ACTION E 22, 2001. 68 p.

WANG, S. Y., LIN, S. J. The effect of outdoor environmental exposure on the main component of woods. **Wood Sci.**, v. 37, n. 10, p. 954-963, 1991.

WILLIAMS, R. S. Weathering of Wood. In: ROWELL, R. M. (Ed.). **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Florida: CRC Press, 2005. p. 139-185.

YAMAMOTO, K.; SIMATUPANG, M. H.; HASHIM, R. Caoutchouc in teak wood (*Tectona grandis*): Formation, location, influence on sunlight irradiation, hydrophobicity and decay resistance. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 56, n. 3, p. 201-209, 1998.

YILDIZ, S.; TOMAK, E. D.; YILDIZ, U. C.; USTAOMER, D. Effect of artificial weathering on the properties of heat treated wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1419-1427, 2013.

ŽLAHTIČ, M.; HUMAR, M. Influence of Artificial and Natural Weathering on the Hydrophobicity and Surface Properties of Wood. **Bioresources**, v. 11, n. 2, p. 4964-4989, 2016.

## CONCLUSÕES GERAIS

A modificação térmica promoveu alterações significativas na química, no TUE, na contração e no PSF da madeira juvenil de teca, sendo que a mesma causou um efeito maior na degradação dos polímeros da parede celular e da contração da madeira de cerne em relação à madeira de alburno.

A modificação térmica provocou o decréscimo nos teores de holoceluloses e  $\alpha$ -celulose e o acréscimo no teor aparente da lignina no cerne e alburno. A acidez da madeira aumentou com a modificação térmica.

A modificação térmica reduziu o TUE do cerne e alburno a partir de 33% UR. O alburno foi mais sensível às variações de UR que o cerne, independente do tratamento.

A madeira modificada termicamente apresentou maior estabilidade dimensional, maior estabilidade higroscópica e menor PSF.

A modificação térmica diminuiu a molhabilidade da superfície das madeiras de cerne e alburno. A superfície do cerne é menos molhável que o alburno, mesmo após a modificação térmica.

As análises FTIR mostram que modificação térmica causou aumento relativo do grau de cristalinidade, redução da região amorfa da celulose, aumento relativo do teor de lignina, e redução nos teores de quinona, óleos e ceras da madeira de teca.

O tratamento UV aumentou a molhabilidade da superfície das madeiras não modificadas e modificadas termicamente. As madeiras se tornaram mais claras e com mais pigmento amarelo a medida que a superfície se tornou mais molhável com a radiação UV.

A madeira de cerne é mais hidrofóbica que a madeira de alburno mesmo após o tratamento UV.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS GERAIS

- AHAJJI, A.; DIOUF, P. N.; ALOUI, F.; ELBAKALI, I.; PERRIN, D.; MERLIN, A.; GEORGE, B. Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives. **Wood Science and Technology**, v. 43, p. 69-83, 2009.
- AMORIM, M. R. S.; RIBEIRO, P. G.; MARTINS, S. A.; DEL MENEZZI, C. H. S.; SOUZA, M. R. Surface wettability and roughness of 11 Amazonian tropical hardwoods. **Revista Floresta e Ambiente**, v. 20, n. 1, p. 99-109, 2013.
- ANDERSON, E. L.; PAWLAK, Z.; OWEN, N.L, FEIST, W.C. Infrared studies of wood weathering. Part I: softwoods. **Appl. Spectrosc.**, v. 45, n .4, p. 641-647, 1991.
- ATES, S.; AKYILDIZ, M. H.; OZDEMIR, H. Effects of heat treatment on calabrian pine (*Pinus brutia* Ten.) wood. **BioResources**, v. 4, n. 3, p. 1032-1043, 2009.
- AWOYEMI, L.; JONES, I. P. Anatomical explanations for the changes in properties of western red cedar (*Thuja plicata*) wood during heat treatment. **Wood Science and Technology**, v. 45, n. 2, p. 261-267, 2011.
- AYADI, N.; LEJEUNE, F.; CHARRIER, F.; CHARRIER, B.; MERLIN, A. Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 61, p. 221- 226, 2003.
- BANERJEE, S. Mechanisms of terpene release during sawdust and flake drying. **Holzforschung**, v. 55, p. 413-416, 2001.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Editora UFV, Universidade Federal de Viçosa. 2008. 189 p.
- BARRETO, C. C. K.; PASTORE, P. T. C. M. Resistência ao intemperismo artificial de quatro madeiras tropicais: o efeito dos extrativos. **Ciência Florestal**, v. 19, n. 1, p. 23-30, 2009.
- BERG, J. C. Role of acid-base interactions in wetting and related phenomena. In: **Wettability**. New York: Marcel Dekker, p. 75-148, 1993.
- BERNABEL, M.; SALVATICI, M. C. In situ ESEM observations of spruce wood (*Picea abies* Karst.) during heat treatment. **Wood Sci. Technol.**, v. 50, p. 715-726, 2016.
- BHUIYAN, T. R.; HIRAI, N.; SOBUE, N. Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. **J. Wood Sc.**, n. 46, p. 431-436, 2000.
- BOONSTRA, M. J.; VAN ACKER, J.; PIZZI, A. Anatomical and molecular reasons for property changes of wood after full-scale industrial heat-treatment. In: PROCEEDINGS THIRD EUROPEAN CONFERENCE ON WOOD MODIFICATION, 15-16 October, 2007, Cardiff, UK, pp. 343-358, 2007.

BÖRAS, L.; GATENHOLM, P. Surface composition and morphology of CTMP fibers. **Holzforschung**, v. 53, p. 188-194, 1999.

