

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**

Centro de Desenvolvimento Tecnológico

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



**Tese**

**Estudo tecnológico do tetraborato de sódio como retardante de chamas para madeira**

**Vanessa Dummer Marques**

Pelotas, 2020

**Vanessa Dummer Marques**

**Estudo tecnológico do tetraborato de sódio como retardante de chamas para madeira**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

**Orientador:** Prof. Dr. Darci Alberto Gatto

**Co-orientador:** Prof. Dr. Rafael Beltrame

Pelotas, 2020

**Vanessa Dummer Marques**

**Estudo tecnológico do tetraborato de sódio como retardante de chamas para madeira**

Tese aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

**Data de defesa:** 19 de junho de 2020.

**Banca examinadora:**

.....  
Prof. Dr. Darci Alberto Gatto (Orientador)  
Doutor em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)

.....  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Alessandra Buss Tessaro  
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas (UFPeI)

.....  
Prof. Dr. Antônio Carlos da Silva Ramos  
Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

.....  
Dr<sup>a</sup>. Silvia Helena Fuentes da Silva  
Doutora em “Ingeniería de Materiales Renovables” (Universidad del País Vasco- Espanha).

.....  
Dr. Ezequiel Gallio  
Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas (UFPeI)

## *Dedicatória*

*À Deus,*

*que sempre quando necessário, esteve ali me  
ouvindo, acalentando meu coração e minha alma  
para nunca desistir.*

*À minha mãe **Lori Dummer**, que plantou em mim  
a sementinha do saber,  
à ela que sempre me disse “o  
conhecimento é único, e ninguém tem possibilidade de lhe tirar”.*

*Ela que sempre acreditou no meu potencial  
e sempre tem a palavra certa nos momentos mais incertos.*

*À minha irmã **Veridiane Marques Campello**, que sempre se fez  
presente nos momentos mais necessários, seja com a voz amiga,  
ou com a mão estendida.*

*Aos **demais familiares e amigos** que sempre torceram por mim e por minhas  
conquistas.*

**Muito obrigada!**

## *Agradecimentos*

*Agradeço a Universidade Federal de Pelotas (UFPel) que me proporcionou estudo gratuito e de qualidade, possibilitando o alcance de meus objetivos.*

*Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) por proporcionar, mesmo que por curto período de tempo, bolsa de ensino que auxiliou-me na realização deste trabalho e obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais que venho aqui atingir.*

*Agradeço a Empresa Celulose Riograndense (CMPC), pela doação das amostras utilizadas nesta pesquisa.*

*Agradeço a Montana Químicos S. A., pela doação de produtos químicos.*

*Agradeço ao meu Orientador Darci Alberto Gatto, que não mediu esforços para que os impasses fossem transpostos, que sempre estendeu a mão para que eu pudesse seguir e ir mais longe.*

*Agradeço aos meus familiares que sempre souberam o momento certo para me dar um abraço forte ou uma palavra amiga quando muitas vezes pensei que não seria capaz. A eles, que sempre injetaram o ânimo necessário nas horas certas.*

*Agradeço aos amigos que sempre souberam me proporcionar momentos de descontração quando a carga tornava-se pesada. A eles que sempre acreditaram em mim e na minha capacidade.*

## Resumo

No Brasil, a capacidade de combustão e a insegurança diante a riscos relacionados a incêndios, são consideradas restrições para a construção de edificações com sua estrutura em madeira em virtude da falta de conhecimento do comportamento desta em relação ao fogo. Porém, a partir da década de 70, estudos sobre o desempenho de materiais frente a combustão, permitiram ser possível afirmar que “a madeira apresenta bom desempenho contra incêndio quando comparada a outros materiais”. Ainda, através do uso de produtos retardantes de chamas aplicados nesta, torna-se possível reduzir ou inibir a propagação do fogo de forma acentuada neste material, proporcionando benefícios quanto ao seu uso, já que a aplicação de retardantes na madeira possibilita aumento considerável do tempo de escape de ambientes em caso de incêndio, diminuindo a produção de fumaça local, possibilitando que as pessoas tenham o tempo para evacuar o local em chamas com segurança. Segundo a Associação Brasileira da Indústria dos Retardantes de Chama (ABICHAMA), “retardantes de chama são substâncias químicas que possuem a ação de retardar a ignição, diminuir a velocidade de queima e minimizar a emissão de fumaça dos materiais aos quais são incorporados”. Portanto, este estudo teve como principais objetivos: avaliar se o sal tetraborato de sódio (bórax), diluído em concentrações distintas (7,5%, 9,5% e 11,5%), possui capacidade retardante de chamas quando aplicado em quatro espécies folhosas (*Corymbia maculata*, *Eucalyptus dunnii*, *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*) e uma espécie conífera de madeira (*Pinus elliottii*) e também verificar se o referido sal possui capacidade em reduzir a perda de massa das amostras quando submetidas a combustão. Ainda, buscou-se verificar a capacidade deste em manter relativa resistência mecânica das madeiras após a queima. Para tal, foram realizadas análises de combustão a longo e curto tempo, seguindo os preceitos de Tondi *et al.* (2012). As amostras deste estudo também foram impregnadas com retardante de chamas comercial à base de compostos nitrogenados e boratos (CNB), visando comparar a capacidade retardante do sal a um produto utilizado no mercado com os mesmo propósitos. Foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) das espécies tratadas, visando comparar com o comportamento das madeiras quando em queima a longo tempo. Também foram feitas análises químicas das bandas dos principais componentes das madeiras do estudo através de espectroscópica não-destrutiva (FTIR), analisando a influência dos tratamentos na degradação por combustão destas. A caracterização mecânica foi realizada por ensaios de dureza janka, antes e após a inflamabilidade das amostras, com intenção de verificar a capacidade do sal em preservar relativa resistência mecânica deste polímero após combustão. Concluiu-se que as concentrações de bórax foram capazes de retardar a chama e reduzir a perda de massa das madeiras do estudo, com melhor eficácia no *Pinus elliottii*, se apresentando como uma alternativa barata para uso neste polímero com tal propósito. Ainda, o bórax também apresentou capacidade de preservar relativa resistência mecânica das madeiras após combustão em relação às amostras sem tratamento.

**Palavras chaves:** combustão, retardante de chamas, perda de massa da madeira.

## Abstract

In Brazil, combustion capacity and insecurity in the face of fire-related risks are considered restrictions for the construction of buildings with their wooden structure due to the lack of knowledge of the behavior of wood in relation to fire. However, from the 70s, studies on the performance of materials against combustion, made it possible to affirm that "wood presents a good performance against fire when compared to other materials". Still, through the use of flame retardant products applied in this, it becomes possible to reduce or inhibit the spread of fire in a marked way in this material, providing benefits regarding its use, since the application of retardants in wood allows a considerable increase in time of escape from environments in the event of fire, decreasing the production of local smoke, allowing people the time to evacuate the burning place safely. According to the Brazilian Association of the Flame Retardants Industry (ABICHAMA), "flame retardants are chemical substances that have the action of retarding the ignition, reducing the burning speed and minimizing the smoke emission of the materials to which they are incorporated". Therefore, this study had as main objectives: to evaluate whether the sodium tetraborate salt (borax) diluted in three different concentrations (7.5%, 9.5% and 11.5%) has flame retardant capacity when applied in four species hardwoods (*Corymbia maculata*, *Eucalyptus dunnii*, *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus saligna*) and a coniferous species of wood (*Pinus elliottii*) and also to verify if the said salt has the capacity to reduce the loss of mass of the samples when submitted to combustion. Still, it was sought to verify the capacity of this one to maintain the relative mechanical resistance of the wood after burning. For such, long and short term combustion analyzes were carried out, following the precepts of Tondi *et al.* (2012). The samples were also impregnated with commercial flame retardant based on nitrogenous compounds and borates (CNB), in order to compare the salt retardant capacity to a product used in the market for the same purposes. Thermogravimetric analyzes (TGA) of the treated species were carried out, aiming to compare with their behavior when burning in the long term. Chemical analyzes of the bands of the main components of the wood in the study were also carried out through non-destructive spectroscopy (FTIR), in order to verify the influence of treatments on their combustion degradation. The mechanical characterization was performed by janka hardness tests, before and after the flammability of the samples, with the intention of verifying the ability of the salt to preserve the relative mechanical resistance of this polymer after combustion. It was concluded that borax concentrations are capable of retarding the flame and reducing the mass loss of the studied wood, with better efficiency in *Pinus elliottii*, presenting itself as a cheap alternative for use in this polymer for such purpose. Furthermore, borax also showed the ability to preserve the relative mechanical strength of wood after combustion in relation to samples without treatment.

**Key words:** combustion, flame retardant, loss of wood mass.

## Lista de Figuras

Figura 1 - Zonas de degradação numa secção de madeira. ....	19
Figura 2 - Fases da combustão da Madeira. ....	22
Figura 3 - Ilustração dos mecanismos de ação dos Retardantes de chamas. ....	24
Figura 4 – Mecanismo de ação de um retardante de chama halogenado. ....	28
Figura 5 – estrutura atômica do Tetraborato de sódio. ....	31
Figura 6 – Amostras durante processo de impregnação de tratamentos ignífugos em autoclave. ....	34
Figuras 7 e 8 – Pressões no manômetro da autoclave durante o processo Bethell de impregnação dos retardantes de chama do presente estudo. ....	34
Figura 9 - Amostras cúbicas para processo de combustão a longo tempo. ....	37
Figura 10 - Amostras prismáticas para processo de combustão a curto tempo. ....	38
Figura 11 – Projeto da estrutura metálica de fixação dos corpos de prova (madeira) para ensaios de combustão da madeira a longo tempo. ....	39
Figuras 12A e 13B - Estrutura metálica de sustentação das amostras cúbicas para avaliações de combustão a longo tempo e suporte metálico para avaliação de amostras de madeira em processo de combustão a curto tempo. ....	40
Figura 14 – Amostra de madeira submetida ao processo de combustão à curto tempo. ....	42
Figuras 15A e 16B – Amostra tratada sem submissão ao processo de combustão durante ensaios de dureza Janka e amostra após submissão ao processo de combustão a curto tempo respectivamente. ....	47
Figura 17: Gráfico de interações entre as espécies madeireiras do presente estudo e os tratamentos aplicados nestas. ....	60
Figura 18: Gráficos de Massa Residual (%) através de análises termogravimétricas (TGA). ....	67
Figura 19: Gráficos da cinética da perda de massa através de análises de combustão a longo tempo. ....	68
Figura 20: Gráficos de Massa Residual (%) da <i>C. maculata</i> após combustão a longo tempo e após análise termogravimétrica (TGA). ....	70
Figura 21: Gráficos de Massa Residual (%) do <i>E. dunnii</i> após combustão a longo tempo e após análise termogravimétrica (TGA). ....	71
Figura 22: Gráficos de Massa Residual (%) do <i>E. grandis</i> após combustão a longo tempo e após análise termogravimétrica (TGA). ....	72
Figura 23: Gráficos de Massa Residual (%) do <i>E. saligna</i> após combustão a longo tempo e após análise termogravimétrica (TGA). ....	72
Figura 24: Gráficos de Massa Residual (%) do <i>P. elliotii</i> após combustão a longo tempo e Massa Residual (%) após análise termogravimétrica (TGA). ....	73

Figura 25: Espectroscopia de Infravermelho Transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) da <i>C. maculata</i> .....	77
Figura 26: Espectroscopia Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) do <i>E. dunnii</i> .....	78
Figura 27: Espectroscopia Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) do <i>E. grandis</i> .....	79
Figura 28: Espectroscopia Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) do <i>E. saligna</i> .....	80
Figura 29: Espectroscopia Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) do <i>P. elliotii</i> .....	81
Figura 30: Dureza Janka das espécies madeiras tratadas, com análises antes e após combustão a CURTO tempo. ....	82
Figura 31: Amostras madeiras após análises de Dureza Janka. ....	84

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Amostras cúbicas desenvolvidas de acordo com as combinações de espécies madeireira, do retardante de chama e suas concentrações.....	36
Tabela 2 – Amostras prismáticas desenvolvidas de acordo com as espécies madeireiras, do retardante de chama e suas concentrações.....	37
Tabela 3 – Amostras prismáticas para ensaios de Dureza Janka, de acordo com as espécies madeireiras, do retardante de chama e suas concentrações.....	47
Tabela 4 – Densidade aparente das amostras (g/cm <sup>3</sup> ) e percentual de impregnação dos tratamentos nas amostras (%). .....	48
Tabela 5: Análise estatística do percentual de massa residual das espécies madeireiras do presente estudo.....	54
Tabela 6: Análise estatística do tempo médio de queima dos polímeros do presente estudo .....	54
Tabela 7: Análise estatística do percentual de massa residual das madeiras após combustão a longo tempo, de acordo com o tratamento aplicado nestas madeiras.	58
Tabela 8: Análise estatística do tempo médio de queima das amostras de madeira após combustão a longo tempo, de acordo com o tratamento impregnado nestas..	59
Tabela 9: composição química média da madeira de coníferas e folhosas. ....	61
Tabela 10: resultados de tempos de ignição, de chama e tempo para as amostras cessarem sua chama obtidos após processo de combustão a curto tempo. ....	64
Tabela 11: Percentuais de perdas de massa das amostras após análises termogravimétricas (TGA). ....	65
Tabela 12: Bandas de absorção do infravermelho (FTIR) na madeira.....	75

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>15</b>
2.1. Objetivo Geral .....	15
2.2. Objetivos Específicos .....	15
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>16</b>
3.1 - A Madeira na Construção Civil .....	16
3.2 - Comportamento térmico da madeira .....	18
3.2.1 - Pirólise da madeira.....	20
3.2.2 - Ignição da madeira .....	21
3.2.3 - Carbonização da madeira.....	21
3.4 - Retardantes de chama.....	22
3.4.1 - Retardante de chama por ação física .....	24
3.4.2 - Retardante de chama por ação química.....	25
3.5 - Classificação dos retardantes de chama.....	26
3.5.1 - Retardantes de chamas inorgânicos ou não-halogenados.....	26
3.5.2 - Retardantes de chamas orgânicos ou halogenados .....	27
3.5.3 - Retardantes de chamas intumescentes.....	29
3.6 - Tetraborato de sódio (Boráx) .....	30
3.6.1 - Aplicações do Tetraborato de sódio (boráx) .....	31
<b>4. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>32</b>
4.1 - Espécies madeireiras de estudo .....	32
4.2 - Retardantes ignífugos utilizados nas madeireiras.....	32
4.3 - Impregnação dos retardantes de chama nas amostras .....	33
4.4 - Preparo das amostras .....	35
4.4.1- Amostras para análise de combustão a longo tempo .....	35
4.4.2 - Amostras para o processo de combustão a curto tempo .....	37
4.5 - Equipamentos necessários para a realização das análises.....	39
4.6 - Determinação da Densidade aparente das amostras .....	40
4.7 - Análises de combustão das amostras .....	41

4.7.1 - Processo de combustão a curto tempo .....	41
4.7.2 - Processo de combustão das madeiras a longo tempo .....	42
4.8 – Verificação das modificações nos grupos funcionais das amostras através da Espectroscopia Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> (FTIR).....	43
4.9 - Análises Termogravimétricas (TGA).....	44
4.10 - Análises de resistência a penetração através da dureza Janka.....	46
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
5.1 Densidade aparente das amostras e percentual de impregnação dos tratamentos .....	48
5.2 Comportamento das espécies madeireiras durante combustão a longo tempo..	53
5.2.1 Espécie madeireira que obteve menor percentual de massa residual após combustão a longo tempo .....	53
5.2.2 Espécie madeireira que necessitou de maior tempo para queima na combustão a longo tempo .....	54
5.3 Comportamento dos tratamentos retardantes de chamas na combustão a longo tempo .....	57
5.3.1 Tratamento retardante de chama que inferiu nas diferentes espécies madeireiras, maior percentual de massa residual após combustão a longo tempo ..	57
5.3.2 Tratamento retardante de chama que inferiu em maior tempo de queima no teste de combustão das amostras a longo tempo.....	58
5.4 Análise da interação entre tratamentos e espécies madeireiras do presente estudo .....	60
5.5 Análises de combustão a curto tempo .....	63
5.6 Análises Termogravimétricas (TGA) comparadas com a cinética das perdas de massa das madeiras a combustão a longo tempo .....	64
5.7 Degradação química das amostras através da Espectroscopia Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> (FTIR).....	74
5.8 Dureza Janka dos polímeros do estudo após combustão a curto tempo .....	82
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>85</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>87</b>
<b>8. APÊNDICES .....</b>	<b>96</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A segurança contra incêndio é uma necessidade em todos os tipos de construção, visto que seus efeitos devastadores, além de destruírem bens patrimoniais, colocam em risco vidas humanas.

Segundo Figueiroa (2009), no Brasil, a capacidade de combustão e a insegurança diante a riscos relacionados a incêndios, são consideradas restrições para a construção de edificações com estrutura em madeira e isso se dá devido à falta de conhecimento do comportamento deste material em relação ao fogo. Porém, Pinto (2011) afirma que, a partir de estudos iniciados na década de 70 sobre o desempenho de materiais frente a combustão, tornou-se possível afirmar que “a madeira apresenta bom desempenho contra incêndio quando comparada a outros materiais”.

Ainda, através do uso de produtos retardantes de chamas aplicados na madeira, torna-se possível reduzir ou inibir a propagação acentuada do fogo neste material e assim, proporcionando benefícios quanto ao seu uso, já que a aplicação de retardantes de chamas neste polímero natural possibilita o aumento considerável do tempo de escape de ambientes em caso de incêndio, de 2 para 20 minutos em média, diminuindo também a produção de fumaça no local, ampliando o tempo para que as pessoas evacuem o local em chamas com segurança em 10 vezes (ABI-CHAMA, 2019).

O termo “retardante de chama” não se refere a uma classe específica de produtos químicos, mas sim, descreve sua função. Eles são aplicados em materiais, visando reduzir sua inflamabilidade intrínseca, aumentando, portanto, sua resistência à combustão. De acordo com a Associação Brasileira da Indústria dos Retardantes de Chama (ABICHAMA, 2019), “retardantes de chama são substâncias químicas que possuem a ação de retardar a ignição, diminuir a velocidade de queima e minimizar a emissão de fumaça dos materiais aos quais são incorporados”.

Em nosso País, constata-se a carência de informações a respeito do comportamento da madeira sob a ação de fogo.

Contudo, a madeira possui inúmeras potencialidades, seja na indústria ou na construção civil, pois apresenta bom desempenho quando aplicada em edifícios projetados, construídos e mantidos de forma adequada.

Então, para que tal insegurança quanto ao uso desse material nas construções possa ser desmistificada, o uso do retardante de chamas nas peças pode se apresentar como uma solução.

Em virtude dos retardantes de chamas utilizados pela indústria, em sua maioria, se apresentarem tóxicos ao meio ambiente e também, por serem emissores de fumaça tóxica quando em contato com a chama, o sal tetraborato de sódio se apresenta como uma proposta mineral relativamente barata, além de não ser tóxico ao homem e ao meio ambiente. Portanto, neste trabalho objetivou-se testá-lo como retardante de chama a ser impregnado em madeiras frequentemente utilizadas na construção civil, analisando seu comportamento quando submetidas a curto e longo tempo de exposição ao fogo. Ainda, devido ao fato de que, em caso de incêndio, a madeira impregnada com o sal não emita fumaça tóxica durante a sua combustão, possibilitando assim a fuga dos que se encontram no local no momento do incêndio.

Ainda, visando comparar os resultados obtidos com o sal mineral, analisou-se também os comportamentos das espécies madeireiras do estudo quando tratadas com retardante de chamas já comercializado no mercado para tal fim.

De acordo com laboratórios químicos e empresas responsáveis pela fabricação e distribuição de produtos à base de boratos, o tetraborato de sódio ou boráx é um mineral utilizado demasiadamente na indústria, com diversas aplicações e utilidades. Além de propriedades antifúngicas, antivirais, anti sépticas e um determinado teor antibacteriano, este mineral oferece benefícios à saúde, podendo ser utilizado para desinfecção de feridas, para tratamento de micoses na pele ou ainda, para o tratamento de infecções.

Então, a hipótese deste é de que o sal tetraborato de sódio (boráx) pode vir a substituir retardantes de chamas comerciais a base de compostos boratos, se apresentando como um retardante de chamas mineral barato e não tóxico capaz de ser utilizado para inibir ou adiar a combustão da madeira de *Pinus elliottii*, *Eucalyptus dunnii*, *Eucalyptus saligna*, *Corymbia maculata* e *Eucalyptus grandis*.

Por meio dos resultados obtidos torna-se possível propor o sal tetraborato de Sódio (Boráx), como novo produto para uso no retardo da flamabilidade da madeira a ser utilizada em construções civis.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Geral

Este estudo teve como principais objetivos: avaliar se o sal tetraborato de sódio (boráx) possui capacidade retardante de chamas quando aplicado em quatro espécies folhosas (*C. maculata*, *E. dunnii*, *E. grandis* e *E. saligna*) e uma espécie conífera de madeira (*P. elliotii*) e também verificar se o referido sal possui capacidade em reduzir a perda de massa das amostras quando submetidas a combustão. Ainda, buscou-se verificar a capacidade deste sal em manter a resistência a penetração das madeiras após a queima.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Realizar análises de combustão a longo e curto tempo nas madeiras de *Pinus elliotii* e Eucaliptos (*C. maculata*, *E. dunnii*, *E. grandis* e *E. saligna*) tratadas com o sal tetraborato de sódio (boráx) e com o retardante de chamas comercial à base de compostos nitrogenados e boratos (CNB);
- Realizar análises de densidade aparente das amostras com e sem tratamentos, correlacionando estas com os resultados de combustão obtidos;
- Realizar análises termogravimétricas (TGA) das espécies tratadas, comparando com o comportamento quando em queima a longo tempo.
- Analisar modificações nos grupos funcionais dos polímeros em virtude do tratamento recebido, quando tratados e em cinzas (pós-queimas), através de técnica espectroscópica não-destrutiva (FTIR).
- Através de ensaios de dureza janka, verificar a capacidade do sal em preservar a resistência a penetração das madeiras após combustão.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 - A Madeira na Construção Civil**

A madeira é um dos recursos naturais mais utilizados pelo homem, principalmente quando relacionada ao ramo da construção civil. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada Mecanicamente - ABIMCI (2014) é na construção civil que o setor florestal encontra o melhor mercado para seus produtos.

Neste setor, a comercialização de produtos em madeira acabados tem a grande maioria de suas vendas relacionadas a pisos, esquadrias e estruturas de telhados. A madeira como produto estrutural ainda possui pequena participação no volume total de vendas para a indústria da construção civil brasileira, algo que não ocorre nos Estados Unidos e Europa, onde este polímero natural é utilizado nas mais diversas aplicações durante a construção de casas.

Tal limitação ocorre muito em decorrência da raiz cultural brasileira a qual, segundo Di Mauro (2013), está ligada a nossa colonização portuguesa. O mesmo afirma que Portugal não possui tradição em construir com madeira e sim com alvenaria, devido à escassez de florestas, o que acabou influenciando nossa prática na construção de edificações e fez com que nossa madeira passasse a ser utilizada apenas como material de apoio a construção ou para acabamentos. Além disso, o estigma de que casas fabricadas em madeira não são seguras quando relacionadas a incêndios, a tem negligenciado como material estrutural na construção civil.

Em consequência verifica-se que, no Brasil, a madeira é pouco utilizada como tal elemento na engenharia de construções, ficando apenas como peças auxiliares ou produtos de acabamento.

Dados da ABIMCI (2014) indicam que a madeira na construção civil pode ser utilizada de diversas formas, seja em usos temporários ou de forma definitiva. Neste setor os produtos madeireiros variam desde peças com pouco ou nenhum processamento, como madeira roliça, até peças com elevado grau de beneficiamento, como: madeira serrada e beneficiada, lâminas, painéis de madeira e madeira tratada com produtos preservantes.

De acordo com Zenid *et al.* (2009), a madeira pode ser utilizada para construção civil pesada e leve, em ambientes internos e/ou externos.

Na construção civil pesada e em ambientes externos pode estar presente de forma serrada em: trapiches, pontes, obras imersas, postes, estacas, escoras, dormentes ferroviários e também como estacas marítimas. Já em ambientes internos, utilizam-se peças de madeiras serradas na forma de vigas, caibros, pranchas e tábuas como estruturas de cobertura dos ambientes.

No mesmo setor, mas como peças leves em locais internos ou externos da construção civil, reúnem-se peças de madeira serrada na forma de tábuas e pontalotes empregados em usos temporários, sejam em: andaimes, escoramento, fôrmas para concreto, ripas e caibros utilizados em partes secundárias de estruturas de cobertura.

Como forma decorativa, abrange peças serradas e beneficiadas, como: forros, painéis, lambris e guarnições.

Por fim, como esquadrias, destacam-se peças de madeira serrada e beneficiada, como portas, venezianas e caixilhos. Em assoalhos domésticos, a madeira serrada e beneficiada encontra-se como tábuas corridas, tacos, tacões e parquetes.

De acordo com Gama *et al.*, (2016), impulsionado pelas políticas habitacionais favoráveis, nas últimas décadas a construção civil obteve crescimento considerável no Brasil, o que vem implicando em maior demanda de madeira. Em virtude deste acréscimo ou de restrições legais impostas ao corte de madeiras nativas, o que vem ocasionando redução do estoque das florestas naturais remanescentes, Zenid (2009b) afirma que o setor da construção civil tem apostado em madeiras originárias de reflorestamentos, como as espécies florestais do gênero *Pinus* ssp. e *Eucalyptus* ssp.

Segundo informações da Embrapa Florestas e Silvicultura (2019), atualmente o Brasil possui aproximadamente 530 milhões de área florestal. Desse total, apenas 1,4% é plantada, com 7,8 milhões de hectares, sendo que deste, 73,4% está plantado com eucalipto, 19,8% de pinus e 6,8% de outras espécies. No caso do eucalipto, o Sudeste do País engloba a maior parte da área florestal plantada com eucalipto, um total de 44,9%. Em segundo lugar, vem a região Centro Oeste, com 22,2%, Nordeste, com 14,9%, Sul, com 12,5%, e Norte, com 5,5%. Já em relação às plantações de pinus, o Sul do País detém o maior percentual das florestas plantadas com pinus, seguido dos Estados do Paraná e Santa Catarina.

Portanto, em vista deste cenário e devido ao fato do Brasil ser um País com excelente potencial madeireiro e também devido aos diversos preconceitos relacionados ao uso da madeira na construção civil, inclusive quanto a sua capacidade a inflamabilidade, este trabalho visou avaliar a capacidade retardante de chamas do Sal Tetraborato de Sódio (Boráx), quando impregnado em madeira de pinus e eucaliptos, as quais são atualmente espécies de madeira de reflorestamento mais utilizadas na construção civil.

### **3.2 - Comportamento térmico da madeira**

Um dos principais inimigos dos materiais de construção é o fogo, porém cada material apresenta reações diversas frente a sua ação. No caso da madeira, esta reduz sua seção gradualmente quando em processo de combustão (PINTO, 2011).

Pinto (2009) afirma que, para que a combustão de um material ocorra é necessário a presença simultânea de três elementos, que são: o calor, que neste caso seria proporcionado pela faísca ou chama, o combustível, que seria a madeira, e o comburente, o oxigênio. Quando estes elementos se apresentam sob condições propícias no mesmo ambiente, isto é, sob reação, surge então o fogo.

Segundo Figueiroa (2009) a madeira, quando aquecida, produz gases combustíveis que, ao serem expostos ao calor, queimam gerando a chama. Os gases quentes, juntamente com as chamas, aquecem a porção de madeira ainda não atingida pelo calor, que logo libera mais gases inflamáveis, e assim, gerando um processo em cadeia que alimenta a combustão.

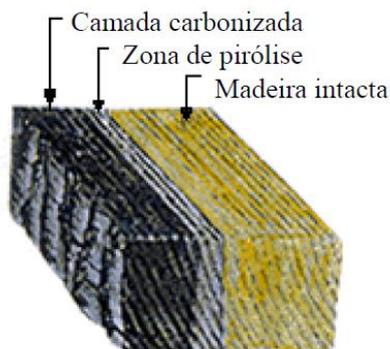
O mesmo autor afirma ainda que, a madeira quando em situação de incêndio irá queimar, formando o carvão. Porém, tanto o carvão quanto a madeira são isolantes térmicos e retardam o fluxo de calor para o interior da seção, reduzindo a velocidade da degradação térmica e retardando o avanço da frente de carbonização no material. Dessa forma, quando submetidos a combustão, os elementos de madeira exibem em seus interiores, além da camada carbonizada, uma estreita camada de madeira aquecida, cujas propriedades mecânicas são afetadas pelo calor. Além disso, tais peças ainda exibem um núcleo inalterado.

Já Barreira (2008), afirma que a madeira apresenta baixa capacidade de condutibilidade térmica, o que dificulta a elevação de sua temperatura em zonas que se encontram em combustão.

A condutibilidade térmica do carvão de madeira é cerca de 1/6 da madeira maciça, o que corrobora com as propriedades isolantes da camada carbonizada (BARREIRA, 2008).

Logo abaixo da camada carbonizada haverá a formação de outra camada, onde as propriedades da madeira também estarão alteradas, não completamente e em menor espessura, que é chamada de zona ou camada de pirólise. O restante da secção se encontrará com temperatura reduzida e com suas capacidades mecânicas originais, contribuindo para a resistência da estrutura.

A figura 1 distingue esquematicamente as camadas de uma secção de madeira submetida a elevadas temperaturas.



**Figura 1** - Zonas de degradação numa secção de madeira. **Fonte:** Barreira (2008).

De acordo com Barreira (2008), o comportamento térmico da madeira pode ser descrito sucintamente pelos processos de: pirólise, ignição e formação da camada de carbonização.

Já Castro (2005) descreve que a combustão da madeira apresenta as seguintes fases: pré-aquecimento, secagem, pirólise, ignição, queima com chama, extinção da chama e incandescência, onde este último é um processo de queima sem chama, também conhecido por "*smoldering*" ou calcinação.

### 3.2.1 - Pirólise da madeira

De acordo com Silva (2019), pirólise é a conversão de uma amostra em outra substância ou substâncias, através do processo de aquecimento da amostra. O mesmo autor afirma ainda que a pirólise da madeira é um processo onde ocorre a degradação térmica de sua biomassa na ausência ou em quantidade limitada de oxigênio.

Dufour *et al.*, (2011) define pirólise da madeira como um processo físico-químico, onde a biomassa é aquecida em temperaturas médias (400 – 500°C), na ausência ou presença controlada do oxigênio, durante um período relativamente longo.

Por outro lado, Antal Júnior e Gronli (2003) definiram pirólise como reações químicas que ocorrem em conjunto e acompanhadas de processos de transferência de calor e massa. Segundo estes autores, pode-se classificar tais reações como primárias e secundárias, onde as primárias são aquelas que incidem diretamente sobre o substrato celulósico, e as que incidem na decomposição dos produtos intermediários, em temperaturas acima de 500°C tais como os vapores orgânicos, são denominados reações secundárias.

De acordo com Barreira (2008) ao ser aquecida até 100°C, ocorrem poucas reações químicas na madeira. A esta temperatura ocorre apenas a evaporação da maior parte da umidade existente na amostra ligada a higroscopicidade. A medida que a temperatura vai aumentando, até 200°C, ocorre pequena degradação e a perda de água de constituição celular da madeira, e isso se dá devido a desidratação pelas barreiras químicas. Segundo Jesus (2016) nessa faixa, o processo de decomposição dos componentes é estável em períodos não prolongados de exposição de calor.

Entre 240°C e 350°C ocorre uma formação lenta de carvão. Já no intervalo entre 280°C a 500°C, ocorre a libertação de gases combustíveis da madeira, originando o carvão, através de reações exotérmicas. Acima dos 500°C e se a temperatura se mantiver em elevação, o processo de carbonização da madeira é completo.

Jesus (2016) aponta que durante a degradação térmica da madeira pode-se verificar três fases. Sendo que na primeira ocorre a perda das hemiceluloses (220 – 315°C), as quais formam a fração mais reativa. Na segunda fase, ocorre a decomposição da celulose da madeira (315 – 350°C) e inicia-se a decomposição térmica

da lignina (160 – 900°C). É nesta fase que se observa o início da formação de um gradiente de temperatura uniforme, da superfície para o centro da madeira. Por fim, tem-se a terceira fase, que é onde ocorre a finalização do processo de conversão.

### **3.2.2 - Ignição da madeira**

Barreira (2008) afirma que a ignição da madeira dá-se quando esta é sujeita a uma temperatura suficientemente alta, juntamente com a presença de oxigênio na atmosfera. Ela pode ser provocada ou ocorrer de forma espontânea, onde a provocada ocorre na presença de uma fonte de ignição, como: uma faísca ou chama. Já espontânea é aquela que ocorre na ausência de qualquer fonte de ignição, ou seja, sem chama ou faísca. Nesta, a superfície da madeira entra em ignição através do fluxo de calor ou energia ou de qualquer objeto quente, através de radiação ou convecção. Ela pode ocorrer quando a fonte de calor onde a madeira está situada é de tal forma elevada, que não ocorre a dissipação corretamente.

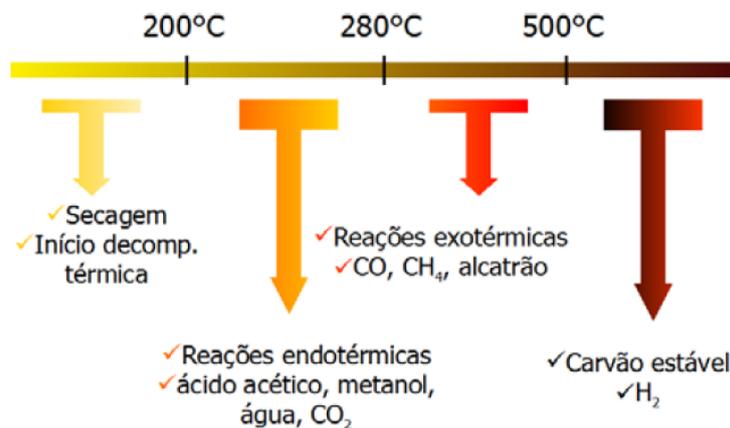
Por ocorrer sem chamas ou incandescência, normalmente este processo de ignição ocorre após um longo período de tempo, através de fontes de calor externas e relativamente baixas, mas que mesmo assim, resultam em uma camada de carbonização da madeira considerável.

### **3.2.3 - Carbonização da madeira**

A madeira, quando exposta a elevadas temperaturas, se decompõe de forma a criar uma camada isolante de carvão que retarda a sua posterior degradação. Assim, a quantidade de carbonização da secção é o fator principal na resistência ao fogo em elementos estruturais de madeira (BARREIRA, 2008).

De acordo com Castro (2005), a carbonização da madeira ocorre quando há a exposição da madeira a elevadas temperaturas e, através dela, ocorre a liberação de voláteis (uma mistura de hidrocarbonetos leves), e alcatrão (hidrocarbonetos pesados). Após a liberação dos voláteis da madeira, a mesma se transforma em carvão, cuja composição vai depender da madeira e do fluxo de calor incidente na amostra.

A figura 2 apresenta um esquema de combustão da madeira, de acordo com a taxa de aquecimento que ocorre na madeira.



**Figura 2** - Fases da combustão da Madeira. **Fonte:** Soares (2011).

### 3.4 - Retardantes de chama

O termo retardante de chama não se refere a uma classe específica de produtos químicos, pois na verdade ele descreve sua função.

Segundo Ribeiro *et al.* (2006), retardante de fogo é um produto químico que utilizado sozinho ou misturado com água auxilia na redução ou eliminação da combustão de um determinado combustível.

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria dos Retardantes de Chama (ABICHAMA, 2009), os retardantes de chama são:

Substâncias químicas que possuem a ação de retardar a ignição, diminuir a velocidade de queima e minimizar a emissão de fumaça dos materiais aos quais são incorporados. Eles são aplicados para reduzir a inflamabilidade intrínseca dos materiais, aumentando sua resistência à combustão. Ou seja, o uso do retardante de chama torna a propagação do fogo mais lenta.

Retardantes de fogo provocam modificações na flamabilidade de qualquer material combustível, modificando o processo da reação da combustão quando submetidos ao fogo. Os retardantes interrompem a combustão e conseqüentemente o alastramento do fogo (RIBEIRO *et al.*, 2006).

Martins (2013) classifica os retardantes de chama como um aditivo cujo principal objetivo é aumentar o tempo que o material inicia o seu processo de combustão ou que é capaz de tornar a propagação da chama no material mais lenta, depois de iniciada a combustão. Esse feito é obtido pela supressão da chama quando a fonte de calor é removida.

De acordo com Pardo (2007), a função do retardante de chama é impedir que ocorra a pirólise do material, transformando-o em uma substância não inflamável. Estes podem ser diluídos em água e aplicados diretamente sobre o material

combustível para retardar ou impedir a combustão, sendo que sua ação continua mesmo após a evaporação da água.

Dawson e Landry (2007) consideram que os retardantes de chamas possuem como ação principal a segurança humana, onde alegam que estes produtos possuem a função de atrasar a propagação das chamas, dando tempo às pessoas para escapar de uma situação de incêndio.

Pieroni, Leonel e Fillmann (2017), relatam que tem-se data do uso de retardantes desde 450 a.C. por egípcios, onde os mesmos utilizavam alume para reduzir a inflamabilidade da madeira. A 200 a.C. romanos passaram a utilizar alume misturado com vinagre para o mesmo fim.

Porém, foi a partir dos anos 70, devido a um acelerado consumo de materiais poliméricos, onde houve a necessidade maior em promover a segurança contra incêndios nestes e, portanto sendo desenvolvidos novos retardantes de chamas adequados.

Segundo a ABICHAMA (2019), existem mais de 200 tipos diferentes de retardantes de chamas, os quais são classificados conforme seus principais elementos constitutivos. Os mesmos determinam sua reação química com fogo e, assim, sua adequação em diferentes aplicações.

Pieroni, Leonel e Fillmann (2017) classificam os retardantes de chamas em quatro grandes grupos: a) inorgânicos (hidróxidos de alumínio, antimônio e estanho); b) orgânicos halogenados (clorados e bromados), c) intumescentes e d) à base de nitrogênio.

De acordo com Le Bras *et al.*, (2005) o desempenho do retardante a chama depende fortemente de sua origem e natureza e ainda, da interação que este realiza com o material ao qual é incorporado.

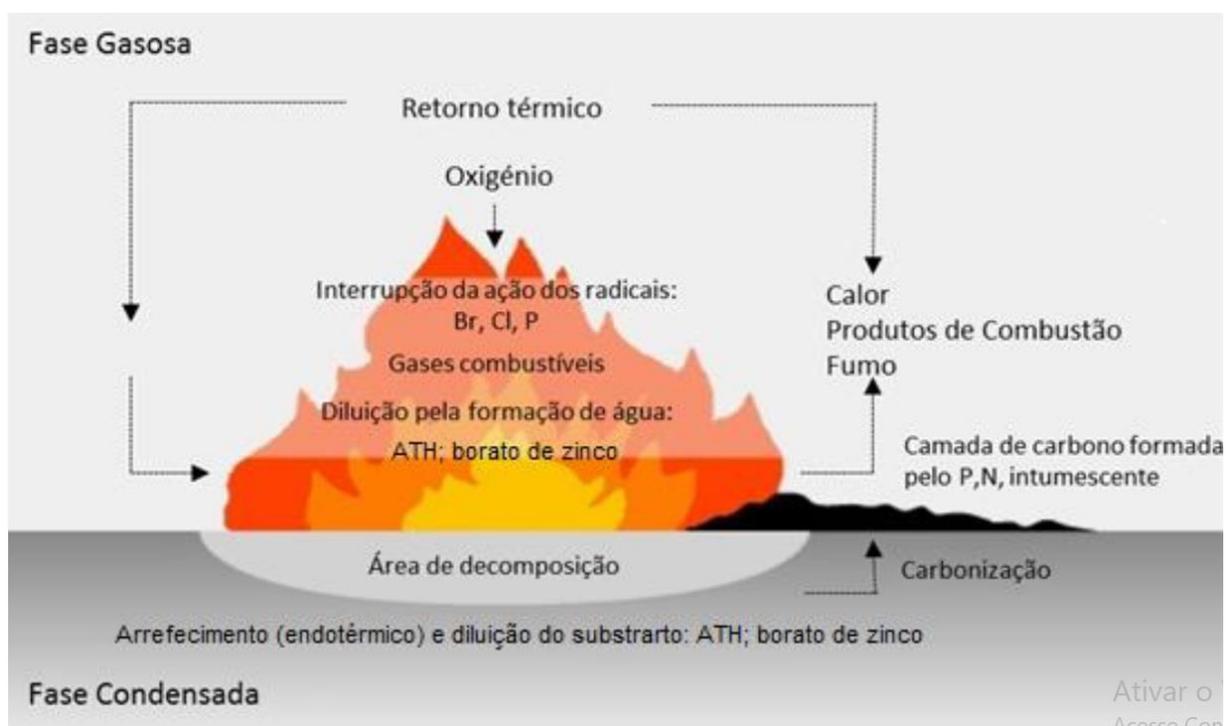
Martins (2013) e Nunes (2010) listam algumas características desejáveis para um bom retardante de chamas:

- Efeito durável com pequenas concentrações;
- Ser de fácil incorporação no material;
- Gerar pouca fumaça;
- Não gerar gases tóxicos e ter baixa toxicidade;
- Não corroer os equipamentos durante o processamento;

- Não alterar as propriedades de interesse dos materiais, como: cor, aparência superficial, estabilidade, propriedades mecânicas, etc.
- Ter baixo custo.

Segundo Ramos (2015), a interferência dos retardantes de chamas, ou seja, o mecanismo de ação destes aditivos no processo de combustão, ocorre tanto na fase sólida (fase condensada) como na fase gasosa (zona da chama) por ação física, química ou por combinação de ambas as ações.

Cada tipo de aditivo antichama é caracterizado por um determinado mecanismo de ação, como ilustra a figura 3:



**Figura 3** - Ilustração dos mecanismos de ação dos Retardantes de chamas. **Fonte:** Ramos (2015).

### 3.4.1 - Retardante de chama por ação física

Segundo Martins (2013) e Ramos (2015), o processo da combustão pode ser retardado por ação física de três formas: através da formação de uma camada protetora, por arrefecimento e ainda, por diluição.

- **Formação de uma camada protetora:** neste processo de ação, a fase sólida (condensada) do substrato combustível é isolada da fase gasosa por uma camada protetora sólida (resíduo carbonáceo) ou gasosa. O processo de retroalimen-

tação térmico é interrompido ou retardado, gerando o arrefecimento da fase sólida (condensada) e inibindo assim pirólise. Tal camada protetora reduz a transferência de gases combustíveis para a região de queima gasosa, o que contribui para a inibição das reações de combustão.

- **Por arrefecimento:** ocorre através de processo endotérmico, por resfriamento, produzindo gases incombustíveis que reduzem os suprimentos de O<sub>2</sub>, formando uma camada carbonizada protetora e inibindo a combustão (MARTINS, 2013). Através de aditivos, o substrato é esfriado a uma temperatura abaixo da requerida para a sustentação do processo de combustão, e então, ocorre a formação de uma camada protetora, onde a camada do combustível sólido pode ser protegida da fase gasosa pela formação de uma crosta sólida e assim, formam-se camadas gasosas protetoras que criam uma barreira física entre o oxigênio e o comburente. A fase condensada (sólida) é, por conseguinte resfriada e pequenas porções de gases da pirólise são envolvidas formando micro bolhas de gases, o oxigênio necessário para o processo de combustão é excluído e a transferência de calor é impedida.
- **Por diluição:** neste há incorporação de substâncias inertes no material, denominada como cargas ou *fillers*, os quais envolvem os gases inertes em decomposição, dilui o combustível no sólido e incide na redução de comburente na fase gasosa para que o limite inferior de ignição da mistura gasosa não seja excedido.

Como exemplo mais utilizados para este retardante por ação física tem-se o hidróxido de alumínio (tri hidratado) ou hidróxido de magnésio. Estes antichamas são classificados como compostos halogenados (NUNES, 2010).

### 3.4.2 - Retardante de chama por ação química

As reações químicas que interferem mais significativamente com o processo de combustão ocorrem no sólido e também na fase gasosa:

Na fase gasosa, o processo de combustão, é interrompido pelo retardante de chama químico via processo exotérmico. O sistema arrefece e o suprimento de gases inflamáveis é reduzido e, eventualmente, totalmente suspenso (NUNES, 2010).