BÖRJESSON; T.; STENBERG; B.; SCHNÜRER; J. Near-Infrared Spectroscopy for Estimation of Ergosterol Content in Barley: A Comparison between Reflectance and Transmittance Techniques. **Cereal Chemistry**, v. 84, n. 3, p. 231-236, 2007.

BRUICE, P. Y. Organic Chemistry. Editora Prentice Hall, 4<sup>th</sup> edição, 864 p. 2005.

BURGER, P.; WEIDENHAMMER, K.; ARMBURSTER, V. Rekowski and M. Osterhold, Fusion UV Systems GmbH, DuPont Performance Coatings. **Herberts GmbH & Co. Kg, Wuppertal**, p. 1-6, 2001.

CADEMARTORI, P. H. G.; SANTOS, P. S. B.; SERRANO, L.; LABIDI, J.; GATTO, D. A. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of Gympie messmate wood. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 360-366, 2013.

CHRISTIANSEN, A. W. Effect of overdrying of yellow-poplar veneer on physical properties and bonding. **Holz Roh- Werkstoff**, v. 52, p. 139-149, 1994.

COLOM, X.; CARRILLO, F.; NOGUE'S, F.; GARRIGA P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 80, n. 3, p. 543-549, 2003.

COSTA, J. A.; GONÇALEZ, J. C.; CAMARGOS, J. A.; GOMES, I. A. S. Fotodegradação de duas espécies de madeiras tropicais: jatobá (*Hymenaea courbaril*) e taurai (*Couratarioblongifolia*) submetidas à radiação ultravioleta. **Cerne**, v. 17, n. 1, p. 133-139, 2011.

CRUZ, F. W.; BURNS, S. J.; KARMANN, I.; SHARP, W. D.; VUILLE, M. Reconstruction of regional atmospheric circulation features during the Late Pleistocene in subtropical Brazil from oxygen isotope composition of speleothems. **Earth Planetary Science Letters**, v. 248, p. 494-506, 2006.

DALTIN, D. **Tensoativos – química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DEKA, M.; HUMAR, M.; REP, G.; KRICEJ, B.; SENTJURC, M.; PETRIC, M. Effects of UV light irradiation on color stability of thermally modified, copper ethanolamine treated and non-modified wood: EPR and DRIFT spectroscopic studies. **Wood Sci. Technol.**, v. 42, p. 5-20, 2008.

DE MOURA, L. F.; BRITO, J. O.; DA SILVA, F. G. Effect of thermal treatment on the chemical characteristics of wood from *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden under different atmospheric conditions. **Cerne**, v. 18, n. 3, p. 449-455, 2012.

DENES, F. S.; CRUZ-BARBA, L. E.; MANOLACHE, S. Plasma treatment of wood. In: ROWELL, R. M. (Ed.). **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005.

- DUNDAR, T.; AKBULUT, T.; KORKUT, S. The effects of some manufacturing factors on surface roughness of sliced Makoré (*Tieghemella heckelii* Pierre Ex A. Chev.) and rotary-cut eech (*Fagus orientalis* L.) veneers. **Building and Enviroment**, v. 43, p. 469-474, 2008.
- ESTEVEES, B.; VIDEIRA, R.; PEREIRA, H. Chemistry and ecotoxicity of het-treated pine wood extractives. **Wood Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 661-676, 2011.
- FABIYI, J. S.; OGUNLEYE, B. M. Mid-Infrared spectroscopy and dynamic mechanical analysis of heat-treated obeche (*Triplochiton scleroxulon*) wood. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 17, n. 1, p. 5-16, 2015.
- FACKLER, K.; STEVANIC, J. S.; TERS, T.; HINTERSTOISSER, B.; SCHWANNINGER, M.; SALMÉN, L. FTIR imaging microscopy to localize and characterize simultaneous and selective white-rot decay within spruce wood cells, **Holzforschung**, v. 65, n. 3, p. 411-420, 2011.
- FAIX, O. **Fourier transform infrared spectroscopy**. In: LIN, S. Y.; DENCE, C. W. (ed.) **Methods in lignin chemistry**. Germany: Springer-Verlag, p. 83-109, 1992.
- FEIST, W. C. Weathering characteristics of finished wood-based panel products, **Journal of Coatings Technology**, v. 54, p. 43-50, 1982.
- FEIST, W. C.; HON, D. N. S. Chemistry of weathering e protection. In: ROWELL, R. M. **The chemistry of solid wood**. Washington, U.S.A.: Am. Chem. Soc., 614 p., 1984.
- FEIST, W. C.; ROWELL, R. M.; BARBOUR, R. J. Outdoor wood weathering and protection, *Archaeological Wood: Properties, Chemistry, and Preservation*. p. 263-298, 1990.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry ultrastructure reactions**. Berlin: Walter deGruyter & Co, 1984.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter & Co., 1989.
- FRIHART, C. R. 2004. Adhesive interaction with wood. In: **FUNDAMENTALS OF COMPOSITE PROCESSING PROCEEDINGS OF A WORKSHOP**, Nov 5–6, 2003, Madison, WI. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-149. USDA, For. Serv., For. Prod. Lab. p. 29-53.
- FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood Handbook: Wood as an Engineering Material**. Forest Products Society, Madison, Wisconsin, 1999.
- FOREST PRODUCTS LABORATORY – FPL. **Wood handbook – Wood as an engineering material**. Madison: US Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 2010. 508 p.
- GARCIA, R. A.; LOPES, J. O.; NASCIMENTO, A. M.; LATORRACA, J. V. F. Color stability of weathered heat-treated teak wood. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 16, n. 4, p. 453-462, 2014.