Os compostos de ação química interferem na formação de radicais livres, pois reagem com estes gerando subprodutos menos energéticos e por consequên-

cia, menos inflamáveis promovendo o retardo ou paralisação da queima. Neste caso o processo de pirólise pode ocorrer, incidindo na liberação de fumaça e substâncias tóxicas (PUBBRASIL, 2007).

Na fase sólida o retardante de chama acelera o processo de fragmentação do material, formando uma camada de resíduo carbonáceo (de carbono) na superfície deste, a qual atuará como uma camada protetora. Frequentemente a camada de resíduo carbonáceo formado produz uma matriz espumosa, processo esse denominado intumescência (RAMOS, 2015).

As propriedades da camada protetora dependem da estrutura física e química da camada de resíduo carbonáceo.

Por fim, segundo Ramos (2015), tem-se a possibilidade de realizar combinações de aditivos antichamas de diferentes modos de ações, os quais serão capazes de produzir efeitos complementares (soma dos efeitos individuais), antagônicos e/ou sinérgicos.

### **3.5 - Classificação dos retardantes de chama**

#### **3.5.1 - Retardantes de chamas inorgânicos ou não-halogenados**

De acordo com a ABICHAMA (2019), classifica estes retardantes como compostos inorgânicos, tais como hidretos metálicos (**Al** e **Mg**) que abrandam o processo de pirólise, através da liberação de moléculas de água em seu estado gasoso, as quais irão realizar a diluição do oxigênio, que é o agente comburente da pirólise e assim, produzindo uma camada não-inflamável e resistente na superfície do material.

Os retardantes inorgânicos ou isentos de compostos halogenados, ao contrário dos compostos orgânicos (halogenados), não evaporam sob a influência do calor, ou seja, não se decompõe, mas sim, liberam gases não-inflamáveis como a água ou o dióxido de carbono ( $H_2O$  e  $CO_2$ ), que dilui a mistura de gases inflamáveis por meio de pirólise formando assim, um escudo na superfície do material tratado contra o ataque de oxigênio e troca térmica, o qual pode ser uma camada cerâmica ou vítrea (NUNES, 2010).

De acordo com Ramos (2015), qualquer tipo de carga inorgânica, mesmo que inerte, pode influenciar a reação de combustão, seja reduzindo o teor de produtos combustíveis, modificando a condutibilidade térmica do material resultante e to-

das as suas propriedades termofísicas, ou alterando a viscosidade do material resultante.

Os compostos inorgânicos formam um mecanismo de blindagem (proteção) sobre o material ao qual fora impregnado, o que impede o contato do oxigênio com a superfície tratada e nesta, os gases liberado durante a queima diluem os gases inflamáveis, evitando assim, o processo de pirólise (PUBRASIL, 2007).

Alguns dos retardantes de chama inorgânicos mais utilizados são: o borato de zinco, hidróxido de alumínio, hidróxido de magnésio e óxidos de antimônio.

Os retardantes de chama inorgânicos não evaporam sob a influência do calor decompõem-se endotermicamente, absorvendo a energia e conseqüentemente arrefecendo o material e reduzindo a formação de produtos de pirólise.

### **3.5.2 - Retardantes de chamas orgânicos ou halogenados**

Estes atuam principalmente na fase gasosa ao longo da pirólise, emitindo radicais de baixa energia (Br ou Cl), capazes de substituírem os radicais livres de alta energia (H e OH), e assim, extinguindo a decomposição exotérmica que contribui para formação de chama (ABICHAMA, 2019).

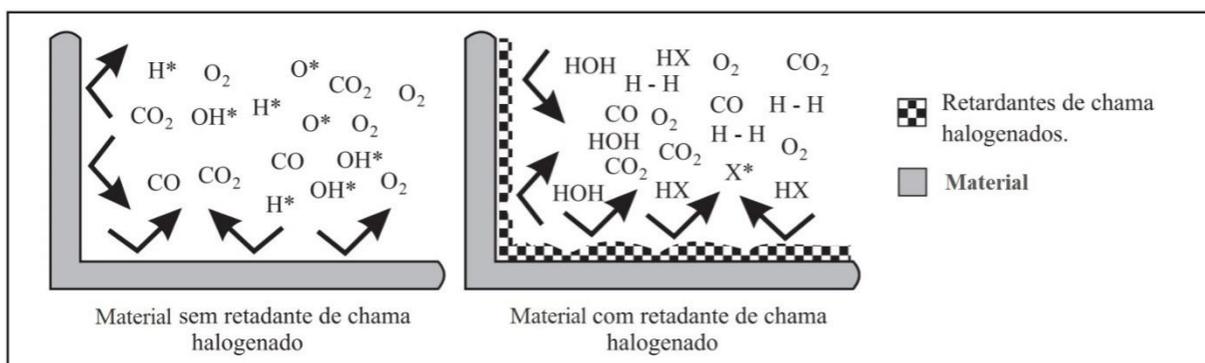
Segundo Martins (2013), estes compostos fazem parte da família 7A da tabela periódica e possuem sua eficácia e efetividade de acordo com a seqüência:  $F < Cl < Br < I$ .

De acordo com Domingui (2015), a eficácia desses compostos está relacionada diretamente com a facilidade de liberação do halogênio durante as etapas do processo de queima. Já Ramos (2015) afirma que tal eficácia depende do halogênio usado. Segundo a autora, na prática, os halogêneos à base de flúor e iodo não são utilizados, visto que o iodo estabelece ligações fracas com o carbono e assim, basta uma energia insignificante para que a ligação se quebre. Já o flúor apresenta fortes ligações com as moléculas de carbono, o que o impede que este se torne um eficaz interceptor radicalar na fase gasosa.

Por fim, entre o bromo e o cloro, restantes halogêneos, o bromo mostra-se mais eficaz, uma vez que apresenta ligações mais fracas com o carbono, lhe permitindo interferir do modo favorável em maior número de reações no processo de combustão dos materiais.

Segundo Zhang e Horrocks (2003), os compostos alifáticos ou acíclicos halogenados são mais eficientes que compostos aromáticos halogenados, e isso se deve a energia de ligação carbono-halogênio que é menor e que por consequência, se tornam de fácil rompimento.

A figura 4 esquematiza o mecanismo de ação de um retardante de chama halogenado, representando a neutralização dos radicais livres H e OH ao longo do processo de combustão.



**Figura 4** – Mecanismo de ação de um retardante de chama halogenado. **Fonte:** Pestana (2008).

A retardância de chamas relacionada a compostos halogenados se deve a uma sequência de reações, onde ao iniciarem, ocorre a dissociação dos agentes halogenados RX de acordo com a Equação (1). A seguir, o radical halogenado reage com uma molécula RH formando o haleto de hidrogênio correspondente à Equação (2). Os mesmos, por sua vez, reagem com as espécies H e OH presentes na chama, como demonstra-se nas Equações (3) e (4).



Os radicais de energia elevada são então, substituídos por radicais de energia baixa (haleto), incapazes de manter o processo de combustão (DOMINGUINI, 2015). Os haleto das Equações (3) e (4) reiniciam o processo de acordo com a Equação (1).

### 3.5.3 - Retardantes de chamas intumescentes

Em virtude de estudos comprovarem que retardantes de chamas halogenados apresentam-se como compostos tóxicos, seja para o ambiente ou para a saúde humana, e por possuírem caráter acumulativo em cadeias alimentares aquáticas e terrestres, há uma crescente necessidade da criação de compostos antichamas alternativos, livres de halogenados e produzidos, de preferência, com meios sustentáveis (PESTANA *et al.*, 2008; RAMOS, 2015).

Sendo assim, compostos intumescentes foram criados com tais propósitos. Estes, de acordo com Martins (2013), consistem em formar uma camada carbonizada em volta do material a que são aplicados, com intuito de reduzir o processo de combustão, diminuindo a temperatura da combustão e suprimindo as fumaças geradas pelos gases liberados da decomposição do material.

O intumescimento pode ser descrito como um método utilizado, capaz de proporcionar a retardância da chama baseado em um material inflamável que, em contato com uma chama, torna-se capaz de formar uma espuma espessa com condições de isolar e proteger o substrato da chama (PARAMÉS e BRITO, 2010).

De acordo com Dominghini (2015), os agentes intumescentes dependem da proporção de átomos de carbono, fósforo e nitrogênio em um composto.

Ramos (2015) afirma que os retardante de chamas intumescentes são materiais que expandem quando expostos ao calor ou ao fogo. Ao longo da degradação térmica existe a formação de uma camada expandida carbonizada na superfície do material. Esta atua não só como uma barreira de isolamento, reduzindo a transferência de calor entre a fonte fornecedora e a superfície do material, mas também limitando a transferência do combustível a partir do material onde o retardante intumescente foi adicionado para a chama ou fonte de calor, bem como a difusão de oxigênio para o material.

Geralmente, uma formulação intumescente requer três componentes, que são: o agente ácido, de carbonização e o agente de expansão.

- **Agente ácido:** onde um ácido inorgânico promove a desidratação do agente de carbonização;
- **Agente de carbonização:** uma fonte de carbono desidratado pelo ácido para formar um resíduo carbonáceo;

- **Agente de expansão:** o mesmo se decompõe liberando gás, que conduz à expansão do material e à formação de uma intumescência multicelular. O gás deve ser libertado ao longo da decomposição térmica do agente de carbonização, com intuito de causar a expansão da camada carbonizada.

### 3.6 - Tetraborato de sódio (Boráx)

De acordo com laboratórios químicos e empresas responsáveis pela fabricação e distribuição de produtos à base de boratos, o tetraborato de sódio ou boráx é um mineral utilizado demasiadamente na indústria, com diversas aplicações e utilidades. Além de propriedades antifúngicas, antivirais, anti sépticas e um determinado teor antibacteriano, este mineral oferece benefícios à saúde, podendo ser utilizado para desinfecção de feridas, para tratamento de micoses na pele ou ainda, para o tratamento de infecções.

Em virtude dos retardantes de chamas utilizados pela indústria, em sua maioria, se apresentarem tóxicos ao meio ambiente e também, por serem emissores de fumaça tóxica quando em contato com a chama, o sal tetraborato de sódio se apresenta como uma proposta mineral relativamente barata, além de não ser tóxico ao homem e ao meio ambiente, neste trabalho objetivou-se testá-lo como retardante de chama a ser impregnado em madeiras usualmente utilizadas na construção civil. Ainda, devido ao fato de que, em caso de incêndio, a madeira impregnada com o sal não emite fumaça tóxica durante a sua combustão, possibilitando assim a fuga dos que se encontram no local no momento do incêndio.

O boráx, além de ser conhecido como Tetraborato de Sódio também pode receber os nomes químicos de tetraborato dissódico decahidratado ou simplesmente borato de sódio. O mesmo é classificado como um sal mineral inorgânico, alcalino, que pode ser encontrado em depósitos na Califórnia e Turquia e ser utilizado como fonte para obtenção de outros compostos de boro produzidos em laboratório.

Sua fórmula molecular é  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , de aparência sólida branca (cristais) e odor inodoro, este não ocorre de forma sintética, devendo a substância ser retirada da natureza.

A figura 5 mostra a estrutura atômica do Tetraborato de Sódio (Boráx).

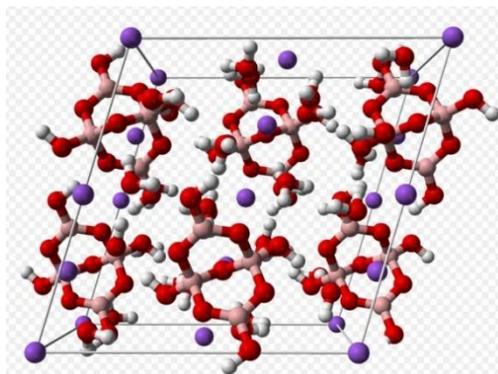


Figura 5 – estrutura atômica do Tetraborato de sódio.

### 3.6.1 - Aplicações do Tetraborato de sódio (boráx)

Segundo Portantiolo (2013), os boratos inorgânicos tanto quanto bórax tem muitas aplicações na indústria, com principais aplicações na produção de vidro de borossilicato, o qual é resistente ao calor, na fabricação de fibra de vidro, no uso em esmaltes e cerâmicas, para o envernizamento de louças e preparo de pós fundentes. Ainda, com aplicações na indústria de couros e também, por ser o boro um elemento (micronutriente) exigido no crescimento saudável de plantas, os boratos inorgânicos são usados como fertilizantes na agricultura, conforme comprovava Leite já em 1970, como verificado por Rodrigues *et al.*, (2009), Sá *et al.*, (2014), Rivera e Schuch (2014), dentre outros.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste, encontram-se descrições dos métodos de combustão da madeira utilizados para verificar a capacidade ignífuga dos retardantes de chamas em estudos, onde os mesmos foram avaliados verificando sua capacidade de retardar e/ou impedir a perda de massa das amostras de madeira no tempo e também análises dos diferentes processos e tempos que ocorrem nos estágios de combustão das espécies madeireiras aqui estudadas. Além disso, estão descritas as técnicas de caracterização das amostras e dos retardantes de chamas estudados.

### 4.1 - Espécies madeireiras de estudo

Para a realização do presente estudo foram utilizadas amostras de cinco espécies florestais que são:

- *Corymbia maculata*
- *Eucalyptus dunnii*
- *Eucalyptus grandis*
- *Eucalyptus saligna* e
- a conífera *Pinus elliottii*

Importante ressaltar que todas as espécies madeireiras do estudo possuíam idades superiores a 20 anos, ou seja, com idade adulta.

Todas estas foram disponibilizadas pela Empresa Celulose Riograndense (CMPC), situada na rua São Geraldo, nº 1680, na cidade de Guaíba/RS no Brasil.

### 4.2 - Retardantes ignífugos utilizados nas madeiras

Por definição, nesta pesquisa foram testados e utilizados dois produtos, sendo um o retardante de chamas já comercialmente utilizado para retardar o fogo em madeiras e o outro um sal mineral, o qual teve sua capacidade de retardo de

chamas e retardo na perda de massa das espécies madeireiras testadas neste estudo.

- Tratamento comercial líquido à base de compostos nitrogenados e boratos (CNB);
- Tetraborato de sódio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )

O retardante de chama comercial à base de compostos nitrogenados e boratos (CNB) foi doado pela Montana Química S.A. a qual está situada na cidade de São Paulo/SP. O mesmo foi utilizado no estudo como referência e parâmetro para as análises de retardância de chama ao se analisar o sal mineral **Tetraborato de Sódio** ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

Importante ressaltar que o retardante comercial possui consistência líquida, e foi impregnado nas amostras de madeira seguindo as recomendações de concentração e diluição com água destilada, conforme recomendações do fabricante.

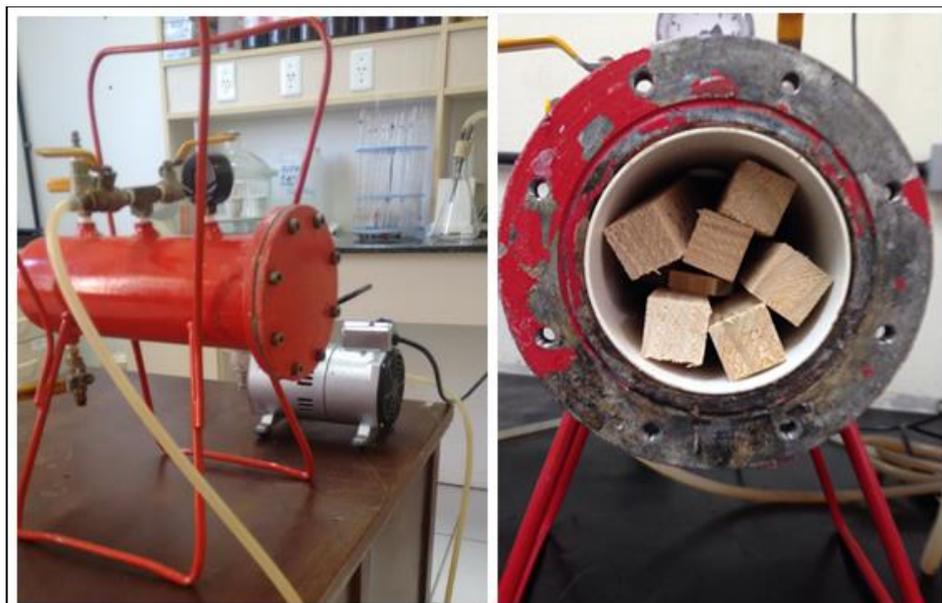
Já o sal mineral Tetraborato de Sódio, por seu caráter de pequenos cristais, foi previamente diluído em água destilada em três diferentes concentrações: 7,5%, 9,5% e 11,5%.

As concentrações do tetraborato de sódio foram definidas em virtude de, a temperatura ambiente da água destilada e com concentração do boráx acima de 11,5%, a solução resultante se apresentar com cristais de sal não totalmente diluídos na solução. Sendo assim, este fator foi limitante para definição das concentrações do estudo.

#### **4.3 - Impregnação dos retardantes de chama nas amostras**

Após preparadas as soluções de tratamento, as mesmas foram impregnadas nas amostras através do processo de autoclavagem (figura 6), de acordo com o processo Bethell de preservação da madeira (MORESCHI, 2013). Neste, utiliza-se duas fases de vácuo, o inicial e o final nas amostras, os quais são intercalados por uma fase de pressão positiva em relação a atmosférica.

No processo de autoclavagem as amostras de cada espécie madeireira, já com umidade estabilizada a 12% (temperatura e umidade relativa do ar controladas em 20°C e 65% respectivamente em câmara climatizada), foram submetidas a vácuo (figura 7) durante de 30 minutos, visando a remoção de ar do tecido lenhoso das amostras e do interior do cilindro de tratamento.



**Figura 6** – Amostras durante processo de impregnação de tratamentos ignífugos em autoclave. **Fonte:** o Autor.

Em seguida, com as amostras ainda em autoclave, a solução com o devido tratamento (retardante comercial ou boráx nas concentrações de estudo) foi introduzida nesta e submetidas a uma pressão de 8 bar (figura 8), onde sobre camadas permeáveis das amostras a solução foi forçada a impregnar nestas ao longo de 30 minutos. Por fim, as amostras foram submetidas por mais 30 minutos ao vácuo, visando a remoção do ar excedente que ainda possa estar presente, melhorando a impregnação da solução nas amostras de madeira.

Depois de retiradas da autoclave, as madeiras foram pesadas em uma balança de precisão.

Antes da impregnação dos tratamentos nas amostras, quando com umidade estabilizada a 12%, foram pesadas na referida balança. Desta forma, com informações do peso saturado das amostras e peso a 12% de teor de umidade, verificou-se o percentual de solução impregnado nestas, conforme Ozaki (1999).



**Figuras 7 e 8** – Pressões no manômetro da autoclave durante o processo Bethell de impregnação dos retardantes de chama do presente estudo. **Fonte:** o Autor.

Para determinar o percentual de tratamento impregnado, utilizou-se a equação 5:

$$\%R = \left( \frac{P_u - P_{s(12\%)}}{P_{s(12\%)}} \right) \times 100 \quad (5)$$

**Onde:**

- **%R** = percentual de retardante impregnado na amostra (%)
- **P<sub>u</sub>** = peso da amostra úmida após ser impregnada com o tratamento (g).
- **P<sub>s(12%)</sub>** = peso da amostra com umidade estabilizada a 12% (g).

#### 4.4 - Preparo das amostras

##### 4.4.1- Amostras para análise de combustão a longo tempo

As amostras foram obtidas considerando-se um delineamento com as cinco espécies de madeira já mencionadas, três repetições de cada espécie e tratamentos com as características a seguir:

- Tetraborato de sódio (boráx) com concentrações de 7,5%, 9,5% e 11,5%;
- Retardante comercial à base de compostos nitrogenados e boratos (CNB);
- Amostras testemunhas.

De acordo com Tondi *et al.* (2012) o processo de combustão da madeira visa avaliar sua perda de peso no tempo (longo tempo) e também, avaliar seu comportamento, ou as fases de combustão deste compósito durante um curto período de tempo, quando este polímero é submetido ao fogo.

Foram preparados um total de 75 amostras para realização de análises de perda de massa no tempo. Estas possuíam forma cúbica com dimensões de 2,5x2,5x2,5cm<sup>3</sup> (longitudinal x tangencial x radial).

Foi necessário o preparo de diferentes tamanhos de corpos de prova. Para análises de perda de massa das amostras quando expostas ao fogo por longo período de tempo, foram preparados três corpos de provas de cada espécie madeireira (2,5x2,5x2,5cm<sup>3</sup> - longitudinal x tangencial x radial) para cada concentração de solução de tetraborato de sódio (7,5%, 9,5% e 11,5%) e mais três corpos de prova de cada espécie madeireira que recebeu o tratamento antichamas comercial

(2,5x2,5x2,5cm<sup>3</sup> - longitudinal x tangencial x radial). Ainda, visando analisar o comportamento da madeira sem tratamento quando exposta por longo período ao fogo, mais três amostras de cada espécie madeireira foram preparadas.

A tabela 1 especifica as combinações de espécie de madeira, tratamento impregnado e sua concentração:

**Tabela 1** – Amostras cúbicas com as combinações de espécies madeireira, do tratamento ignífugo e suas concentrações.

Testemunhas	Amostras CÚBICAS para testes de combustão a LONGO TEMPO			
	Tetraborato de Sódio (boráx)			Retardante comercial (CNB)
	7,50%	9,50%	11,50%	
EG	EG-TS <sub>7,5%</sub>	EG-TS <sub>9,5%</sub>	EG-TS <sub>11,5%</sub>	EG - CNB
ES	ES-TS <sub>7,5%</sub>	ES-TS <sub>9,5%</sub>	ES-TS <sub>11,5%</sub>	ES - CNB
ED	ED-TS <sub>7,5%</sub>	ED-TS <sub>9,5%</sub>	ED-TS <sub>11,5%</sub>	ED - CNB
CM	CM-TS <sub>7,5%</sub>	CM-TS <sub>9,5%</sub>	CM-TS <sub>11,5%</sub>	CM - CNB
PE	PE-TS <sub>7,5%</sub>	PE-TS <sub>9,5%</sub>	PE-TS <sub>11,5%</sub>	PE - CNB

**EG= *Eucalyptus grandis*, ES= *Eucalyptus saligna*, ED= *Eucalyptus dunnii*, CM= *Corímbia Maculata*. PE= *Pinus elliotti*.**

**TS= Tetraborato de Sódio (boráx), CNB= Retardante comercial (CNB)**

Na tabela 1 é possível observar que 45 amostras foram impregnadas com o sal Tetraborato de sódio (Boráx), 15 amostras com o retardante comercial à base de compostos nitrogenados e boratos (CNB) e mais 15 amostras testemunhas.