GARDNER, D. J.; GENERALLA, N. C.; GUNELLS, D. W.; WOLCOTT, M. P. Dynamic Wettability of Wood. **Langmuir**, v. 7, p. 2498-2502, 1991.

GARDNER, D. J.; WOLCOTT, M. P.; WILSON, L.; HUANG, Y.; CARPENTER, M. **Our understanding of wood surface chemistry in 1995**. Proc. No. 7296. Wood Adhesives 1995. Madison, WI, USA: Forest Products Society. 1995, p. 29-36.

GEORGE, B. Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives. **Wood Science and Technology**, v. 43, p. 69-83, 2009.

GINDL, M. **Effects of surface free energy on the coating properties of wood**. PhD Thesis, University of Agricultural Sciences, Vienna, 2002.

GINDL, M.; REITERER, G.; SINN, S. E Effects of surface ageing on wettability, surface chemistry, and adhesion of wood. **Holz Roh Werkst.**, v. 62, p. 273-280, 2004.

GINDL, M.; SINN G.; STANZL-TSCHEGG, S. E. The effects of ultraviolet light exposure on the wetting properties of wood. **J. Adhesion Sci. Technol.**, v. 20, n. 8, p. 817-828, 2006.

GONÇALVES, A.; SCHUCHARDT, U. Oxidation of organosolv lignins in acetic acid: Influence of oxygen pressure. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 77, p. 127-132, 1999.

GOOD, R. J. Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. In: Contact Angle, Wettability and Adhesion. ed. K.L. Mittal. VSP, Utrecht, The Netherlands, p. 3-36, 1993.

GOUVEIA, F. N. **Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétrica de madeiras tropicais**. 2008. 130 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008.

HAKKOU, M.; PÉTRISSANS, M.; ZOULALIAN, A.; GÉRARDIN, P. Investigations of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n. 1, p. 1-5, 2005.

HAUPT, M.; LEITHOFF, D.; MEIER, D.; PULS, J.; RICHTER, H. G.; FAIX, O. Heartwood extractives and natural durability of plantation grown teakwood (*Tectona grandis* L.): a case study. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 61, n. 6, p. 473-474, 2003.

HILL, C. A. S. **Wood modification: Chemical, thermal and other processes**. England: John Wiley & Sons, Ltd. 2006. 239 p.

HON, D.; IFJU, G. Measuring penetration of light into wood by detection of photo-induced free radicals. **Wood Sci.**, v. 11, n. 2, p. 118-127, 1978.

HON, D. Weathering of wood in structural use. In: Environmental degradation of engineering in aggressive environments. PROCEEDINGS OF 2<sup>nd</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL DEGRADATION OF ENGINEERING MATERIALS. Va Polytech Inst, Lab for the Study of Environ Degrad. of Eng Mater, Blacksburg, Va, USA, p. 519-529, 518, 1981.

HON, D. N. S. S. Surface degradation of wood by ultraviolet light. **Journal of polymer science. Part A-1, Polymer chemistry**, v. 22, p. 2227-2241, 1994.

HON, D. Photochemistry of wood. **Wood and Cellulosic Chemistry**. p. 525-555, 1995.

HON, D. N. S. Photochemistry of wood. **Wood and Cellulosic Chemistry**, v. 4, p. 525-555, 2001.

HORN, B. A.; QIU, J.; OWEN, N. L.; FEIST, W. C. FT-IR studies of weathering effects in western red cedar and southern pine: chemical modification of lignocellulosics. **FRI Bull.**, v. 176, p. 67-76, 1992.

HSE, C. H. Gluability of southern pine earlywood and latewood. **For. Prod. J.**, v. 18, n. 12, p. 32-36, 1968.

HUANG, X.; KOCAEFE, D.; BOLUK, Y.; PICHETTE, A. Changes in wettability of heat-treated wood due to artificial weathering, **Wood Sci. Technol.**, v. 46, p. 1215-1237, 2012a.

HUANG, X.; KOCAEFE, D.; KOCAEFE, Y.; BOLUK, Y.; PICHETTE, A. Effect of surface preparation on the wettability of heat-treated jack pine wood surface by different liquids. **Eur. J. Wood Prod**, v. 2, p. 1-7, 2012b.

HUANG, X.; KOCAEFE, D.; KOCAEFE, Y.; BOLUK, Y. PICHETTE, A. Aspectrocolorimetric and chemical study on color modification of heat-treated wood during artificial weathering. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 5360-5369, 2012c.

HUANG, X.; KOCAEFE, D.; KOCAEFE, Y.; BOLUK, Y.; PICHETTE, A. Study of the degradation behavior of heat-treated jack pine (*Pinus banksiana*) under artificial sunlight irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, p. 1197-1214, 2012d.

HUMBERT, F.; QUILÈS, F. *In-situ* study of early stages of biofilm formation under different environmental stresses by ATR-FTIR spectroscopy. **Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances**. v. 2, p. 889-895, 2011.

HUSSAIN, H.; KROHN, K.; AHMAD, V. U.; MIANA, G. A.; GREEN, I. R. Lapachol: an overview. **Arkivoc**, p. 145-171, 2007.

IWAKIRI, S. **Painéis de madeira**. Curitiba:FUPEF/Série didática no1/98, 1998. 128 p.

JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. Heat treatment of wood: better durability with out chemicals. In: RAPP, A. O. Review on heat treatments of wood. In: SPECIAL SEMINAR: ENVIRONMENTAL OPTIMISATION OF WOOD PROTECTION, 2001. Antibes, France.**Proceedings...** Antibes, France: COST ACTION E 22, 2001, p.21-26.

JORGE, C. Análise Instrumental- Conceitos e avanços da análise no infravermelho. **Química e Derivados**, n. 413, 2003.

KALNINS, M. A.; FEIST, W. C. Increase in wettability of wood with weathering. **For. Prod. J.**, v. 43, n. 2, p. 55-57, 1993.

KANG, H. Y.; PARK, S. J.; KIM, Y. S. Moisture sorption and ultrasonic velocity of artificially weathered spruce. **Mokchae Konghak**, v. 30, n. 1, p. 18-24, 2002.

KATAOKA, Y.; KIGUCHI, M. Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy. **J. Wood Sci.**, v. 47, n. 4, p. 325-327, 2001.

KISHINO, M.; NAKANO, T. Artificial weathering of tropical woods. Part 1: changes in wettability. **Holzforschung**, v. 58, n. 5, p. 552-557, 2004a.

KISHINO, M.; NAKANO, T. Artificial weathering of tropical woods. Part 2: color change. **Holzforschung**, v. 58, n. 5, p. 558-565, 2004b.

KOCAEFE, D.; PONCSAK S.; DORE, G.; YOUNSI, R. Effect of heat treatment on the wettability of white ash and soft maple by water. **Holz Roh-Werkst**, v. 66, n. 5, p. 355-361, 2008.

KRÜSS GmbH. **Software for drop shape analysis DSA 1 v 1.92 for contact angle measurements systems**. User manual v1.92-05. 2011.

LESAR, B.; HUMAR, M. Use of wax emulsions for improvement of wood durability and sorption properties. **European Journal of Wood Products**, v. 69, p. 231-238, 2011.

LESAR, B.; PAVLIČ, M.; PETRIČ, M.; ŠKAPIN.; S. A.; HUMAR, M. Wax treatment of wood slows photodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 1271-1278, 2016.

LI, M. Y.; CHENG, S. C.; LI, D.; WANG, S. N.; HUANG, A. M.; SUN, S. Q. Structural characterization of steam-heat treated *Tectona grandis* wood analysed by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy. **Chinese Chemical Letters**, v. 26, p. 221-225, 2015.

LIN, S. Y.; KRINGSTAD, K. P. Photosensitive groups in lignin and lignin model compounds, **Tappi**, v. 53, p. 658-663, 1970.

LOPES, J. O.; GARCIA, R. A.; NASCIMENTO, A. M.; LATORRACA, J. V. F. Uniformização da cor da madeira jovem de teca pela termorreificação. **Revista Árvore**, v. 38, n. 3, p. 561-568, 2014.

MALDAS, D.; KAMDEM, D. P. Surface characteristics of chromated copper arsenate (CCA)-treated red maple. **J. Adhesion Sci. Technol.**, v. 12, n. 7, p. 763-772, 1998.

MANTANIS, G. I.; YOUNG, R. A. Wetting of wood. **Wood Sci. Technol.**, v. 31, p. 339-353, 1997.

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

MARTINO, C. J.; SHRAUTI, S.; BANERJEE, S.; OTWELL, L. P.; PRICE, E. W. Flake drying temperature affects mat properties during pressing. **Holzforschung**, v. 56, p. 558-562, 2002.

MARTINS, S. B.; SANTOS, C. M.; GONÇALEZ, J. C.; CAMARGOS, J. A. Envelhecimento artificial acelerado por radiação ultravioleta de madeiras de *Eucalyptus benthamii* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **Floresta**, v. 41, n. 1, p. 87-96, 2011.

MITSUI, K.; MURATA, A.; TOLVAJ, L. Changes in the properties of lightirradiated wood with heat treatment: Part 3. monitoring by DRIFT spectroscopy. **Holz Roh Werkst.**, v. 62, p. 164-168, 2004.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSSEN, G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276/277, n. 1, p. 1-24, 2000.

MOREIRA, R. Y. O.; ARRUDA, M. S. P.; ARRUDA, A. C.; SANTOS, L. S.; MÜLLER, A. H.; GUILHON, G. M. S. P.; SANTOS, A. S.; TEREZO, E. Antraquinonas e naftoquinonas do caule de um espécime de reflorestamento de *Tectona grandis* (Vernenaceae). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 16, n. 3, p. 392-396, 2006.

NAUMANN, D. **Infrared spectroscopy in Microbiology**. In: ed. MEYERS, R. A. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester. 2000, p. 102-131

NELSON, M. L.; O'CONNOR, R. T. Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and Crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in cellulose I and II. **J Appl Polym Sci.**, v. 8, p. 1325-1341, 1964.

NIAMKÉ, F. B.; AMUSANT, N.; CHARPENTIER, J.-P.; CHAIX, G.; BAISSAC, Y.; BOUTAHAR, N.; ADIMA, A. A.; KATI-COULIBALY, S.; JAY-ALLEMAND, C. Relationships between biochemical attributes (non-structural carbohydrates and phenolics) and natural durability against fungi in dry teak wood (*Tectona grandis* L. f.). **Annals of Forest Science**, v. 68, p. 201-211, 2011.

NIDAVANI, R. B.; MHALAKSMI, A. M. Teak (*Tectona grandis* Linn.): renowned timber plant with potential medicinal values. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 6, n. 1, p. 48-54, 2014.

NUNES, C. S.; DO NASCIMENTO, A. M.; GARCIA, R. A.; LELIS, R. C. C. Qualidade de adesão das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucallyptus pellita* tratadas termicamente. **Scientia Forestalis**, v. 44, n. 109, p. 41-56, 2016.