A **figura 9** mostra as amostras cúbicas preparadas para realização dos ensaios de combustão a longo tempo.



**Figura 9** - Amostras cúbicas para processo de combustão a longo tempo. Fonte: o Autor.

#### **4.4.2 - Amostras para o processo de combustão a curto tempo**

Para simular uma situação de ignição das espécies de madeira, Tondi *et al.* (2012) sugere testes curtos de chama, onde durante um espaço reduzido de tempo (3 minutos), são analisados processos na madeira como: tempo de ignição (tempo para iniciar a chama na madeira), tempo que esta chama necessita para extinguir-se e tempo necessário para que a brasa na madeira seja totalmente extinta. Deste modo, foi possível avaliar a capacidade ignífuga dos retardantes de chama analisados em curto tempo e o comportamento das amostras durante o processo de ignição.

Para estas análises foram ensaiadas 75 unidades amostrais, as quais foram preparadas e impregnadas com as mesmas condições e concentrações das amostras para processo de combustão a longo tempo.

As dimensões das amostras agora foram cortadas em forma prismática, com dimensões de  $5,0 \times 2,5 \times 1,5 \text{ cm}^3$  (longitudinal x tangencial x radial).

A tabela 2 especifica as combinações de espécie de madeira, tratamento impregnado e concentração deste.

**Tabela 2** – Amostras prismáticas com as combinações de espécies madeireira, do tratamento ignífugo e suas concentrações.

Testemunhas	Amostras PRISMÁTICAS para testes de combustão a CURTO TEMPO			Retardante comercial (CNB)
	Tetraborato de Sódio (boráx)			
	7,50%	9,50%	11,50%	
EG	EG-TS <sub>7,5%</sub>	EG-TS <sub>9,5%</sub>	EG-TS <sub>11,5%</sub>	EG - CNB
ES	ES-TS <sub>7,5%</sub>	ES-TS <sub>9,5%</sub>	ES-TS <sub>11,5%</sub>	ES - CNB
ED	ED-TS <sub>7,5%</sub>	ED-TS <sub>9,5%</sub>	ED-TS <sub>11,5%</sub>	ED - CNB
CM	CM-TS <sub>7,5%</sub>	CM-TS <sub>9,5%</sub>	CM-TS <sub>11,5%</sub>	CM - CNB
PE	PE-TS <sub>7,5%</sub>	PE-TS <sub>9,5%</sub>	PE-TS <sub>11,5%</sub>	PE - CNB

**EG= *Eucalyptus grandis*, ES= *Eucalyptus saligna*, ED= *Eucalyptus dunnii*, CM= *Corímbia Maculata*, PE= *Pinus elliotti*.**

**TS= Tetraborato de Sódio (boráx), CNB= Retardante comercial (CNB)**

A figura 10 apresenta as amostras prismáticas para realização dos ensaios de combustão a curto tempo.



**Figura 10** - Amostras prismáticas para processo de combustão a curto tempo. **Fonte:** o Autor.

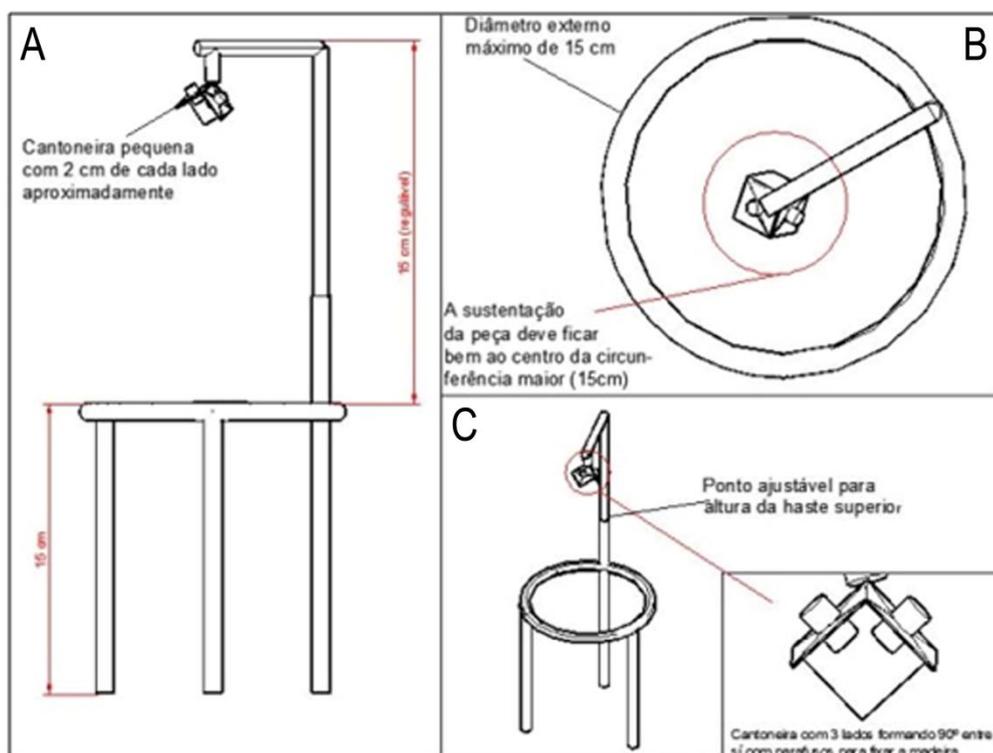
Portanto, foram ensaiados e analisados o comportamento de 150 unidades amostras, incluindo ensaios de curto e longo tempo das espécies madeireiras em combustão.

#### 4.5 - Equipamentos necessários para a realização das análises

Para a realização dos ensaios, foi necessário preparar as amostras através da secagem destas, da impregnação dos tratamentos ignífugos nestas e por fim, realização dos ensaios de combustão da madeira (curto e longo tempo). Todos os processos citados foram realizados no laboratório de Propriedades Físicas e Químicas da Madeira do Curso de Engenharia Industrial Madeireira da Universidade Federal de Pelotas/RS.

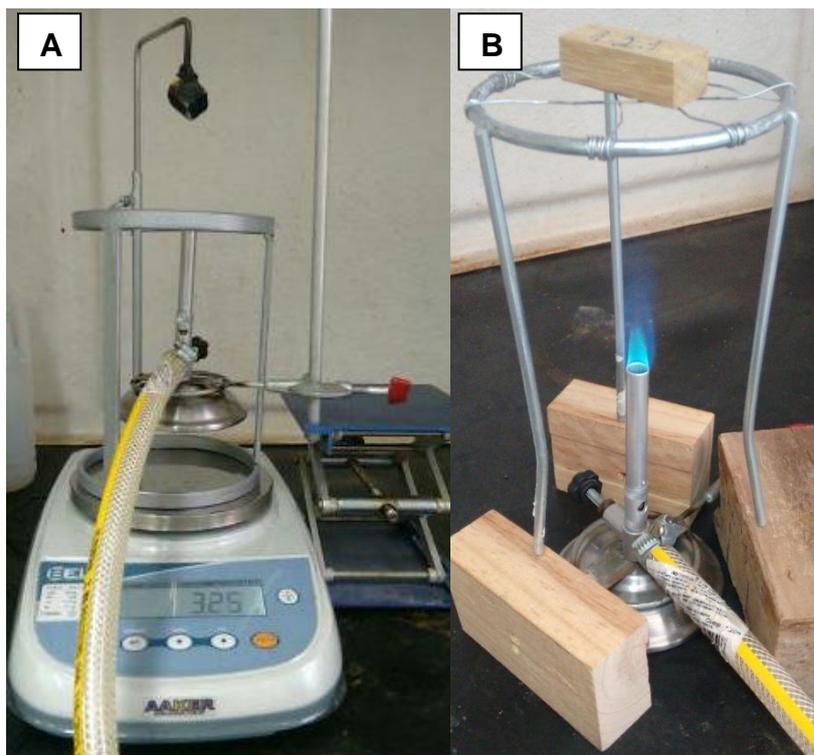
Para as análises de combustão na madeira foram utilizados os respectivos equipamentos:

- Balança de precisão;
- Bico de Bunsen abastecido com gás liquefeito de petróleo (GLP);
- Estrutura metálica fabricada para o projeto, para realização de análises de combustão a longo tempo (figuras 11 e 12 – projeto e protótipo em uso respectivamente).
- Suporte metálico para realizar análises de combustão a curto tempo em amostras prismáticas (figura 13).



**Figura 11** – Projeto da estrutura metálica de fixação dos corpos de prova (madeira) para ensaios de combustão da madeira a longo tempo. \***A**= Vista frontal. **B**= Vista superior. **C**= vista tridimensional.

**Fonte:** Autor.



**Figuras 12A e 13B** - Estrutura metálica de sustentação das amostras cúbicas para avaliações de combustão a longo tempo e suporte metálico para avaliação de amostras de madeira em processo de combustão a curto tempo. **Fonte:** Autor.

A estrutura metálica (figuras 11 e 12) foi fabricada para que as análises de combustão a longo tempo pudessem ser realizadas. Tal estrutura foi fabricada na metalúrgica Mesp, na cidade de Pelotas/RS. Nesta, conforme é possível verificar nas figuras 11 e 12 há uma cantoneira superior por onde ocorre a fixação do corpo de prova cúbico, o qual estaria suspenso por de três de suas laterais, permitindo que a amostra ficasse sobre a chama do bico de bunsen, de canto (ponta), e assim, que a chama aquecesse simultaneamente todas as faces laterais das amostras.

#### **4.6 - Determinação da Densidade aparente das amostras**

A densidade aparente ou massa específica aparente foi determinada nas amostras testemunhas e também nas amostras tratadas, visando verificar a capacidade, por parte dos retardantes de chamas impregnados, de alterar esta característica física nas espécies madeireiras do estudo.

Antes e após a impregnação dos tratamentos, as amostras tiveram seu teor de umidade estabilizado a 12% em câmara climatizada com temperatura e umidade do ar controlados (20°C e 65% respectivamente).

A densidade aparente foi determinada utilizando a equação 6, de acordo com a recomendação da norma da *American Society for Testing and Materials* – ASTM D 2395 (2017) utilizando-se um paquímetro digital para obtenção do volume estequiométrico (cm<sup>3</sup>) das amostras e uma balança analítica para determinação de sua massa específica (g).

Através destes dados foi possível verificar a massa específica aparente ( $\rho_{12\%}$ ) de cada espécie amostral.

$$\rho_{12\%} = \frac{M_{12\%}}{V_{12\%}} \quad (6)$$

onde:

- $\rho_{12\%}$  = densidade aparente a 12% de teor de umidade (g cm<sup>-3</sup>);
- $M_{12\%}$  = massa da amostra a 12% de teor de umidade (g);
- $V_{12\%}$  = volume estequiométrico da amostra a 12% de teor de umidade (cm<sup>3</sup>).

## 4.7 - Análises de combustão das amostras

### 4.7.1 - Processo de combustão a curto tempo

Para avaliarmos o processo da queima das espécies de madeira deste projeto, como já mencionado, foram realizados dois estudos distintos, onde um refere-se a dispor fogo sob a amostra prismática durante exatamente cento e oitenta segundos (180s), ou 3 minutos. Então, no decorrer e após a queima da amostra, verificou-se e computaram-se três diferentes momentos que ocorreram ao longo desta combustão, que são:

- **Estágio 1** – registrar o momento em que a chama (centelha de fogo) tinha início na madeira.
- **Estágio 2** – após cento e oitenta segundos (180s), a chama do bico de Bunsen era cessada em cada ensaio, e então registrado o momento em que a centelha de fogo restante no corpo de prova se apagava, ou seja, tempo de fim da chama restante na amostra.
- **Estágio 3** – por fim, após a centelha de fogo apagar, foi analisado e registrado o tempo em que a brasa (cor avermelhada) na madeira cessava e então, definindo o fim do processo de combustão na madeira.

Importante ressaltar que a distância das amostras em relação ao bico de bunsen, com chama oxidante (completamente azul), foi padronizado sempre em nove centímetros (9cm).

A figura 14 elucida uma amostra enquanto submetida a ensaios de combustão a curto tempo.



**Figura 14** – Amostra de madeira submetida ao processo de combustão à curto tempo. **Fonte:** Autor.

#### **4.7.2 - Processo de combustão das madeiras a longo tempo**

Para tal, as amostras cúbicas ( $2,5 \times 2,5 \times 2,5 \text{cm}^3$ ) foram fixadas em uma estrutura metálica (figura 12) a qual, durante as análises, foi posicionada sobre uma balança de precisão. Então, tarou-se a balança apenas com a estrutura metálica sobre esta e após, a amostra a ser analisada foi fixada na cantoneira da estrutura, permitindo assim, verificar a perda de massa que ocorreu no corpo de prova durante processo de combustão.

Juntamente a balança de precisão e a estrutura metálica de sustentação das amostras, na lateral deste sistema, posicionou-se um suporte de sustentação do bico de bunsen, o qual foi responsável pelo fornecimento da fonte de calor para o processo de combustão das amostras de madeira. Desta forma, tal fonte de calor não interferia no peso indicado no leitor digital da balança de precisão (figura 12).

O bico de Bunsen utilizado possuía como fonte combustível o gás liquefeito de petróleo (GLP - butano e propano) e como comburente o oxigênio do ar atmosférico.

rico que, em proporção otimizada, permitiu obter uma chama de alto poder energético (chama azul oxidante).

Durante este processo de combustão as amostras foram submetidas ao fogo até perderem 80% de sua massa total. Ainda, ao longo desta combustão, sequencialmente a cada 30 segundos foi registrado o peso da amostra indicado no leitor da balança de precisão, de modo que permitiu-se conhecer a cinética de perda de massa das amostras em combustão oxidante.

Importante ressaltar que houveram situações em que as amostras, ao longo do processo de combustão, não chegaram a perder 80% de sua massa total, ou seja, pararam de perder massa após determinado período em combustão. Em ocorrência deste, o processo de combustão era cessado após três (3) minutos sequencias sem perda de massa da amostra.

Os resultados de perda de massa no tempo deram origem a curvas gravimétricas para análise do comportamento da resistência térmica da madeira com base na perda de massa.

As análises estatísticas foram realizadas através da análise da variância (ANOVA), e quando significativos, as médias foram analisadas com teste de comparação de médias LSD de Fischer ( $p < 0,05$ ).

#### **4.8 – Verificação das modificações nos grupos funcionais das amostras através da Espectroscopia Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR)**

De acordo com Leite (2008), a espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) é considerada uma das técnicas experimentais mais importantes para a caracterização de materiais, no que trata de identificação e/ou determinação de características estruturais destes, principalmente no que se refere a grupos funcionais e de ligações presentes nas amostras. Além das informações qualitativas, a análise por FTIR permite a determinação semi-quantitativa de componentes de uma amostra ou mistura, esteja ela no estado sólido, líquido, gasoso ou em solução (não-aquosa).

Leite (2008) afirma que, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos químicos e que através do espectro infravermelho de um composto é possível conhecer suas propriedades físico-químicas mais características e por conta disto a considera, no universo das moder-

nas técnicas instrumentais atualmente utilizadas em química, uma das mais importantes. De acordo com o referido autor:

“A espectroscopia de infravermelho estuda a vibração dos átomos da molécula quando recebe uma radiação IV. O espectro de infravermelho obtém-se geralmente pela passagem da radiação através da amostra e pela determinação da radiação incidente absorvida a uma determinada energia. A energia de cada pico num espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de parte da molécula da amostra. Para que uma molécula apresente absorção infravermelho deve possuir características específicas: a molécula precisa que o momento dipolar sofra uma variação durante a vibração.

Por meio da técnica de FTIR na madeira, foi verificada a modificação dos grupos funcionais nas amostras testemunhas, nas amostras impregnadas com os respectivos tratamentos e ainda, nas cinzas resultantes do processo de combustão a longo tempo e assim, ser possível inferir sobre o que cada tratamento preserva ou degrada nas amostras ao longo da combustão.

Os espectros FTIR foram obtidos no laboratório do Centro de Desenvolvimento e Controle de Biomateriais (CDC-Bio) da Faculdade de Odontologia da Universidade Federal de Pelotas (UFPel/RS), através de um espectrofotômetro Bomem MB 100M na faixa de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Para realização das análises de espectroscopia no infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR), as amostras tratadas e teor de umidade regularizado a 12%, foram moídas em moinho de facas e passadas em peneira de 60 mesh.

#### **4.9 - Análises Termogravimétricas (TGA)**

“A análise termogravimétrica (TGA) permite avaliar o perfil da decomposição térmica do material analisado, ou seja, permite acompanhar a variação da propriedade física da massa da amostra em função do tempo ou da temperatura” (CAVALHEIRO, 1995), e assim acompanhar possíveis processos de degradação do material nas temperaturas estudadas (OLIVEIRA, 2009).

Denari e Cavalheiro (2012) afirmam ainda que “a Análise Termogravimétrica (TGA) pode ser tida como: uma técnica termo analítica que acompanha a variação da massa da amostra em função da programação de temperatura”.

Através da análise termogravimétrica (TAG) é possível verificar a variação da propriedade física da massa das amostras em função do tempo (a elevação constante da temperatura), o que permitiu acompanhar processos de degradação da madeira estudada. Através deste método foi possível determinar em qual(is) tempe-

ratura(s) o processo de degradação da madeira é iniciado e ainda, quando foi mais acentuado, com base na massa da amostra, além de fornecer a quantidade de resíduo que é produzida a determinada temperatura.

Essa técnica permite, entre outras coisas, determinar a temperatura de fusão e de decomposição, além de fornecer dados sobre a estabilidade térmica de compostos (SILVA *et al.*, 2019).

Por meio de análises termogravimétricas (TGA) nas amostras do estudo foi possível obter informações que permitiram verificar o perfil de decomposição térmica destas quando tratadas com os retardantes de chamas do estudo e ainda, comparar e estimar as mudanças físicas e químicas que ocorreram nas amostras impregnadas, durante o processo de combustão a longo tempo, em comparação com as amostras testemunhas.

As análises termogravimétricas do estudo foram realizadas utilizando o equipamento de marca Navas instrument TGA 1000 no laboratório de Propriedades Físicas e Químicas da Madeira do Curso de Engenharia Industrial Madeireira da Universidade Federal de Pelotas/RS. A taxa de aquecimento utilizada para as amostras foi de dez graus Celsius por minuto (10 °C/min), partindo-se da temperatura ambiente até chegar a 600°C, com vazão de gás nitrogênio de 1 litro por minuto (1L/min).

Parindo-se da massa inicial de cada amostra, foram calculadas as perdas de massa, expressas em porcentagem. Posteriormente, foram geradas curvas termogravimétricas para análise do comportamento da resistência térmica das madeiras tratadas e testemunhas, com base na perda de massa sob as referidas faixas de temperatura.

Através das curvas termogravimétricas, foi possível verificar as temperaturas em que ocorreram as maiores perdas de massa das amostras e realizar comparações com as curvas geradas através das perdas de massas obtidas em processo de combustão a longo do tempo (Tondi *et al.*, 2012).

Para realização das análises termogravimétricas, as amostras foram preparadas com as mesmas características das amostras utilizadas para combustão a longo tempo (TONDI *et al.*, 2012), ou seja, com 12% de umidade e já impregnadas com os respectivos tratamentos retardantes do estudo, bem como as amostras testemunhas. Para estas análises, as amostras foram moídas em moinho de facas e padronizadas como serragem, onde foram passadas em peneira de 200 e 270

mesh. Aproximadamente 6 mg da serragem de cada espécie de madeira tratada que ficou retida na última peneira, foi utilizada para análises termogravimétricas (TGA).

#### **4.10 - Análises de resistência a penetração através da dureza Janka**

De acordo com Moreschi (2013), o ensaio de dureza Janka foi desenvolvido por Janka em meados de 1915, o qual o propôs este para ensaios na madeira, como uma modificação do ensaio da determinação da dureza Brinell.

Tal ensaio consiste em avaliar a resistência oferecida pelo material à penetração superficial de uma esfera de aço, com seção diametral de 1 cm<sup>2</sup>, a qual é introduzida no referido material ensaiado até a profundidade de seu raio, com velocidade de penetração de 6 mm por minuto (COLENCI, 2006).

A norma técnica regente destes ensaios na construção civil é a COPANT 30:1-009. De acordo com esta, as dimensões dos corpos de prova devem ser de 5,0x5,0x1,5 cm<sup>3</sup>. Porém, no referido trabalho, em virtude da dimensão das amostras prismáticas (5,0x2,5x1,5 cm<sup>3</sup>), foi realizado apenas a verificação de dureza Janka no sentido longitudinal das amostras, conforme mostram as figuras 15 e 16.

Os ensaios de resistência a penetração foram realizados em corpos de prova impregnados com os tratamentos ignífugos e em amostras testemunhas, sem que os mesmos fossem submetidos ao processo de combustão, e em amostras impregnadas e testemunhas após serem submetidas a combustão a curto tempo (figuras 15 e 16). Assim, o referido ensaio totalizou 150 amostras ensaiadas através do processo de dureza Janka (Tabela 3). As amostras ensaiadas foram estabilizadas em câmara climática (20°C e 65% UR) até atingirem teor de umidade de equilíbrio a 12%.

Os ensaios de dureza Janka foram realizados, visando comparar a resistência a penetração e perda desta capacidade mecânica que os tratamentos ignífugos foram capazes de manter nas espécies madeireiras estudadas após submissão a combustão.

A análise estatística dos valores obtidos para a propriedade tecnológica aqui verificada foi realizada através de análise de variância (ANOVA) e quando constatada diferença significativa entre os tratamentos fez-se a comparação de médias através do teste LSD de Fisher, com 5% de probabilidade de erro.

Tal experimento foi realizado no laboratório de Propriedades Físicas e Químicas da Madeira do Curso de Engenharia Industrial Madeireira da Universidade Federal de Pelotas/RS, em máquina de ensaio modelo EMIC DL30000 N, com capacidade de carga de 300 kN, e velocidade de penetração da semi esfera nas amostras de 6 mm/min.

**Tabela 3** – Amostras prismáticas para ensaios de Dureza Janka, de acordo com as espécies madeiras, tratamento ignífugo e suas concentrações.