NUOPPONEN, M.; WIKBERG, H.; VUORINEN, T.; MAUNU, S. L.; JAMSA, S.; VIITANIEMI, P. Heattreated softwood exposed to weathering. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, p. 2128-2134, 2004.

NUOPPONEN, M.; VUORINEN, T.; JÄMSA, S.; VIITANIEMI, P. Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman Spectroscopies. **Journal of WoodChemistry and Technology**, v. 24, p. 13-26, 2005.

NZOKOU, P.; KAMDEM, D. P.; TEMIZ, A. Effect of accelerated weathering on discoloration and roughness of finished ash wood surfaces in comparison with red oak and hard maple. **Prog. Org. Coat**, v. 71, p. 350-354, 2011.

- OSS, C. J. van **Interfacial forces in aqueous media**. New York: Marcel Dekker, 1994.
- PANDEY, K. K.; PITMAN, A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 52, n. 3, p. 151-160, 2002.
- PANDEY, K. K. A note on the influence of extractives on the photo-discoloration and photodegradation of wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, p. 375-379, 2005.
- PARK, B. S.; FURUNO, T.; UEHARA, T. Histochemical changes of wood surfaces irradiated with ultraviolet light. **Wood Res. Soc.**, v. 42, n. 1, p. 1-9, 1996.
- PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introdução à espectroscopia**. Editora CENGAGE. 2010. 716 p.
- PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P.; EL BAKALI, I.; SERRAJ, M. Wettability of heat-treated wood. **Holzforschung**, v. 57, n. 3, p. 301-307, 2003.
- PIAO, C.; WINANDY, J. E.; SHUPE, T. F. From hydrophilicity to hydrophobicity: a critical review: part I. Wettability and surface behavior. **Wood and Fiber Science**, v. 42, n. 4, p. 490-510, 2010.
- PIZZI, A.; STEPHANOU, A. On the chemistry, behavior, and cure acceleration of phenol-formaldehyde resins under very alkaline conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 49, n. 12, p. 2157-2170, 1993.
- POPESCU, C. M.; POPESCU, M. C. A near infrared spectroscopic study of the structural modifications of lime (*Tilia cordata* Mill.) wood during hydro-thermal treatment, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 115, p. 227-233, 2013.
- POUBEL, D. S.; GARCIA, R. A.; SANTOS, W. A.; OLIVEIRA, G. L.; ABREU, H. S. 2013. Effect of the heat treatment on physical and chemical properties of *Pinus caribaea* wood. **Cerne**, v. 19, n. 3, p. 391-398, 2013.
- RIBEIRO, C. M. R.; SOUZA, N. A. Esquema geral para elucidação de substâncias orgânicas usando métodos espectroscópico e espectrométrico. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 1026-1031, 2007.
- ROUSSET, P.; PERRÉ, P.; GIRARD, P. Modification of mass transfer properties in poplar wood (*P. robusta*) by thermal treatment at high temperature. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 62, n. 2, p. 113-119, 2004.
- SARKANEN, K. V.; CHANG, H. M.; ALLAN, G. G. Species variation in lignins. II. Conifer lignins, **Tappi Journal**, v. 50, p. 583-587, 1967.
- SCHEIKL, M.; DUNKY, M. Measurements of dynamic and static contact angles on wood for the determination of its surface tension and penetration of liquids into the wood surface. **Holzforshung**, v. 52, p. 89-94, 1998.

SCHMIDT, R. S. **Aspects of wood adhesion: applications of <sup>13</sup>C CP/MAS NMR and fracture testing**. PhD Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1998.

SERNEK, M.; KAMKE, F. A.; GLASSER, W. G. Comparative analysis of inactivated wood surface. **Holzforchung**, v. 58, p. 22-31, 2004.

SHELDON, S.; GARDNER, D. Dynamic adhesive wettability of wood. **Wood and Fiber Science**, v. 33, n. 1, p. 58-68, 2001.

SYRJÄNEN, T. Production and classification of heat treated wood in Finland. In: RAPP, A. O. Review on heat treatments of wood. In: SPECIAL SEMINAR: ENVIRONMENTALOPTIMISATION OF WOOD PROTECTION, 2001. Antibes, France. **Proceedings...** Antibes, France: COST ACTION E 22, 2001, p.11-20.

SILVA, J. O.; PASTORE, T. C. M. Fotodecomposição e proteção de madeiras tropicais. **Floresta e Ambiente**, v. 11, n. 2, p. 7-13, 2004.

SKAAR, C. Wood-water relationships. **Chem Solid Wood Adv Chem.**, v. 207, p. 127-172, 1984.

SRINIVAS, K.; PANDEY, K. K. Photodegradation of thermally modified wood. **J. Photochem. Photobiol.**, v. 117, p. 140-145, 2012.

SUN, S. Q.; ZHOU, Q.; CHEN, J. B. **Infrared Spectroscopy for Complex Mixtures – Applications in Food and Traditional Chinese Medicine**. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.

TEMIZ, A.; TERZIEV, N.; JACOBSEN, B.; EIKENES, M. Weathering, water absorption and durability of silicon, acetylated and heat-treated wood. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 4506-4513, 2006.

TJEERDSMA, B. F.; BOONSTRA, M.; PIZZI, A.; TEKELY, P.; MILITIZ, H. Characterization of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 56, n. 3, p. 149-153, 1998.

TJEERDSMA, B. F.; MILITZ, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 63, n. 2, p. 102-111, 2005.

TOMAK, E. D.; USTAOMER, D.; YILDIZ, S.; PESMAN, E. Changes ins surfasse and mechanical prperties of heat treated wodd during natural weathering. **Measurement**, v. 53, p. 30-39, 2014.

TRIBOULOT, M. C. **Photostabilisation de la couleur du matériau bois**. 1993. 148 p. Thèse de doctorat (Doctorat en Sciences du Bois) – Université Henri Poincaré, Nancy 1, France, 1993.

TSUCHIKAWA, S.; SIESLER, H. W. Near-infrared spectroscopic monitoring of the diffusion process of deuterium-labeled molecules in wood. Part II: Hardwood. **Applied Spectroscopy**, v. 57, n. 6, p. 675-681, 2003.

TUONG, V. M.; LI, J. Effect of heat treatment on the change in color and dimensional stability of Acacia hybrid wood. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 1257-1267, 2010.

VERNOIS, M. Heat treatment of wood in France: state of the art. In: RAPP, A. O. 2001. Review on Heat Treatments of Wood. In: SPECIAL SEMINAR: ENVIRONMENTAL OPTIMIZATION OF WOOD PROTECTION, 2001, Antibes, France. **Proceedings...** Antibes, France: COST ACTION E 22, 2001. 68 p.

VICK, C. B. Adhesive bonding of wood materials. In: Forest Products Society, Madison (ed). **Wood as an engineering material**. Chapter 9, p. 1-24, 1999.

VIITANIEMI, P.; JÄMSÄ, S. Modification of wood with heat treatment. VTT Research Report Publications 814, Espoo, Finland, 1994. In: NUOPPONEN, M.; VUORINEN, T.; JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. The effects of a heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. **Wood Science and Technology**, v. 37, p. 109-115, 2003.

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

WANG, S. Y.; LIN, S. J. The effect of outdoor environmental exposure on the main component of woods. **Wood Sci.**, v. 37, n. 10, p. 954-963, 1991.

WANG, W.; ZHU, Y.; CAO, J.Z.; SUN, W. J. Correlation between dynamic wetting behavior and chemical components of thermally modified wood. **Applied Surface Science**, v. 324, p. 332-338, 2015.

WEILAND, J. J.; GUYONNET, R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. **Holz als Roh-Werkstoff**, v. 61, n. 2, p. 216-220, 2003.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Ind. Eng. Chem.**, v. 28, n. 8, 1936.

WIKBERG, H.; MAUNU, S. L. Characterization of thermally modified hard- and softwoods by <sup>13</sup>C CPMAS NMR. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 461-466, 2004.

WILLIAMS, R. S. Weathering of Wood. In: ROWELL, R. M. (Ed.). **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Florida: CRC Press, 2005. p. 139-185.

YAMAMOTO, K.; SIMATUPANG, M. H.; HASHIM, R. Caoutchouc in teak wood (*Tectona grandis*): Formation, location, influence on sunlight irradiation, hydrophobicity and decay resistance. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 56, n. 3, p. 201-209, 1998.

YILDIZ, S.; TOMAK, E. D.; YILDIZ, U. C.; USTAOMER, D. Effect of artificial weathering on the properties of heat treated wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 1419-1427, 2013.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact angle and wetting properties. In: BRACCO, G.; HOLST, B. (Eds.) **Surface Science Techniques**. Springer Series in Surface Sciences, v. 51, p. 3-34, 2013.

ZERONIAN, S. H.; COOLE, M. L. Studies on the water sorption isotherms of celluloses and their use for determining cellulose crystallinities. **J. Appl. Polym. Sc.: Appl. Polym. Symp.**, v. 37, p. 1053-1069, 1983.

ŽLAHTIČ, M.; HUMAR, M. Influence of artificial and natural weathering on the hydrophobicity and surface properties of wood. **Bioresources**, v. 11, n. 2, p. 4964-4989, 2016.

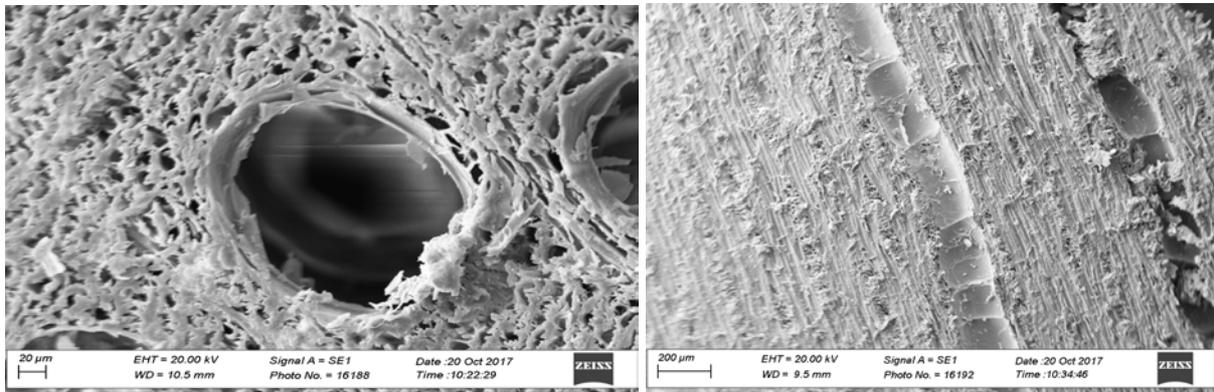
## ANEXOS

**Anexo A.** Análises estatísticas descritivas (média e desvio padrão) das coordenadas colorimétricas da madeira de teca.