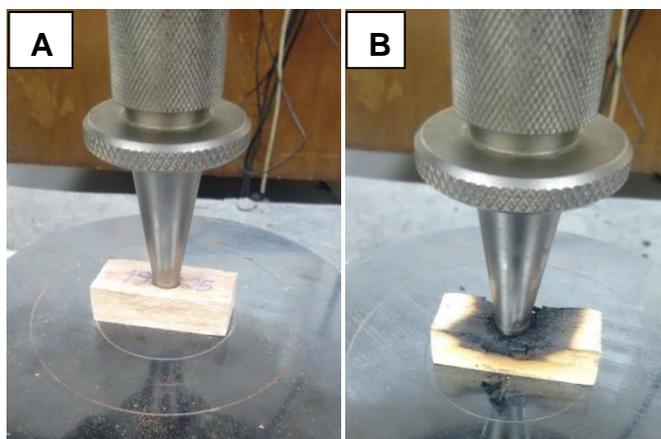
<b>Amostras PRISMÁTICAS para testes de Dureza Janka – SEM submissão ao processo de combustão por CURTO TEMPO</b>				
Testemunhas	Tetraborato de Sódio (boráx)			Retardante comercial (CNB)
	7,50%	9,50%	11,50%	
EG	EG-TS <sub>7,5%</sub>	EG-TS <sub>9,5%</sub>	EG-TS <sub>11,5%</sub>	EG - CNB
ES	ES-TS <sub>7,5%</sub>	ES-TS <sub>9,5%</sub>	ES-TS <sub>11,5%</sub>	ES - CNB
ED	ED-TS <sub>7,5%</sub>	ED-TS <sub>9,5%</sub>	ED-TS <sub>11,5%</sub>	ED - CNB
CM	CM-TS <sub>7,5%</sub>	CM-TS <sub>9,5%</sub>	CM-TS <sub>11,5%</sub>	CM - CNB
PE	PE-TS <sub>7,5%</sub>	PE-TS <sub>9,5%</sub>	PE-TS <sub>11,5%</sub>	PE - CNB

<b>Amostras PRISMÁTICAS para testes de Dureza Janka – APÓS submissão ao processo de combustão a CURTO TEMPO</b>				
Testemunhas	Tetraborato de Sódio (boráx)			Retardante comercial (CNB)
	7,50%	9,50%	11,50%	
EG	EG-TS <sub>7,5%</sub>	EG-TS <sub>9,5%</sub>	EG-TS <sub>11,5%</sub>	EG - CNB
ES	ES-TS <sub>7,5%</sub>	ES-TS <sub>9,5%</sub>	ES-TS <sub>11,5%</sub>	ES - CNB
ED	ED-TS <sub>7,5%</sub>	ED-TS <sub>9,5%</sub>	ED-TS <sub>11,5%</sub>	ED - CNB
CM	CM-TS <sub>7,5%</sub>	CM-TS <sub>9,5%</sub>	CM-TS <sub>11,5%</sub>	CM - CNB
PE	PE-TS <sub>7,5%</sub>	PE-TS <sub>9,5%</sub>	PE-TS <sub>11,5%</sub>	PE - CNB

**EG= *Eucalyptus grandis*, ES= *Eucalyptus saligna*, ED= *Eucalyptus dunnii*, CM= *Corímbia Maculata*, PE= *Pinus elliotti*.**

**TS= Tetraborato de Sódio (boráx), CNB= Retardante comercial (CNB).**



**Figuras 15A e 16B** – Amostra tratada sem submissão ao processo de combustão durante ensaios de dureza Janka e amostra após submissão ao processo de combustão a curto tempo respectivamente.

**Fonte:** Autor.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Densidade aparente das amostras e percentual de impregnação dos tratamentos

A tabela 4 apresenta os resultados obtidos referente a densidade aparente média ( $\text{g/cm}^3$ ) das amostras e o percentual de impregnação que cada tratamento obteve em relação à espécie madeireira.

**Tabela 4** – Densidade aparente das amostras ( $\rho_{\text{ap}} = \text{g/cm}^3$ ) e percentual de ganho de massa (R%) em virtude dos tratamentos impregnados.

Espécie madeireira	Tratamento impregnado		$\rho_{\text{ap}}$ média ( $\text{g/cm}^3$ )	Percentual de ganho de massa em virtude do tratamento impregnado (R%)
<i>C. maculata</i>		7,50%	0,93 a	13,27
	Tetraborato de sódio	9,50%	0,98 b	19,70
		11,50%	0,93 a	8,02
	Retardante comercial		1,00 b	12,08
	Testemunhas		0,89 a	-
<i>E. dunnii</i>		7,50%	0,98 cd	22,93
	Tetraborato de sódio	9,50%	1,00 d	24,06
		11,50%	0,88 b	10,47
	Retardante comercial		0,97 c	21,36
	Testemunhas		0,79 a	-
<i>E. grandis</i>		7,50%	0,85 c	52,76
	Tetraborato de sódio	9,50%	0,91 d	60,37
		11,50%	0,69 b	22,71
	Retardante comercial		0,99 e	56,30
	Testemunhas		0,55 a	-
<i>E. saligna</i>		7,50%	0,90 c	19,68
	Tetraborato de sódio	9,50%	0,92 c	19,76
		11,50%	0,82 a	7,71
	Retardante comercial		1,10 d	25,53
	Testemunhas		0,89 b	-
<i>P. elliotii</i>		7,50%	0,64 b	30,29
	Tetraborato de sódio	9,50%	0,67 b	32,91
		11,50%	0,65 b	35,14
	Retardante comercial		0,66 b	34,06
	Testemunhas		0,51 a	-

Numa mesma espécie madeireira e coluna, médias com letras distintas diferem estatisticamente, conforme o teste LSD de Fischer.

Ao analisarmos as alterações que ocorreram quanto a densidade aparente das folhosas (*C. maculata*, *E. saligna*, *E. grandis* e *E. dunnii*) e conífera (*P. elliottii*) utilizadas neste estudo quando tratadas com os impregnantes, foi possível verificar que as amostras de folhosas apresentaram variações estatisticamente significativas em relação aos tratamentos, e provavelmente estas ocorreram devido a concentração e viscosidade destes tratamentos, onde concentrações de tetraborato de sódio mais baixas, na grande maioria, pouco alteram a densidade aparente das amostras e esse fenômeno provavelmente ocorre, visto que a viscosidade do retardante com concentração de 7,5% é baixa, não alterando assim a porosidade das amostras e ainda, a espessura das paredes celulares destas.

Quando analisamos as alterações que ocorrem em relação ao tratamento retardante de chamas com concentração de 11,5% de tetraborato de sódio, este em sua grande maioria das espécies folhosas não inferiu em alteração significativa na densidade aparente das amostras, o que ocorre devido a maior concentração e viscosidade deste tratamento, tornando-o mais espesso e portanto, com capacidade de penetração reduzida nas amostras.

Já o retardante comercial (CNB) e o tratamento com tetraborato de sódio com concentração a 9,5% aumentou a densidade aparente das amostras folhosas em relação às testemunhas e isso, devido a viscosidade do fluído intermediário entre as demais concentrações do tratamento (7,5% e 11,5%), o que inferiu em sua aderência e penetração nas amostras folhosas.

A variação que ocorreu entre o tratamento de tetraborato de sódio, nas diversas concentrações do estudo (7,5%, 9,5% e 11,5%) e ainda com relação ao retardante comercial, também pode ser explicada devido a porosidade difusa que ocorre nos anéis de crescimento das folhosas, conforme premissas de Klock e Andrade (2013).

Ainda, avaliando premissas de Burger e Richter (1991), onde alegam que folhosas podem ter a ocorrência do fechamento dos vasos por tiloses, provocando o entupimento de poros e como consequência, alteração de sua permeabilidade ao longo da formação do cerne, e ainda, salientam que a proporção de cerne e albúrnio varia entre cada espécie e que o cerne é menos permeável em relação ao albúrnio, tais alterações entre as espécies folhosas deste estudo podem estar relacionadas a diferenças químicas entre estes polímeros.

Com relação às alterações que ocorreram na densidade aparente da conífera do estudo (*P. elliotii*), verificou-se que todos os tratamentos impregnados nesta, inferiram em aumento da densidade aparente das amostras, mas estatisticamente sem relativa alteração entre os resultados obtidos.

De acordo com Silva (2007), alterações nas pontuações de coníferas podem inferir na permeabilidade destas e tal questão pode estar relacionada com a secagem da madeira onde, durante este processo, aspirações das pontuações da amostra podem ocorrer principalmente nas regiões com parede celular de pequena espessura, baixa densidade e resistência mecânica.

Durante o processo de secagem de coníferas, ocorre a desidratação da água livre no lúmen das células, causando uma pressão capilar que reduz seu diâmetro e o comprimindo, causando um selamento da pontuação aureolada da madeira e portanto, redução em sua permeabilidade. Segundo Silva (2007), para que tal redução possa ser revertida, basta reidratar a madeira. Processo este que ocorreu ao longo da impregnação dos tratamentos do estudo.

O mesmo autor afirma ainda que a oclusão de pontuações também pode estar relacionada com a presença de extrativos, o que altera a permeabilidade da madeira, o que pode ser revertido através da retirada destes extrativos com água quente e álcool.

Além das alterações que ocorreram na densidade aparente das amostras impregnadas em relação às testemunhas do estudo, quando analisa-se o percentual de impregnação médio dos tratamentos nas amostras, foi possível verificar que houve aumento gradual inverso a densidade aparente dentre as espécies do estudo, corroborando com a afirmação de Marra (1992), que informa que densidade e porosidade são características da madeira inversamente proporcionais e que, a permeabilidade é maior, quanto menor for a densidade aparente da madeira.

Quando se observa estatisticamente as alterações nas densidades aparentes das amostras em relação aos tratamentos impregnados, é possível perceber que os mesmos alteraram tal propriedade física da madeira, visto que houve penetração dos tratamentos em seus espaços porosos, assim, aumentando sua massa, e como consequência, sua densidade.

Segundo Marra (1992), a idade da árvore e as condições de crescimento interferem em mudanças físicas e químicas destas com relação direta a porosidade aparente da madeira. O autor afirma ainda que durante a formação do alburno, suas

células são preenchidas lentamente com materiais como graxas, óleos e substâncias fenólicas, decorrentes de processos bioquímicos (metabólicos), onde tais materiais são totalmente capazes de alterar a permeabilidade e higroscopicidade da madeira.

Ainda, relacionado a permeabilidade do polímero natural, Burger e Richter (1991) alegam que em espécies folhosas, ao longo da formação do cerne, ocorre o fechamento de vasos por tiloses, provocando o entupimento de poros e consequentemente a permeabilidade da madeira por parte de fluídos. Os mesmos autores salientam também que a proporção de cerne e alburno varia entre cada espécie e que o cerne é menos permeável em relação ao alburno, o que dificulta a absorção de produtos na madeira.

Marra (1992) informa que, de modo geral, a variabilidade entre cerne e alburno na madeira, se relaciona com sua densidade e a porosidade, as quais são características deste polímero consideradas inversas, ou seja, quanto maior sua densidade, menor será sua porosidade, pois está relacionada com aberturas na madeira relativas à passagem de líquidos e gases neste. Ainda, polímeros com densidades maiores, tendem a possuir paredes celulares mais espessas e assim, madeira menos permeável.

Diante a tais premissas, e ainda, relacionando a viscosidade e concentração dos retardantes de chamas impregnados nas amostras, é possível perceber que alguns tratamentos alteraram significativamente a densidade das espécies estudadas quando comparadas com as amostras testemunhas, enquanto demais tratamentos não inferiram em diferenças significativas nesta propriedade.

Burger e Richter (1991) alegam que “a densidade da madeira, no geral, pode variar de 0,13 a 1,40 g/cm<sup>3</sup> e que tal característica está diretamente relacionada ao volume de poros vazios”.

Trugilho *et al.* (1996) afirmam que fatores relacionados à idade da árvore, agem diretamente em suas características físicas e tecnológicas.

Analisando demais estudos, verificou-se que Oliveira (2003) obteve densidade aparente para madeiras do gênero *Eucalyptus* variando de 0,40g/cm<sup>3</sup> a 1,20g/cm<sup>3</sup>, sendo estas classificadas como leves, médias a pesadas, de acordo com a densidade apresentada.

Silva (2002), analisando a densidade aparente do *E. grandis* em diferentes idades, constatou que árvores com vinte e cinco anos apresentam densidade 50%

maior em relação a madeira com dez anos de idade e ainda, que tal acréscimo ocorre no sentido medula-casca. O mesmo autor verificou ainda, densidade aparente para madeira adulta da referida espécie florestal igual a  $0,63\text{g/cm}^3$ .

Polli *et al.* (2006) observaram como densidade a 12% TU para o *E. grandis* variando de 0,51 até  $0,57\text{g/cm}^3$ , onde esta mostra-se mais elevada em espécies adultas do sentido da casca e mais baixa próxima a medula da madeira.

Lobão *et al.* (2004) também analisou a densidade de amostras de *E. grandis* com teor de umidade de 12% em seu experimento e encontrou valores iguais a  $0,57\text{g/cm}^3$  para estas.

Já em relação a *C. maculata* juvenil, Martins (2012) verificou em seus estudos, densidade a 12% de umidade para esta, igual a  $0,805\text{g/cm}^3$ . Carmo (1996) obteve como densidade para mesma espécie, valores iguais a  $0,85\text{g/cm}^3$ . Já Leite (2014) afirma que as árvores de *C. maculata* possuem densidade superior a  $0,85\text{g/cm}^3$ .

Melchiorretto e Eleotério (2003) em seus estudos encontraram densidade aparente para o *P. elliotii* igual a  $0,46\text{g/cm}^3$ . Oliveira e Sales (2010) obtiveram valor para tal propriedade física nesta espécie madeireira igual a  $0,55\text{g/cm}^3$ . Trevisan *et al.* (2006) encontrou densidade aparente para o *P. elliotii* igual a  $0,50 \pm 0,06\text{g/cm}^3$ .

Barrichelo *et al.* (1976) e também Ferreira *et al.* (1997) obtiveram como densidade básica para *E. dunnii* valor igual a  $0,486\text{g/cm}^3$ . Importante ressaltar que a densidade básica considera o peso da amostra quando com 0% de seu teor de umidade. Sendo assim, a densidade aparente, a qual considera o peso da amostra com 12% de teor de umidade, será conseqüentemente mais elevada que a densidade básica da mesma, algo que pode ser observado na Tabela 4 acima.

Foelkel *et al.* (1975) encontrou densidade básica para a espécie florestal *E. saligna* de lenho juvenil igual a  $0,55\text{g/cm}^3$ , já Ferreira *et al.* (1997) encontrou valores de densidade básica para tal espécie madeireira igual a  $0,45\text{g/cm}^3$ .

Sturion *et al.* (1987) verificaram que *C. maculata* apresenta madeira mais densa que *E. grandis*, algo que corrobora os dados obtidos no presente estudo (tabela 4).

Sendo assim, os valores de densidades aparentes (12% TU) na tabela 4, referente às amostras testemunhas deste estudo, se mostraram de acordo com referências citadas, ou quando for o caso, maiores que as densidades básicas (0% TU) referendadas em citações acima.

Diante do exposto e de acordo com os autores citados, os dados de densidade aparente obtidos (tabela 4), apresentaram-se de acordo com as premissas referendadas.

## **5.2 Comportamento das espécies madeireiras durante combustão a longo tempo**

### **5.2.1 Espécie madeireira que obteve menor percentual de massa residual após combustão a longo tempo**

Através desta análise, foi possível verificar qual espécie madeireira dentre as estudadas, independente do tratamento recebido, apresentou maior estabilidade quanto a perda de massa ao ser exposta a combustão a longo tempo, ou seja, qual espécie madeireira após combustão, resultou em maior percentual de massa residual, o qual foi obtido no leitor da balança digital quando a amostra perdeu 80% de sua massa total ou mesmo quando deixou de perder massa após 3 minutos consecutivos submetida a chama oxidante do bico de bunsen.

Importante ressaltar que, para a análise estatística de correlação, as variações que ocorreram quanto ao percentual de massa residual não consideraram aqui as inferências dos tratamentos impregnados nas amostras.

Através da tabela 5, foi possível verificar que, dentre as cinco espécies madeireiras estudadas, a conífera (*P. elliotii*) foi a que apresentou maior percentual de massa residual após processo de combustão a longo tempo. Porém a mesma não apresentou diferença significativa quanto a massa residual após processo de combustão a longo tempo em relação as folhosas *E. dunnii* e *E. grandis*.

Dentre as folhosas, o *E. grandis* apresentou a maior massa residual ao final de período de queima, entretanto, não diferiu significativamente do *E. dunnii* e do *E. Saligna*. Ainda, a *C. maculata* foi a espécie de folhosa com maior perda de massa, contudo, não diferindo do *E. saligna* e *E. dunnii* (tabela 5).

**Tabela 5:** Análise estatística da massa residual (%) das espécies madeireiras do estudo.

<b>Espécie madeireira</b>	<b>Massa residual média (%)</b>
1. <i>C. maculata</i>	17,62 <b>a</b>
3. <i>E. saligna</i>	19,76 <b>ab</b>
2. <i>E. dunnii</i>	23,57 <b>abc</b>
4. <i>E. grandis</i>	24,50 <b>bc</b>
5. <i>P. elliotii</i>	28,74 <b>c</b>
<b>Valor de F = 4,07</b>	<b>Valor de P &lt; 0,005</b>

Médias com letras distintas diferem estatisticamente, conforme o teste LSD de Fischer.

### 5.2.2 Espécie madeireira que necessitou de maior tempo para queima na combustão a longo tempo

Através desta análise foi possível verificar, dentre as cinco espécies madeireiras, qual(is) apresenta(m) maior resistência a perda de massa durante a combustão a longo tempo, ou seja, qual(is) amostra(s) necessitou(taram) de maior tempo de exposição a chama oxidante do bico de bunsen para perder 80% de sua massa, independente do tratamento ignífugo recebido.

Para tal, a tabela 6 mostra que foi também a espécie conífera (*P. elliotii*) que necessitou ser exposta por maior tempo a combustão da chama oxidante para perder 80% de sua massa total.

Em relação às espécies folhosas do estudo (*C. maculata*, *E. saligna*, *E. grandis* e *E. dunnii*), o tempo de combustão total necessário para que estas perdessem 80% de sua massa ou estabilizassem tal perda, não apresentou diferenças significativas (tabela 6).

**Tabela 6:** Análise estatística do tempo médio de queima dos polímeros do presente estudo

<b>Espécie madeireira</b>	<b>Tempo médio de queima (min)</b>
3. <i>E. saligna</i>	11,17 <b>a</b>
2. <i>E. dunnii</i>	12,60 <b>a</b>
1. <i>C. maculata</i>	14,30 <b>a</b>
4. <i>E. grandis</i>	14,73 <b>a</b>
5. <i>P. elliotii</i>	24,20 <b>b</b>
<b>Valor de F = 10,17</b>	<b>Valor de P &lt; 0,05</b>

Médias com letras distintas diferem estatisticamente, conforme o teste LSD de Fischer.

Segundo Rocha (2014), as taxas de carbonização dos polímeros são afetadas devido a fatores como: massa específica das espécies, teor de umidade da madeira, dimensão e forma da seção e a intensidade do fluxo de calor recebido. Diante a estas informações, neste estudo alguns critérios mencionados podem ser eliminados como possíveis influenciadores nos resultados aqui obtidos, como: dimensão e

forma das amostras, visto que todas possuíam mesma forma e dimensões. Porém, a posição de retirada das amostras ao longo da árvore (tronco ou tábua) não foi levada em consideração no corte das amostras, algo que pode ter considerável influência nos resultados, como será analisado a seguir.

O teor de umidade de todas as amostras foi estabilizado a 12% e ainda, o fluxo de calor recebido por estas ao longo do processo de combustão manteve-se sempre o mesmo através do bico de bunsen. Assim, os influenciadores nos resultados aqui obtidos estão relacionados com a composição química, anatômica e a massa específica das espécies estudadas (coníferas e folhosas).

Como já evidenciado, a conífera (*P. elliotii*) foi a espécie madeireira que necessitou maior tempo de exposição à chama para perda de 80% de sua massa, e foi também a que apresentou maior variabilidade quanto ao percentual de massa residual após processo de combustão em comparação com as folhosas do estudo (*C. maculata*, *E. saligna*, *E. grandis* e *E. dunnii*).

Nisgoski (2016) afirma que, com relação a massa específica, as madeiras de coníferas, sob o ponto de vista tecnológico, constituem o grupo das chamadas “madeiras macias”.

O lenho de coníferas apresenta de um modo geral, menor densidade, menor dureza e também menor resistência, quando comparado com árvores folhosas e, conforme afirma Zegarra (2011), a densidade da madeira é um indicador da quantidade de parede celular por unidade de volume.

A tabela 4 apresentada no item 5.1 deste trabalho, mostra a densidade aparente encontrada para as madeiras do estudo, que corroboram com tais informações no que trata da densidade de árvores coníferas em relação a folhosas, visto que a densidade aparente do *P. elliotii* mostrou menores resultados em comparação com as folhosas do estudo (*C. maculata*, *E. dunnii*, *E. grandis* e *E. saligna*).

Palermo *et al.* (2004) em seu estudo, afirmam que a densidade da madeira está relacionada diretamente com a produção de massa seca e ainda, com suas propriedades físico-mecânicas. Carneiro *et al.* (2014) analisaram três espécies diferentes de *Eucalyptus* e evidenciaram que amostras com maiores densidades resultam em maior resistência do polímero quanto a combustão e maior volume de massa residual deste após o processo.

Marques (2018) também obteve resultados semelhantes ao estudar quatro espécies de *Eucalyptus* onde verificou que, dentre as analisadas, as de maior densi-

dade básica, após processo de combustão, também apresentaram maior percentual de massa residual.

No entanto, no presente estudo verificou-se que a conífera *P. elliotii* foi a que obteve maior percentual de massa residual, mesmo tendo esta menor densidade entre as espécies analisadas. Ainda, a referida espécie foi a que apresentou necessidade de maior tempo de combustão para perder 80% de sua massa total. O que faz verificar que o(s) fator(es) dos polímeros analisados que inferiram quanto aos resultados obtidos estão relacionados a composição química das madeiras (coníferas x folhosas) com contribuição quanto a posição de retirada da amostra relacionando-se a altura no tronco e distância desta entre a medula (centro) e a casca da árvore.