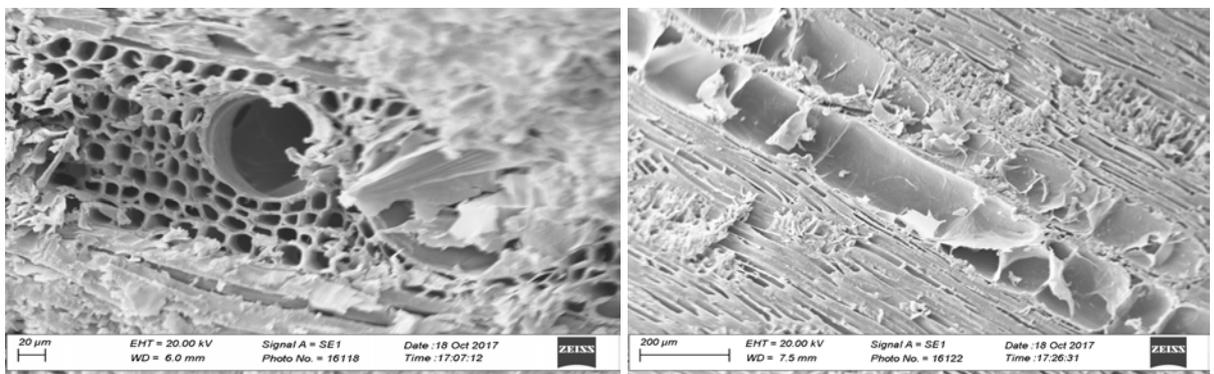
Variável	Tempo de radiação UV (h)	Cerne			Alburno		
		Controle	180°C	200°C	Controle	180°C	200°C
L*	0	51,07 (2,32)	45,99 (2,09)	41,33 (3,77)	74,86 (2,29)	66,52 (2,38)	49,83 (2,77)
	42	52,30 (3,46)	49,64 (2,40)	45,75 (3,23)	69,66 (1,62)	64,16 (2,11)	54,45 (4,27)
	84	53,00 (2,51)	49,61 (2,20)	45,04 (3,42)	67,14 (1,33)	64,27 (1,50)	53,29 (2,03)
	126	67,85 (2,80)	64,24 (2,91)	60,15 (3,59)	85,76 (1,44)	81,38 (2,21)	68,96 (2,46)
	168	52,51 (2,34)	49,84 (2,32)	46,52 (3,02)	66,08 (1,61)	63,16 (1,63)	53,79 (1,91)
	a*	0	10,93 (1,40)	8,55 (0,52)	8,84 (0,81)	7,04 (0,63)	7,70 (0,95)
42		12,18 (0,97)	9,35 (0,63)	8,91 (0,56)	10,22 (0,46)	9,41 (1,05)	9,40 (0,49)
84		11,82 (0,56)	9,89 (0,63)	8,78 (0,91)	11,09 (0,28)	9,38 (0,95)	9,15 (0,40)
126		14,40 (0,63)	12,03 (0,81)	10,20 (1,04)	13,56 (0,42)	11,41 (1,09)	10,60 (0,34)
168		12,98 (0,39)	11,01 (0,85)	9,60 (0,74)	12,66 (0,53)	10,67 (0,89)	9,81 (0,46)
b*		0	24,92 (2,12)	18,40 (1,62)	17,13 (2,50)	24,52 (1,10)	25,13 (1,43)
	42	28,52 (1,80)	23,98 (2,00)	20,55 (2,27)	36,59 (0,98)	31,36 (2,41)	26,50 (2,24)
	84	28,91 (1,68)	25,27 (1,79)	20,51 (3,10)	36,29 (0,87)	30,65 (3,21)	25,12 (1,59)
	126	35,07 (2,42)	30,62 (2,33)	24,67 (2,56)	44,38 (1,38)	38,10 (2,38)	29,95 (1,69)
	168	29,86 (2,01)	26,41 (1,57)	22,23 (2,03)	37,86 (1,30)	33,17 (1,75)	26,69 (1,46)

**Anexo B.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície da madeira (cerne e albarno) juvenil de teca não modificada e modificada termicamente.

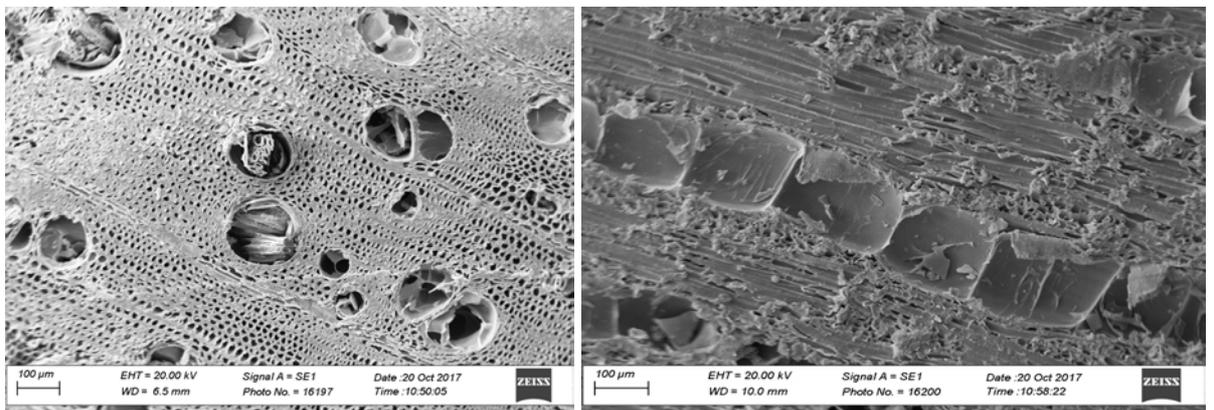
(A) Cerne não modificado (controle)