Zagarra (2011) afirma que, dependendo da posição da madeira em relação ao centro e ao topo da árvore, zonas com características distintas nesta podem ser encontradas dentro da mesma planta, em virtude da formação do cerne e alborno, e assim, as reações das amostras podem variar quando submetidas a esforços mecânicos e a combustão.

O cerne é formado por células mais internas no tronco, que perdem sua atividade fisiológica, alterando assim sua tonalidade para mais escurecida, o que se dá em decorrência da deposição de taninos, resinas, gorduras, carboidratos e outras substâncias resultantes da transformação dos materiais de reserva contidos nas células parenquimáticas do alborno interno (NISGOSKI, 2016).

O mesmo autor caracteriza o alborno como mais aquoso, mais mole e de menor resistência mecânica em relação ao cerne. No entanto, afirma que cerne e alborno secos ao mesmo teor de umidade, terão a mesma resistência mecânica. Ainda, que a densidade do cerne é mais elevada em virtude dos depósitos de substâncias e inclusões que nele ocorrem, porém isto não implica em aumento de sua resistência mecânica.

Nisgoski (2016) afirma ainda que em casos de tratamento preservante o cerne é bem menos acessível à penetração das soluções, isto por que a presença dos extrativos neste reduz sua permeabilidade, o que o torna mais resistente à impregnação com retardantes químicos de incêndio e preservantes.

Segundo Zagarra (2011), em algumas espécies o cerne e alborno não são facilmente distinguidos pela mudança de coloração e ainda, a proporção destes na mesma espécie e até mesmo entre espécies diferentes é variável.

Klitzke *et al.* (2008) afirmam que a proporção de cerne e alburno varia dentro da mesma espécie, com a idade da árvore, devido ao solo, sítio e clima onde estas são reproduzidas.

Sendo assim, o fato do corte das amostras ter ocorrido totalmente ao acaso nas peças de madeira (tábuas), permite pensar que pode ter havido corte destas com maior percentual de cerne em relação ao alburno, fator que influenciou nos resultados obtidos quanto à massa residual e tempo de combustão necessário para perda de 80% das amostras de *P. elliotii* em comparação com as folhosas (*C. maculata*, *E. dunnii*, *E. grandis* e *E. saligna*), visto que o cerne é menos suscetível à ação de agentes deteriorantes, em virtude da deposição de taninos, resinas, gorduras e carboidratos, extrativos estes que, segundo Zagarra (2011), o conferem durabilidade naturalmente superior ao alburno.

De acordo com Quirino *et al.* (2005) a variação na composição química acarreta uma diferenciação nas capacidades combustíveis e energéticas das madeiras, principalmente no que se refere a lignina e extrativos (resinas, matérias graxas, óleos, etc). Segundo os autores as coníferas, que apresentam um conteúdo de resinas e lignina maior em relação às folhosas, conseqüentemente ostentam maior capacidade de proteção no que se refere a combustão. Algo que varia também conforme a parte da árvore que está em combustão (casca, nós, ramos, madeira do topo ou base do tronco).

### **5.3 Comportamento dos tratamentos retardantes de chamas na combustão a longo tempo**

#### **5.3.1 Tratamento retardante de chama que inferiu nas diferentes espécies madeireiras, maior percentual de massa residual após combustão a longo tempo**

Neste tópico foi analisado qual tratamento retardante de chamas do estudo, foi capaz de inferir, independente de espécie madeireira, menor perda de massa na madeira das amostras quando submetidas à combustão a longo tempo, em comparação com as testemunhas.

A tabela 7 apresenta os resultados desta, na qual utilizou-se análise de variância (ANOVA) e quando significativos, fez-se posterior análise de médias através do método estatístico de menor diferença significativa de Fisher (LSD), com nível de confiança de 95%. Nesta, verifica-se que o tratamento comercial apresentou diferen-

ça significativa e maior percentual de massa residual após combustão dentre os demais.

Verifica-se também que os tratamentos de 7,5 e 9,5% de bórax não apresentaram diferença significativa quando comparado com o testemunha. Já o tratamento com concentração de 11,5% de bórax apresentou diferença significativa em relação a testemunha. Ainda assim, é possível verificar que os tratamentos com bórax foram capazes de aumentar o percentual de massa residual em relação as amostras sem tratamento (testemunha).

Portanto, é possível inferir que as concentrações de bórax, principalmente o tratamento com 11,5%, são capazes de reduzir a perda de massa das espécies madeiras do estudo, porém com capacidade pouco inferior em relação ao tratamento comercial, o qual foi utilizado neste com caráter comparativo da capacidade do bórax.

**Tabela 7:** Análise estatística do percentual de massa residual das madeiras após combustão a longo tempo, de acordo com o tratamento aplicado nestas madeiras.

<b>Tratamento</b>	<b>Massa Residual Média (%)</b>
<b>5 – Testemunha</b>	16,43 <b>a</b>
<b>2 – 9,5% Borax</b>	20,73 <b>ab</b>
<b>1 – 7,5% Borax</b>	20,86 <b>ab</b>
<b>3 – 11,5% Borax</b>	22,06 <b>b</b>
<b>4 – Comercial</b>	34,11 <b>c</b>
<b>Valor de F= 14,12</b>	<b>Valor de P &lt; 0,05</b>

Médias com letras distintas diferem estatisticamente, conforme o teste LSD de Fischer.

### **5.3.2 Tratamento retardante de chama que inferiu em maior tempo de queima no teste de combustão das amostras a longo tempo**

Neste, se verificou qual(is) tratamento(s) impregnado(s) nas amostras de madeira foi(ram) capaz(es) de retardar o tempo de queima das espécies madeiras do presente estudo.

Através da tabela 8 é possível verificar que todos os tratamentos impregnados nas amostras diferem estatisticamente em relação à testemunha, porém não diferem entre si. As concentrações de 7,5% e 11,5% de borax apresentaram maior tempo (min) necessário para que as amostras perdessem 80% de sua massa total ao longo do processo de combustão. Sendo assim, é possível inferir que o tetraborato de sódio (bórax) pode ser utilizado na madeira com eficácia quanto a retardância de chamas neste polímero, e ainda, pode ser uma alternativa mais barata para uso na madeira com tal propósito.

**Tabela 8:** Análise estatística do tempo médio de queima das amostras de madeira após combustão a longo tempo, de acordo com o tratamento impregnado nestas.

<b>Tratamento</b>	<b>Tempo médio de queima (min)</b>
<b>5</b> - Testemunha	06,37 a
<b>2</b> – 9,5% Boráx	15,70 b
<b>4</b> – Comercial	17,37 b
<b>1</b> – 7,5% Boráx	18,27 b
<b>3</b> – 11,5% Boráx	19,30 b
<b>Valor de F= 10,82</b>	<b>Valor de P= 0,0000</b>

Médias com letras distintas diferem estatisticamente, conforme o teste LSD de Fischer.

De acordo com Tondi *et al.* (2012), o fato do retardante comercial apresentar capacidade maior em reduzir a perda da massa das amostras ao longo do tempo de combustão, quando comparado com as diferentes concentrações das soluções de bórax aqui estudadas, se dá devido a sua textura mais fluída. Segundo este autor, quando a concentração da solução impregnada aumenta, sua viscosidade também aumenta o que impede uma penetração homogênea da solução nas amostras de madeira.

No entanto, mesmo as concentrações do sal tetraborato de sódio apresentarem percentuais menores de massa residual em relação ao retardante comercial, ainda assim, mostraram-se eficientes em comparação ao tratamento testemunha.

Segundo Rowell e LeVan-Green (2005), isso ocorre por que o sal é um composto inorgânico capaz de retardar a chama da madeira em virtude do aumento da desidratação que ocorre nas células do polímero. Assim, tal reação leva ao aumento da quantidade de carvão ao redor da amostra e redução dos compostos orgânicos voláteis neste, proporcionando assim, a redução da propagação da chama no material.

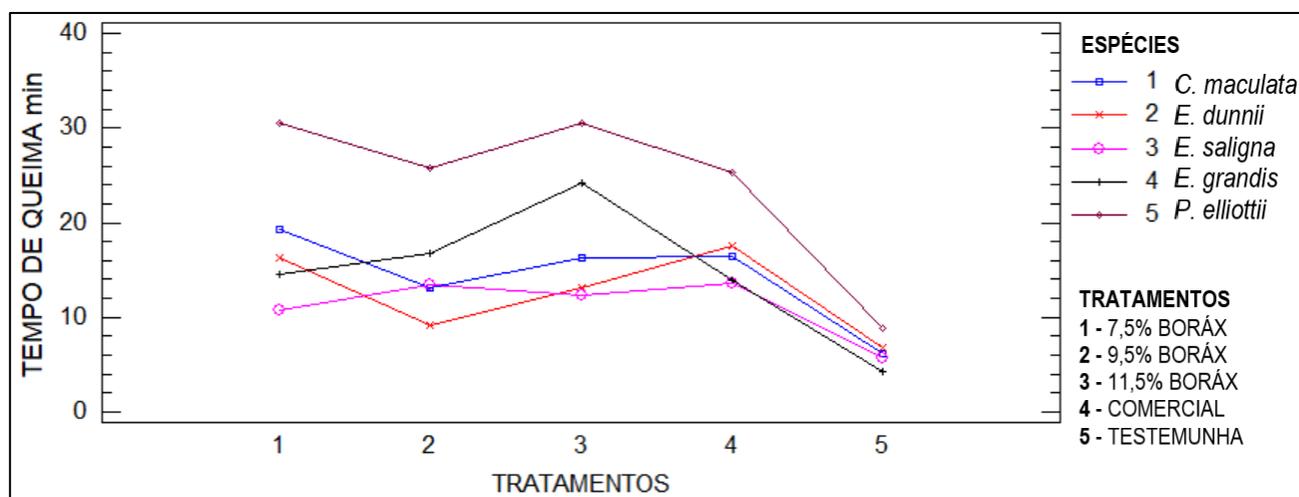
Toda via, quando analisamos o aumento no tempo de queima da amostra para que estas percam 80% de sua massa total, verificar-se que as soluções com bórax se mostraram tão ou mais eficazes que o retardante comercial, o que corrobora com as premissas de Tondi *et al.* (2012), onde o autor afirma que tal ocorrência se dá em virtude de já existirem compostos de boro na formulação natural da madeira. Assim, a adição do boro nas amostras (composto presente tanto no retardante comercial, o qual contém nitrogênio e boro e o no tetraborato de sódio) tem efeito benéfico e preservante ampliado neste polímero.

#### 5.4 Análise da interação entre tratamentos e espécies madeireiras do presente estudo

Através deste foi possível verificar as interações que ocorrem entre as madeiras aqui estudadas (*C. maculata*, *E. saligna*, *E. grandis* e *E. dunnii* e *P. elliotii*), e os tratamentos impregnados nestas, sejam com soluções com concentrações do sal tetraborato de sódio (7,5%; 9,5% e 11,5%) ou com impregnação do retardante comercial à base de compostos nitrogenados e boratos (CNB). Ainda, buscou-se analisar efeitos destas interações no tempo de combustão necessário para que as amostras perdessem 80% de sua massa, comparando por fim, com as amostras testemunhas.

Para tal, foi realizada análise de variância multifatorial (ANOVA), e quando significativas, as médias foram analisadas pelo método de menor diferença significativa de Fisher (LSD), com nível de confiança de 95%, o qual está representado através do gráfico de interações a seguir (figura 17).

Neste é possível verificar as interações e implicações que ocorreram entre as espécies madeireiras e os tratamentos nelas aplicados.



**Figura 17:** Gráfico de interações entre as espécies madeireiras do presente estudo e os tratamentos aplicados nestas.

Na figura 17 é possível perceber que a conífera *P. elliotii* foi a espécie madeira que, em todos os tratamentos, apresentou aumento significativo no que se refere ao tempo de combustão necessário para perda de 80% da massa de suas amostras. Inclusive esta mesma espécie, até mesmo entre as testemunhas, foi a que apresentou necessidade de maior tempo de queima para que pudesse perder 80% de sua massa inicial.

Na referida figura também é possível perceber que todos os tratamentos, quando comparados com o testemunha, foram capazes de aumentar o tempo de combustão necessário para que as amostras perdessem 80% de sua massa inicial.

Ao avaliar o tratamento que inferiu maior tempo de combustão dentre as espécies de madeira estudadas, foi possível perceber que o tetraborato de sódio em concentração de 11,5% se aproximou muito ou até mesmo apresentou capacidade retardante de chama maior que o tratamento comercial impregnado nas amostras. Sendo assim, é possível inferir que o sal tetraborato de sódio testado no presente estudo, pode ser recomendado como retardante de chamas nas espécies madeireiras aqui analisadas, visto que o comportamento das amostras, quando submetidas à combustão, se assemelha muito ao retardante de chamas comercial utilizado como referência no estudo.

Os resultados obtidos podem ser discutidos a partir das exposições a seguir, onde Figueiroa (2009) afirma que alguns fatores como: a espécie madeireira, seus anéis de crescimento e o teor de umidade da madeira influenciam significativamente no processo de degradação térmica do polímero.

A influência dos anéis de crescimento, os quais estão relacionados com a densidade ou massa específica das amostras devido a presença do cerne e alborno, já foi discutido nos itens 5.1 e 5.2 deste estudo. Com relação ao teor de umidade das amostras, neste trabalho todas foram estabilizadas a 12%.

Então, neste item os resultados obtidos foram discutidos em virtude das diferenças quanto ao percentual de material lignocelulósico que há entre coníferas e folhosas.

A madeira é formada basicamente por celulose, hemicelulose, ligninas e extrativos (OZAKI, 1999). A tabela 9 apresenta a diferença percentual que ocorre na composição química entre folhosas e coníferas.

**Tabela 9:** composição química média da madeira de coníferas e folhosas.

<b>Constituinte</b>	<b>Coníferas (%)</b>	<b>Folhosas (%)</b>
<b>Celulose</b>	42 ± 2	45 ± 2
<b>Hemiceluloses</b>	27 ± 2	30 ± 5
<b>Lignina</b>	28 ± 2	20 ± 4
<b>Extrativos</b>	5 ± 3	3 ± 2

Fonte: (Figueiroa, 2012).

De acordo com o Figueiroa (2009) a madeira apresenta estabilidade térmica diferenciada em função da rede cristalina de cada polímero. No início do aquecimento, com temperaturas acima de 100°C, as ligações químicas dos componentes da madeira começam a se romper. Em seguida, entre 100 °C e 200 °C ocorre a liberação de óxidos de carbono, vestígios de produtos biológicos e água.

Entre 160 e 260°C ocorre a degradação térmica da hemicelulose da madeira. Logo, de 200 a 280°C tem-se a degradação térmica da celulose e acima desta temperatura, há uma rápida volatilização dos compostos químicos.

Já a lignina, a qual é termicamente mais resistente dentre os demais carboidratos da madeira, tem sua degradação entre 225 e 450°C.

A degradação desses polímeros se reflete em perda de massa das amostras, onde até 600°C esta alcança 80% de perda da celulose, 95% da hemicelulose e 60% da lignina (FIGUEIROA, 2012).

Portanto, analisando a tabela 9, a qual mostra que o percentual de lignina é, em torno de 8% mais elevado que em folhosas e que tal carboidrato é, entre os demais, termicamente o mais resistente, pois além de precisar de temperaturas mais elevadas para se degradar, ainda possui maior percentual nas amostras, este possivelmente foi um dos fatores que inferiu nos resultados de maiores tempos de combustão para o *P. elliotii* em relação às folhosas do estudo.

Ozaki (1999) ainda contribui com as afirmações de Figueiroa (2012), quando informa que a temperatura de ignição das coníferas varia entre 350 a 365°C. Já nas folhosas tal temperatura varia entre 300 e 310°C. O mesmo afirma ainda que tais variações estão ligadas a presença do percentual de lignina acentuado nas coníferas.

Analisando a tabela 4 deste trabalho, a qual informa a densidade aparente das amostras e também o percentual de impregnação dos tratamentos nestas, verifica-se que o *P. elliotii* foi, dentre todas as espécies madeireiras analisadas, o que obteve o segundo maior percentual de impregnação. Confirmando ainda mais os resultados obtidos quanto ao tempo necessário de exposição a chama para esta espécie madeireira.

Sendo assim, o *P. elliotii* foi a espécie madeireira que necessitou de maior tempo de exposição a chama do bico de bunsen para perder 80% de sua massa, em virtude do elevado grau de impregnação dos tratamentos nesta, juntamente com o

elevado teor de lignina presente nas amostras de conífera, visto que a lignina é o carboidrato que oferece maior resistência a elevadas temperaturas na madeira.

### **5.5 Análises de combustão a curto tempo**

Neste item se visou verificar o momento em que a ignição do fogo ocorre nas amostras, o momento em que a chama se apagou nestas, e por fim, o momento em que a brasa foi completamente extinta na amostras. Desta forma, foi possível analisar a capacidade que os tratamentos aqui testados possuem em adiar ou retardar tais efeitos nas espécies madeireiras do estudo.

Na tabela 10 estão expostos os tempos, em segundos, em que cada evento ocorreu durante a combustão a curto tempo ao qual as amostras foram submetidas. Torna-se importante informar que os tempos relatados na tabela são acumulativos em relação a cada ação ocorrida nas amostras. Ainda, em virtude da madeira não ser um material homogêneo, os testes apresentam um desvio padrão considerável.

Analisando os tempos em que cada processo descrito acima ocorre, cessando por completo o processo de combustão nas madeiras, foi possível verificar que, na maioria das espécies madeireiras e dos tratamentos, houve redução no tempo necessário para o início de cada etapa da combustão em relação às testemunhas, conforme Tondi *et al.* (2012) constatou em seu experimento.

Porém, verificou-se também que o tempo necessário para que as amostras tratadas passassem pelas três etapas da combustão (ignição, cessar da chama e cessar da brasa) foi reduzido em relação às testemunhas.

Sendo assim, foi possível inferir que os tratamentos foram capazes de reduzir o tempo em que a ignição ocorre, reduzir a durabilidade da chama nas amostras e ainda, reduz o tempo em que a brasa permanece nestas, realizando, portanto um processo de combustão completo em menor tempo total em relação as amostras testemunhas.

**Tabela 10:** resultados de tempos de ignição, de chama e tempo para as amostras cessarem sua chama obtidos após processo de combustão a curto tempo.

Espécie madeireira	Tratamento impregnado	Tempo que a ignição ocorre (s)	Tempo que a chama cessa (s)	Tempo que a brasa cessar (s)
<i>Corymbia maculata</i>	7,50%	100 ± 19	180 ± 00	200 ± 30
	Tetraborato de sódio 9,50%	108 ± 45	135 ± 17	186 ± 20
	11,5%	120 ± 05	130 ± 10	222 ± 45
	Retardante comercial	75 ± 04	90 ± 40	180 ± 0
	Testemunha	30 ± 08	252 ± 30	552 ± 45
<i>Eucalyptus saligna</i>	7,50%	108 ± 15	135 ± 14	231 ± 22
	Tetraborato de sódio 9,50%	96 ± 32	135 ± 45	229 ± 11
	11,5%	93 ± 42	180 ± 5	198 ± 23
	Retardante comercial	62 ± 26	87 ± 23	180 ± 5
	Testemunha	123 ± 40	258 ± 31	344 ± 34
<i>Eucalyptus dunnii</i>	7,50%	29 ± 13	216 ± 10	243 ± 41
	Tetraborato de sódio 9,50%	24 ± 05	180 ± 05	314 ± 11
	11,5%	55 ± 07	134 ± 46	199 ± 25
	Retardante comercial	49 ± 40	197 ± 30	238 ± 44
	Testemunha	21 ± 05	211 ± 27	383 ± 50
<i>Eucalyptus grandis</i>	7,50%	22 ± 11	180 ± 00	232 ± 15
	Tetraborato de sódio 9,50%	14 ± 03	180 ± 00	298 ± 68
	11,5%	36 ± 05	180 ± 00	223 ± 33
	Retardante comercial	47 ± 36	73 ± 43	180 ± 20
	Testemunha	13 ± 04	219 ± 35	239 ± 30
<i>Pinus eliottii</i>	7,50%	100 ± 19	180 ± 00	315 ± 45
	Tetraborato de sódio 9,50%	103 ± 43	118 ± 43	264 ± 54
	11,5%	120 ± 05	130 ± 10	238 ± 60
	Retardante comercial	75 ± 04	90 ± 40	180 ± 0
	Testemunha	30 ± 08	349 ± 36	570 ± 45

## 5.6 Análises Termogravimétricas (TGA) comparadas com a cinética das perdas de massa das madeiras a combustão a longo tempo

Os resultados de perdas de massa que cada espécie madeireira apresentou após análises termogravimétricas e também, em comparação com os mesmos percentuais obtidos durante processo de combustão a longo tempo estão expostos através das figuras 18 e 19.

Na tabela 11, com base na massa inicial de cada amostra, foram calculados os percentuais de perdas de massa em faixas de aquecimento (25-100°C, 101-200°C, 201-300°C, 301-400°C, 401-500°C e por fim, 501-600°C) após análises termogravimétricas (TGA) e também os percentuais de suas massas residuais.

Nesta tabela, comparando as massas residuais das amostras tratadas com as amostras testemunhas, foi possível perceber que todos os tratamentos do estudo foram capazes de aumentar estes percentuais. Verifica-se ainda, que a maior perda de massa das amostras ocorreu na faixa de temperatura compreendida entre 301-400°C. Resultados semelhantes foram encontrados por Santos *et al.* (2012) e Carneiro *et al.* (2013) em seus estudos. Nesta faixa de temperatura (301 a 400 °C) foi possível perceber que as perdas de massa variaram entre 40 a 50% da massa inicial da madeira. De acordo com os autores citados, é nesta faixa de temperatura que ocorre a maior degradação da celulose, o qual é o composto mais abundante na madeira.

**Tabela 11:** Percentuais de perdas de massa das amostras após análises termogravimétricas (TGA).

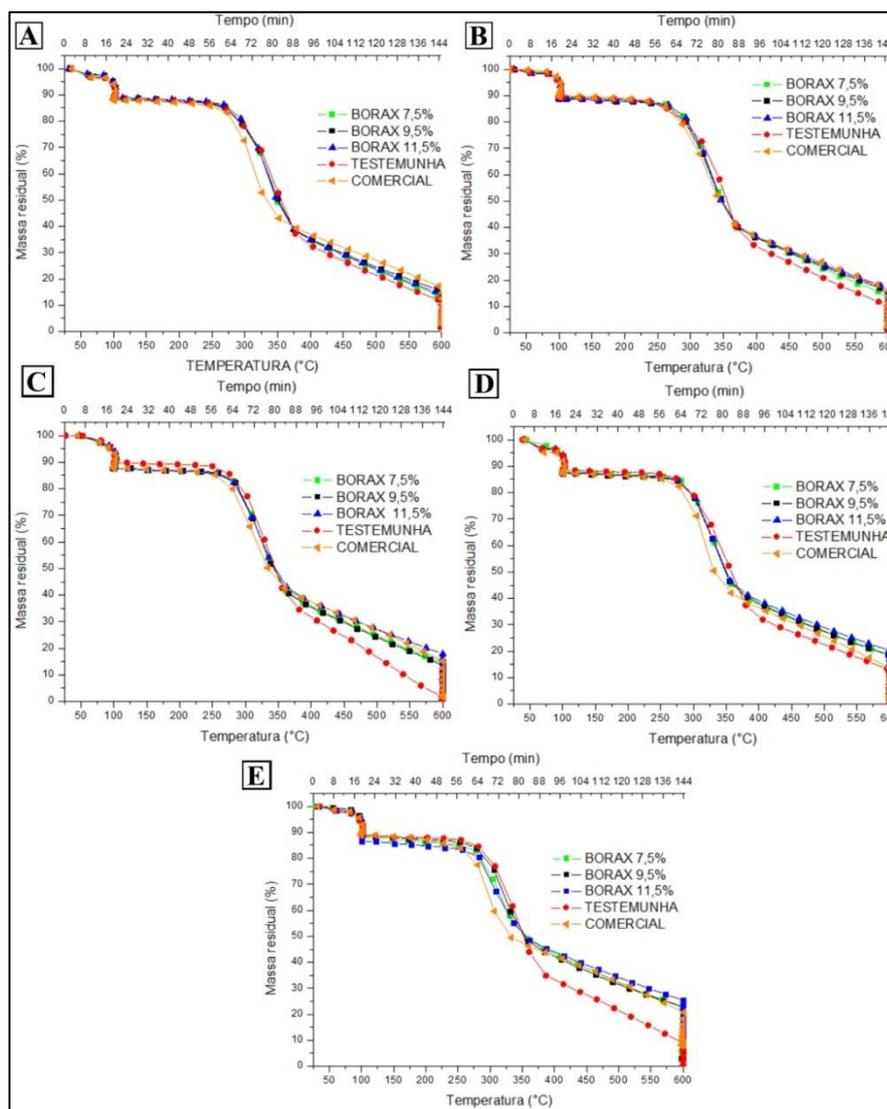
Espécie madeira	Tratamento	Perda de massa (%)						Massa residual
		25- 100°C	101- 200°C	201- 300°C	301- 400°C	401- 500°C	501- 600°C	
<i>C. maculata</i>	Boráx 7,50%	11,60	0,73	9,03	<b>40,18</b>	13,07	23,21	2,19
	Boráx 9,50%	11,14	0,76	8,78	<b>40,41</b>	12,44	24,63	1,85
	Boráx 11,50%	11,20	0,68	7,22	<b>46,06</b>	8,89	24,28	1,67
	Testemunhas	11,82	0,50	9,51	<b>40,89</b>	14,10	21,55	1,63
	Comercial	12,12	0,77	14,44	<b>33,42</b>	10,59	25,97	2,69
<i>E. dunnii</i>	Boráx 7,50%	10,82	0,87	5,77	<b>45,38</b>	9,58	25,88	1,69
	Boráx 9,50%	11,29	0,76	7,87	<b>43,65</b>	8,67	26,31	1,46
	Boráx 11,50%	11,27	0,83	6,39	<b>44,78</b>	8,56	26,32	1,85
	Testemunhas	10,59	0,72	8,86	<b>46,47</b>	9,52	23,49	0,35
	Comercial	10,32	0,54	10,02	<b>41,88</b>	10,35	24,83	2,04
<i>E. grandis</i>	Boráx 7,50%	12,49	0,73	3,71	<b>45,65</b>	12,07	23,76	1,59
	Boráx 9,50%	12,24	0,77	4,51	<b>45,92</b>	12,03	23,04	1,49
	Boráx 11,50%	12,46	0,80	4,37	<b>43,65</b>	11,11	25,71	1,89
	Testemunhas	10,20	0,64	3,66	<b>50,97</b>	15,87	18,57	0,11
	Comercial	12,30	0,61	7,26	<b>40,86</b>	11,10	26,18	1,68
<i>E. saligna</i>	Boráx 7,50%	12,34	0,67	2,36	<b>45,20</b>	18,47	19,20	1,76
	Boráx 9,50%	12,80	0,88	1,69	<b>44,13</b>	11,76	26,67	2,07
	Boráx 11,50%	12,57	0,90	1,85	<b>43,41</b>	11,19	27,84	2,24
	Testemunhas	11,67	0,55	2,34	<b>48,06</b>	13,49	23,66	0,23
	Comercial	12,84	0,83	3,93	<b>44,12</b>	11,51	24,73	2,04
<i>P. elliotii</i>	Boráx 7,50%	12,04	1,59	3,41	<b>37,74</b>	11,99	27,44	5,80
	Boráx 9,50%	11,49	0,91	3,58	<b>39,98</b>	11,68	29,48	2,89
	Boráx 11,50%	13,47	1,27	4,88	<b>35,09</b>	10,51	27,63	7,14
	Testemunhas	11,23	0,76	3,50	<b>49,64</b>	12,54	21,90	0,44
	Comercial	11,11	0,97	10,46	<b>33,63</b>	10,53	25,38	7,92

Quando comparamos o percentual de massa residual entre as espécies de madeira do estudo, percebe-se que a conífera *P. elliotii* foi a que apresentou maior

massa dentre as estudadas. Inclusive foi a que apresentou maior resistência a perda de massa quando comparada com a sua espécie sem tratamento. Tais motivos já foram descritos no item 5.4 deste estudo, onde estes apresentam tais resultados devido ao maior teor de lignina das coníferas em relação às folhosas, visto que de acordo com Santos *et al.* (2012), quanto maior o percentual de lignina total na madeira, maior será a sua resistência a degradação térmica, em virtude de sua estrutura mais condensada. Tais resultados também ocorreram em virtude do *P. elliotii* apresentar a menor densidade aparente dentre as madeiras do estudo, o que infere em maior porosidade e assim, maior percentual de impregnação dos tratamentos nesta, conforme afirma Marra (1992).

Assim, é possível concluir que o sal tetraborato de sódio (boráx) possui capacidade retardante da perda de massa das espécies madeireiras do estudo quando submetidas a elevadas temperaturas.

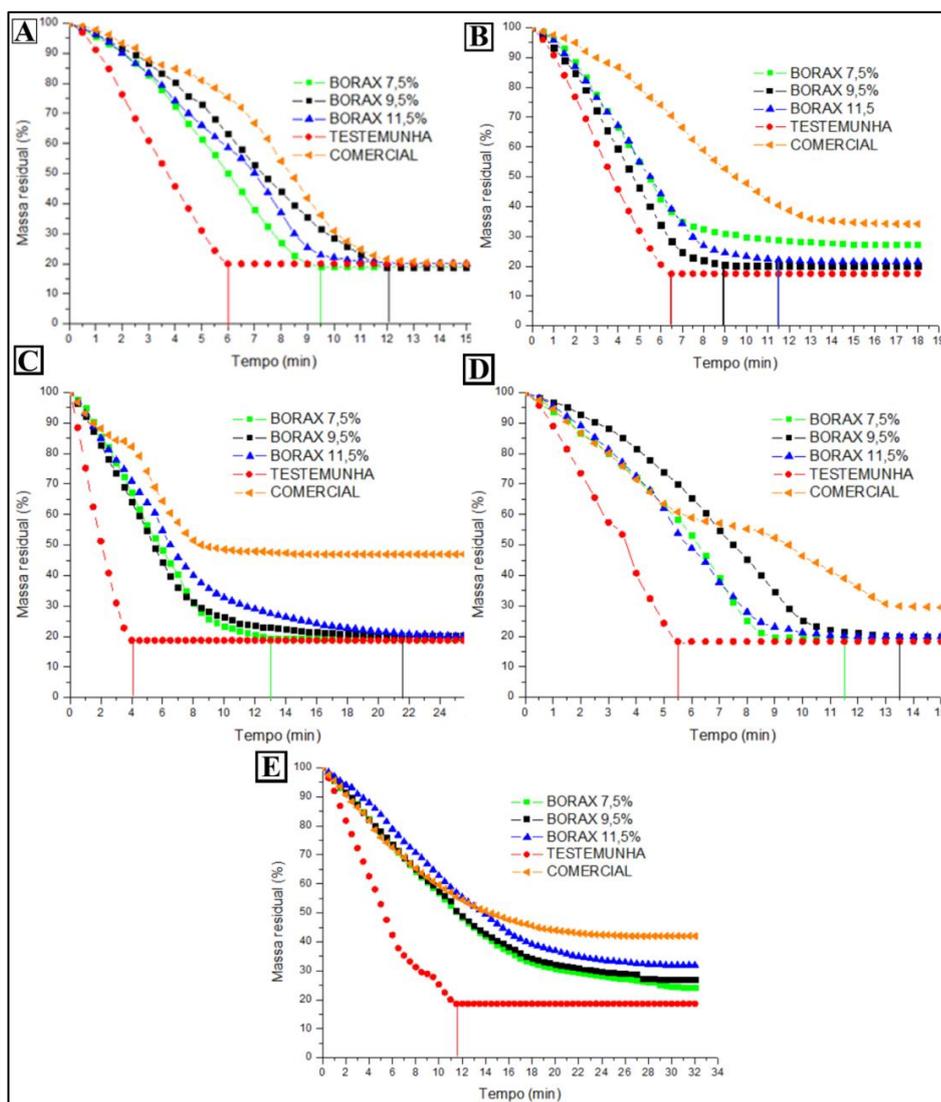
Ao avaliar o comportamento dos polímeros naturais impregnados e testemunhas através de seus termogramas - TGA (figura 18) verificou-se comportamentos similares quanto a perda de massa em virtude da temperatura.



**Figura 18:** Gráficos de Massa Residual (%) através de análises termogravimétricas (TGA).  
 A= *C. maculata*, B= *E. dunnii*, C= *E. grandis*, D= *E. saligna* e E= *P. ellittii*.

Porém, verifica-se que após 400°C a perda de massa se acentua nas amostras testemunhas em relação às tratadas. Isso se explica em virtude dos retardantes aplicados nas amostras serem aditivos de ação física os quais, segundo Pieroni (2017), agem não retardando a propagação do calor devido a formação de uma camada protetora que envolve o material onde inserido.

Ao avaliarmos a cinética da perda de massa das amostras durante combustão a longo tempo (figura 19), processo este que ocorre através da chama oxidante do bico de bunsen, onde neste processo não ocorre controle quanto a elevação da temperatura sobre as amostras, é possível verificar que estas apresentam comportamento variável em relação às espécies de madeira do estudo e os tratamentos impregnados nestas.



**Figura 19:** Gráficos da cinética da perda de massa através de análises de combustão a longo tempo. **A=** *C. maculata*, **B=** *E. dunnii*, **C=** *E. grandis*, **D=** *E. saligna* e **E=** *P. elliotii*.

Segundo Bodirlau *et al.* (2007) afirmam que a temperatura para a decomposição térmica da madeira depende significativamente da espécie vegetal e sua composição química. Figueiroa (2012) afirma que a degradação térmica da madeira depende também da temperatura a que ela é exposta e o tempo de exposição da mesma ao calor.

Como nesta análise o tempo de exposição ao calor variou de acordo com o percentual de perda de massa das amostras, o qual foi fator limitante para a permanência destas sob temperaturas elevadas, pode-se dizer que tais variações na cinética das curvas de perda de massa foram ocasionadas devido a variável espécie vegetal e sua composição química, conforme preceitos de Bodirlau *et al.* (2007).

Analisando e comparando as curvas de perda de massa (%) geradas no processo de combustão a longo tempo com os resultados obtidos através da termo-

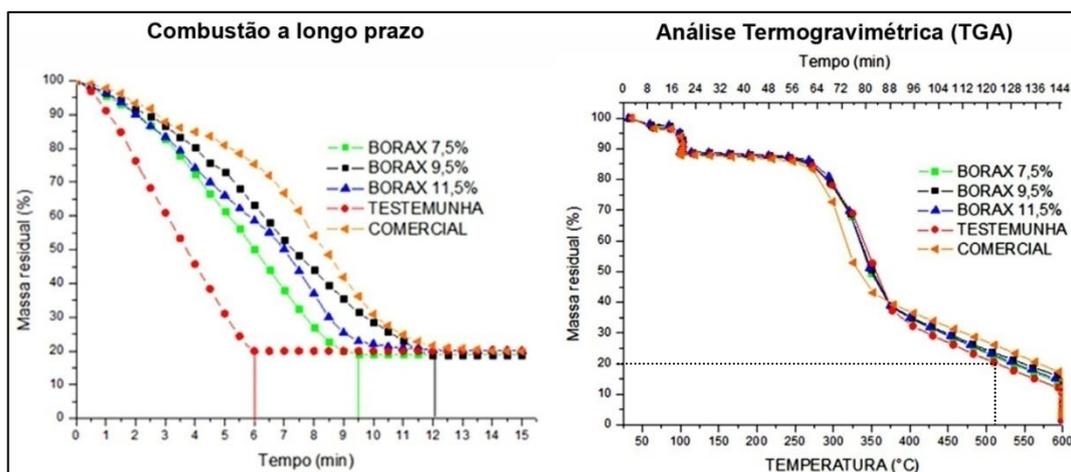
gravimetria – TGA (figuras 20, 21, 22, 23 e 24), onde as mesmas referem-se ao comportamento da *C. maculata*, *E. dunnii*, *E. grandis*, *E. saligna* e *P. elliotii* respectivamente, é possível fazer correlações quanto as degradações dos compostos químicos que ocorrem nas madeiras do estudo em meio a uma combustão por atmosfera oxidante, ou seja, em meio a um incêndio, por exemplo.

Poncsak *et al.* (2006) afirmam que a partir de 50°C já ocorrem mudanças físicas e químicas nos constituintes da madeira. Entre 100 e 200°C há a liberação de água, óxidos de carbono e ainda, produtos biológicos deste polímero, o que corrobora com os termogramas da figura 22 deste estudo. Entre 150 e 300°C ocorre o rompimento de suas ligações de carbono. Segundo Figueiroa (2012), a madeira quanto em temperatura de 150 a 160°C, tem suas reações exotérmicas iniciadas, o que aumenta ainda mais sua temperatura. Acima de 200°C ocorre a maior quantidade de energia liberada, o que então gera a perda de massa acelerada das amostras, conforme observado neste trabalho, nos termogramas da figura 22, onde é possível perceber acentuada perda de massa das amostras a partir de 250°C até 350°C.

Segundo Figueiroa (2009), em taxa de aquecimento lenta com atmosfera inerte, ou seja, no TGA a degradação da hemicelulose da madeira ocorre entre 250 e 350°C. A perda da celulose ocorre em maior percentual entre 300 e 400°C. Já a lignina inicia seu processo de degradação na madeira entre 250°C e 450°C. Até 600°C tem-se 80% da perda da celulose, 95% de perda da hemicelulose e 60% da perda da lignina da madeira.

Figueiroa (2012) afirma ainda que a lignina, a partir de 300°C necessita de 70 minutos para perder metade de seu peso, enquanto que a celulose se perde em 5 minutos a esta temperatura. Após 90 minutos de exposição a esta temperatura, não são mais encontrados resíduos de celulose na madeira, enquanto que a lignina ainda apresenta 47% do seu peso inicial.

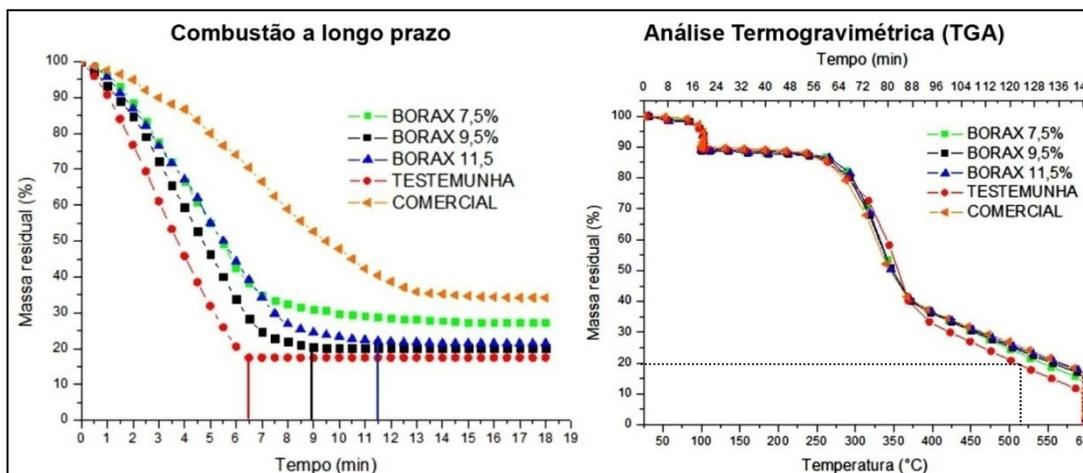
Tal resistência da lignina em relação a celulose quando em elevadas temperaturas, se dá essencialmente ao seu peso molecular, arranjos destas moléculas e a sua composição química (BRITO e BARRICHELO, 2001).



**Figura 20:** Gráficos de Massa Residual (%) da *C. maculata* após combustão a longo tempo e após análise termogravimétrica (TGA).

Ao analisar as reações da *C. maculata* (figura 24) ao ser exposta a combustão por chama oxidante (bico de bunsen) com seu comportamento durante o aquecimento lento via atmosfera inerte (TGA), foi possível perceber que, a amostra testemunha quando exposta a combustão a longo tempo perdeu 80% de sua massa em 6 minutos de exposição a chama do bico de bunsen, o que ocorre a temperatura acima de 500°C, quando comparado com seu termograma (TGA a direita). Ainda, é possível perceber que as amostras tratadas com bórax 9,5% perderam 80% de sua massa em tempo semelhante ao retardante de chamas comercial. Sendo assim, neste polímero o referido tratamento é tão capaz de retardar a perda de massa da amostra quanto o retardante comercial.

Ainda, tal concentração de bórax mostra-se capaz de dobrar o tempo necessário para que a *C. maculata* perca 80% de sua massa quando em combustão oxidante em relação à testemunha, o qual passa de 6 minutos para 12 minutos. Ao analisar o percentual de impregnação da solução de bórax 9,5% (tabela 4), este foi o maior entre os demais tratamentos, o que, além da composição química deste polímero, pode ter inferência direta com os resultados obtidos.

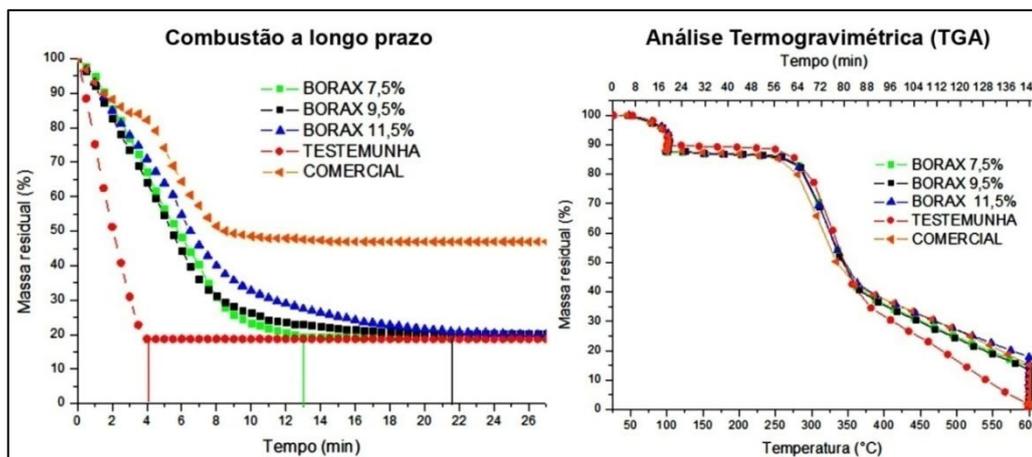


**Figura 21:** Gráficos de Massa Residual (%) do *E. dunnii* após combustão a longo tempo e após análise termogravimétrica (TGA).

Ao avaliar o comportamento do *E. dunnii* (figura 25), verificou-se que a amostra testemunha perdeu 80% de sua massa total quando submetida a combustão a longo tempo (chama oxidante) em 6,5 minutos. No entanto, verificou-se que este polímero não atingiu perda de 80% de sua massa total ao ser tratado com bórax 7,5% assim como o retardante comercial.

Tal resultado pode estar relacionado a interação do boráx com os compostos químicos do polímero e ainda, devido sua capacidade em retardar a propagação do calor em virtude da formação de uma camada protetora que envolve o material onde inserido. Rocha (2014) afirma ainda que as espécies madeireiras, dependendo de sua composição podem apresentar maior capacidade em transformar-se em carvão, o que ocorre após saída de seus voláteis. Assim, este carvão torna-se isolante térmico na amostra, retardando o fluxo de calor para o interior da madeira e portanto, abrandando a velocidade da degradação térmica de seus compostos.

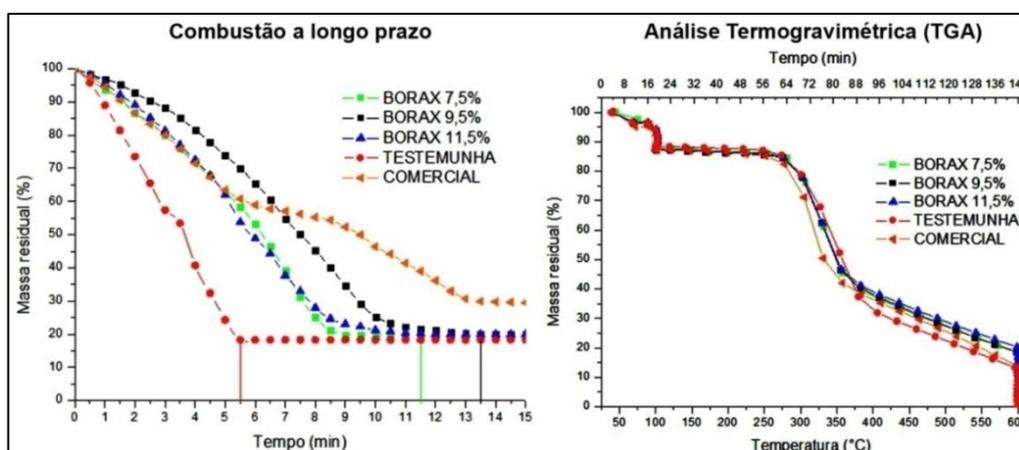
Ao comparar a cinética das curvas resultantes da combustão a longo tempo com os termogramas, verifica-se que as amostras, no TGA, perderam 80% de sua massa total a partir de 500°C. Portanto, infere-se que o tratamento com boráx 7,5%, assim como o comercial, impediram que as amostras atingissem tal temperatura ao longo do processo de combustão através de chama em meio oxidante.