(B) Cerne modificado a 180°C

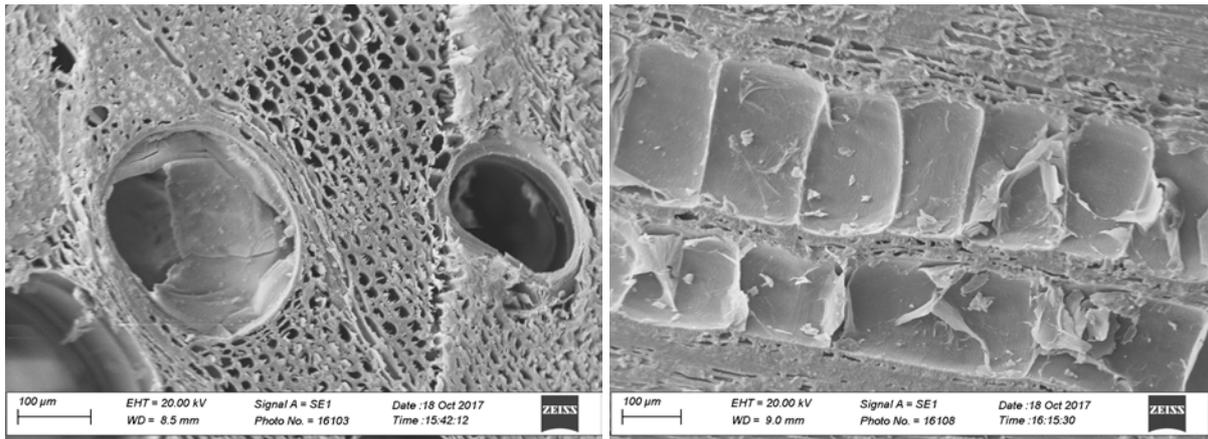


(C) Cerne modificado a 200°C

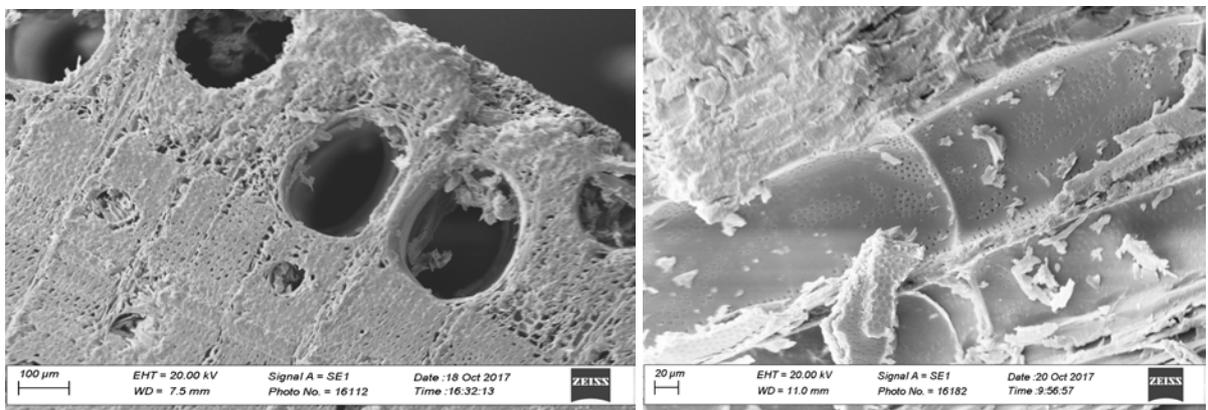


**Figura 27.** Imagens de MEV das seções transversal (à esquerda) e tangencial (à direita) da madeira de cerne não modificada e modificada termicamente.

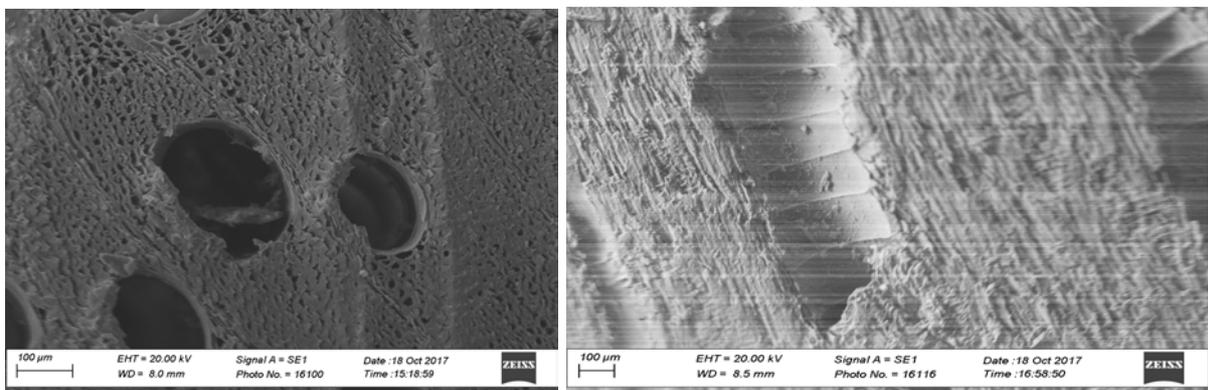
(A) Alburno não modificado (controle)



(B) Alburno modificado a 180°C



(C) Alburno modificado a 200°C



**Figura 28.** Imagens de MEV das seções transversal (à esquerda) e tangencial (à direita) da madeira de alburno não modificada e modificada termicamente.