**Figura 22:** Gráficos de Massa Residual (%) do *E. grandis* após combustão a longo tempo e após análise termogravimétrica (TGA).

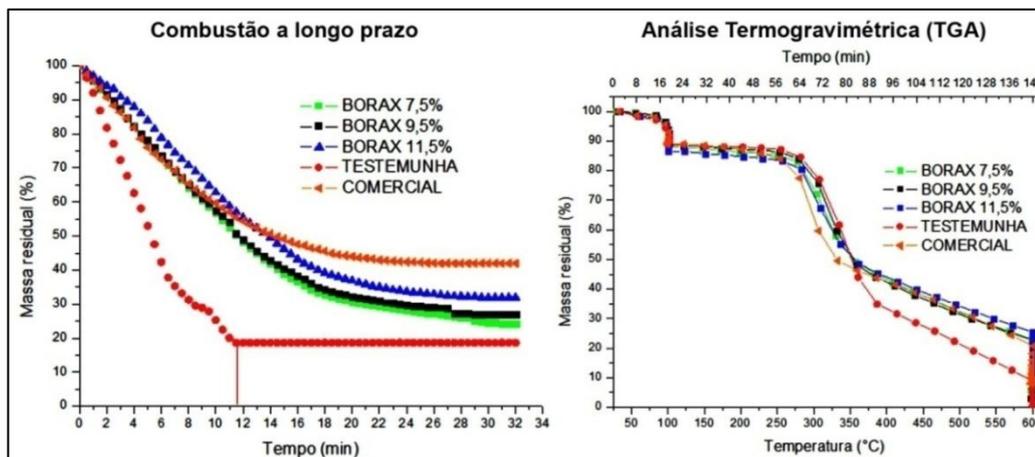
Avaliando o comportamento do *E. grandis* (figura 26) quando submetido a combustão a longo tempo, foi possível perceber que os tratamentos com bórax 9,5% e 11,5% foram capazes de aumentar em mais de 5 vezes o tempo necessário para que amostras perdessem 80% de sua massa total em relação ao tempo das amostras testemunhas. Ainda, é possível inferir que o *E. grandis*, dentre as madeiras estudadas, é a que possui menor percentual de compostos lignílicos, os quais apresentam maior capacidade resistiva a combustão, em virtude das amostras testemunha ter perdido 80% de sua massa total em menor tempo (4 minutos) quando submetida a combustão a longo tempo e ainda, por ter sido a espécie que, após termogravimetria a 600°C, foi a única que perdeu 100% de sua massa.

Os resultados aqui obtidos em relação a amplitude do tempo necessário para perda de 80% da massa das amostras tratadas, podem estar relacionado a baixa densidade aparente deste polímero e também ao maior percentual de impregnação dos tratamentos dentre todos (tabela 4).



**Figura 23:** Gráficos de Massa Residual (%) do *E. saligna* após combustão a longo tempo e após análise termogravimétrica (TGA).

Ao analisar a cinética das curvas do *E. saligna* quando submetido a combustão a longo tempo e a termogravimetria (figura 27), verifica-se comportamento semelhante a *C. maculata* (figura 24). O que pode estar relacionado, além da semelhança na composição química destas, com sua semelhança quanto a densidade aparente das amostras e ao seu percentual de impregnação do bórax 9,5% nestas (tabela 4).



**Figura 24:** Gráficos de Massa Residual (%) do *P. elliptii* após combustão a longo tempo e Massa Residual (%) após análise termogravimétrica (TGA).

Por fim, ao analisarmos a conífera *P. elliptii* quando submetida a elevadas temperaturas por processo de combustão oxidante (combustão a longo tempo através do bico de bunsen) foi possível perceber que esta apresentou maior similaridade em seu comportamento quanto a perda de massa das amostras tratadas, visto que nenhuma atingiu perda de 80% de perda de sua massa total.

Tais resultados se devem a baixa densidade aparente desta espécie madeireira e, portanto sua elevada porosidade, o que permitiu alto percentual de impregnação dos tratamentos do estudo nas amostras, conforme apresentado na tabela 4 deste. Tais tratamentos foram capazes de elevar a densidade aparente das amostras, em média, em 31% e, portanto proporcionando aumento na resistência térmica das amostras.

Além disso, a presença de maior percentual de lignina presente em coníferas em relação às folhosas também infere nos resultados obtidos, visto que, de acordo com Figueiroa (2009) este é composto termicamente mais resistente dentre os demais carboidratos da madeira e ainda, quando exposta a combustão a mais de 300°C durante 90 minutos, a lignina apresenta resíduos em torno de 47% de seu peso inicial enquanto que a celulose, nas mesmas condições térmicas, já foi totalmente degradada.

Por fim, conclui-se que o sal tetraborato de sódio, ao ser impregnado nas amostras, apresentou capacidade de retardar a perda de massa destas quando submetidas a chama oxidante, e isso ocorre devido a sua ação física e capacidade de criar uma camada protetora ao redor das amostras, a qual retarda o fluxo de calor para o interior do material, abrandando a velocidade da degradação térmica e, assim, dificultando o avanço da frente de carbonização nestas.

Também foi possível perceber que ocorreram reações diferentes em cada espécie madeireira, o que ocorreu devido a heterogeneidade deste material quanto a suas características física (densidade e porosidade) e também quanto aos seus compostos químicos (lignina, hemicelulose, celulose e extrativos), o que consequentemente infere em percentual de impregnação dos tratamentos e também em resistência térmica deste polímero quando sob efeito da combustão.

### **5.7 Degradação química das amostras através da Espectroscopia Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR)**

A madeira é constituída fundamentalmente pelos componentes macromoleculares: celulose, hemicelulose e lignina, presentes em percentuais variáveis. Os mesmos variam de acordo com características intrínsecas a espécie (folhosas e/ou conífera) e até mesmo devido a condições de cultivo destas (solo, clima, entre outros).

Um dos procedimentos muito utilizado para investigar a composição química da madeira ou de seus constituintes (celulose, ligninas e hemicelulose) está relacionado a métodos espectroscópicos, pois através destes é possível identificar os grupos funcionais que compõem os constituintes deste polímero natural, visto que suas ligações vibram em diferentes regiões dos espectros do infravermelho e assim, possibilitando análise química destes.

Neste trabalho utilizou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR), a qual permitiu investigar as modificações químicas que ocorreram nas bandas características da lignina e carboidratos das madeiras do estudo quando submetidas a tratamentos e a combustão.

Através da observação das bandas, foi possível construir o referencial teórico indicando a ligação atribuída a cada vibração observada nas amostras deste polímero.

Independente da classificação da árvore, conífera ou folhosa e da espécie estudada, algumas bandas são mais expressivas quando submetida a espectroscopia no infravermelho. Segundo Pastore (2008),

Na região imediatamente acima de  $1600\text{cm}^{-1}$  aparecem 3 absorções médias bem definidas, em  $1739\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}=\text{O})$  não conjugada], atribuído aos grupos carbonílicos das funções aldeído e ceto presentes na lignina e nas xilanas das hemiceluloses, em cerca de  $1660\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ], que pode ser causado por outros grupos contendo carbonila na matriz da madeira e também por água absorvida [ $\delta(\text{HOH})$ , deformação angular]. A banda em cerca de  $1601\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ] incorpora as contribuições das ligações  $\text{C}=\text{C}$  insaturadas, incluindo os anéis aromáticos presentes na lignina. Já a banda localizada em  $1510\text{cm}^{-1}$ , é a contribuição das ligações  $\text{C}=\text{C}$ , incluindo os anéis aromáticos das ligninas e dos compostos extraíveis da madeira. Outras bandas associadas à lignina encontram-se em 1464, 1425, 1330 e  $1244\text{cm}^{-1}$ .

Na tabela 12, encontram-se bandas de absorção no infravermelho da madeira encontradas na bibliografia, as quais foram utilizadas como parâmetros neste estudo. Já as figuras 25 a 29 apresentam os espectros de infravermelho obtidos para cada espécie madeireira do estudo com seus respectivos tratamentos e situações: testemunha, impregnada com os tratamentos, porém sem queima e cinzas destas obtidas após processo de combustão a longo tempo.

**Tabela 12:** Bandas de absorção do infravermelho (FTIR) na madeira.

Banda (cm-1)	Atribuições*	Espécie química
1739	$\nu(\text{C}=\text{O})$ não conjugada	hemicelulose
1655	$\nu(\text{C}=\text{O})$ conjugada; $\delta(\text{HOH})$	lignina, água absorvida
1602	$\nu(\text{C}=\text{C})$ [anel aromático]	lignina
1512	$\nu(\text{C}=\text{C})$ [anel aromático]	lignina
1463	$\delta(\text{CH})$	lignina, carboidratos
1433	$\delta(\text{CH})$ ,	lignina, carboidratos
1379	$\delta(\text{CH})$	celulose e hemicelulose
1333	$\delta(\text{CH})$ , $\nu(\text{C}_1-\text{O})$	celulose, lignina
1318	$\delta(\text{CH})$	celulose
1280	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$	ligninas
1239	$\nu(\text{C}-\text{O})$	hemicelulose, lignina
1175	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$	celulose e hemicelulose
902	$\gamma(\text{CH})$	celulose

$\nu$  = estiramento simétrico;  $\nu_{\text{as}}$  = estiramento assimétrico;  $\delta$  = deformação angular no plano e  $\gamma$  = deformação angular fora do plano.

**Fonte:** Pastore, 2008.

Neste contexto, os espectros deste estudo (figuras 25, 26, 27, 28, e 29) foram configurados para faixa dos comprimentos de ondas de  $1800\text{cm}^{-1}$  até  $600\text{cm}^{-1}$ ,

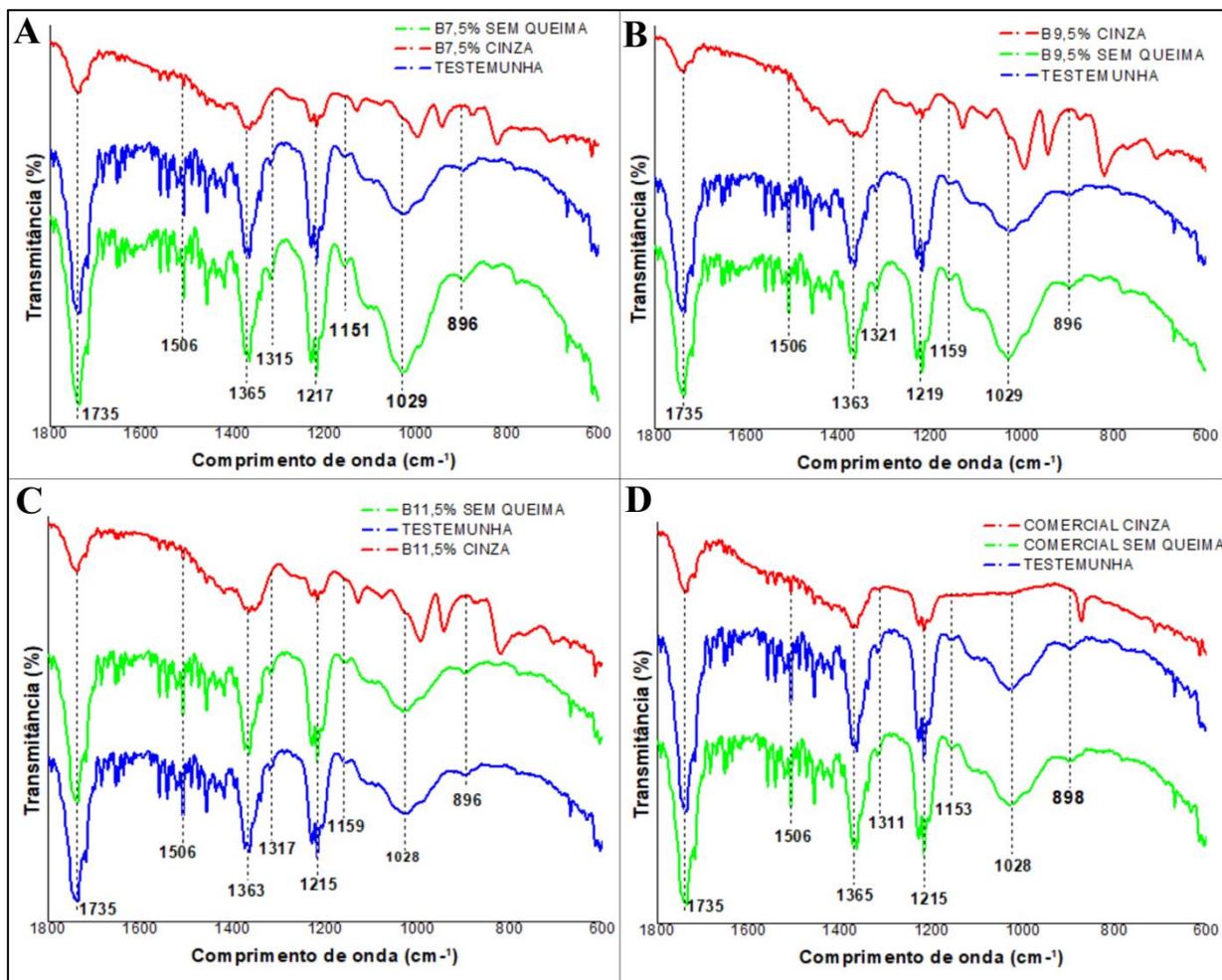
em virtude das espécies madeireiras terem apresentado bandas significativas dentro desta faixa.

As figuras de 25 a 29 mostram os espectros no infravermelho (FTIR) das folhas *C. maculata*, *E. dunnii*, *E. grandis* e *E. saligna* respectivamente e por fim, da conífera *P. elliotii*.

Yilgor *et al.* (2013) e Zhang *et al.* (2015) destacam que modificações das madeiras representadas por variações nas intensidades dos espectros, podendo estar atreladas à formação e/ou alterações de compostos químicos, ou nas energias de ligações entre os átomos desses componentes.

Nos espectros referentes a *C. maculata* (figura 25), foi possível perceber similaridade entre todos os tratamentos, não apresentando amplitude quanto a intensidade dos espectros, com exceção da banda  $1029\text{cm}^{-1}$  das amostras impregnadas com o bórax 7,5% e 9,5% (figura 29A e 29B), onde ocorreu aumento na intensidade de seus espectros em relação a amostra testemunha, indicando que houve maior fixação do boráx devido ao incremento das ligações de  $\text{-OH}$  e  $\text{C=O}$  presentes neste (SAORES *et al.*, 2017).

Ao analisar os espectros das cinzas oriundas do processo de combustão a longo tempo foi possível perceber que, entre todos os tratamentos, o retardante comercial (figura 25D) na referida banda ( $1029\text{cm}^{-1}$ ), não foi capaz de manter as ligações de  $\text{-OH}$  e  $\text{C=O}$  durante a queima das amostras, visto que ocorreu redução na intensidade de vibração desta banda. Além disso, tal tratamento não impediu a degradação da celulose e hemicelulose que, de acordo com a tabela 12 poderia ser encontrada na espectroscopia de infravermelho na banda próximo a  $1171\text{cm}^{-1}$ , indicando o estiramento de ligações C-O-C [ $\nu(\text{C-O-C})$ ].



**Figura 25:** Espectroscopia de Infravermelho Transformada de *Fourier* (FTIR) da *C. maculata*.

Avaliando os espectros das amostras tratadas, porém sem queima do *E. dunnii* (figura 26), foi possível perceber que houve um aumento na intensidade de vibração na banda  $1031\text{cm}^{-1}$  nos tratamentos comercial e bórax 11,5%, indicando que houve maior fixação destes tratamentos nas amostras. Já o tratamento 9,5% de bórax, nesta mesma banda ( $1031\text{cm}^{-1}$ ) apresentou redução na intensidade de vibração e portanto, indicando que houve degradação das ligações de  $-\text{OH}$  e  $\text{C}=\text{O}$  nesta espécie folhosa em virtude da interação do tratamento nas amostras.

O mesmo ocorreu quanto a redução na intensidade da vibração do infravermelho  $[\nu(\text{C}=\text{O})]$  nas amostras tratadas com bórax 7,5% e 9,5% na banda em torno de  $1736\text{cm}^{-1}$ , a qual infere nas hemiceluloses nesta.

Ao analisar as cinzas destes tratamentos, foi possível perceber que nas bandas em torno de  $1736\text{cm}^{-1}$  e  $1510\text{cm}^{-1}$  houve degradação total das hemiceluloses e ligninas nas amostras tratadas com bórax, diferentemente do tratamento comercial nesta espécie madeireira  $[\nu(\text{C}=\text{O})]$  e  $[\nu(\text{C}=\text{C})]$  anel aromático].

Ao comparar a *C. maculata* com o *E. dunnii* foi possível perceber que, na primeira, não houve a degradação total da hemicelulose e lignina (bandas em torno de  $1739\text{cm}^{-1}$  e  $1510\text{cm}^{-1}$  respectivamente), o que ocorreu no *E. dunnii*.

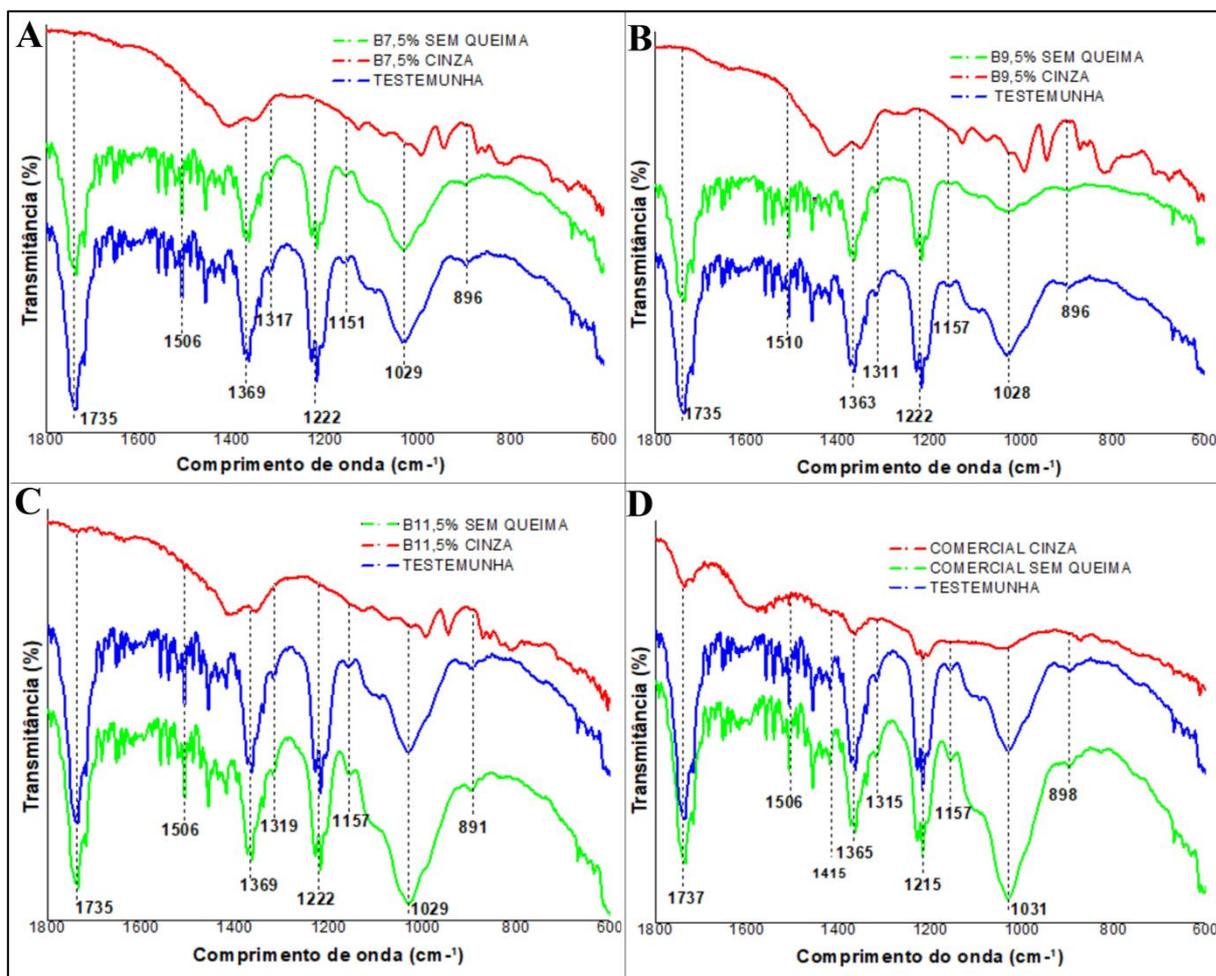


Figura 26: Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) do *E. dunnii*.

No *E. grandis* (figura 27), foi possível perceber redução na intensidade de vibração das amostras tratadas com bórax 9,5% e com o retardante comercial na banda próximo de  $1028\text{cm}^{-1}$ , o que inferiu em redução nas ligações  $-\text{OH}$  e  $\text{C}=\text{O}$  desta espécie.

Com relação aos espectros das cinzas do *E. grandis* foi possível verificar resultados muito semelhantes destas quando submetidas a combustão. Porém, nas cinzas das amostras tratadas com o retardante comercial, houve total redução de intensidade na banda  $1028\text{cm}^{-1}$  e portanto, perdas nas ligações  $-\text{OH}$  e  $\text{C}=\text{O}$ .

Nesta mesma espécie, foi possível verificar que, na cinzas do bórax 11,5%, na banda próxima a  $1360\text{cm}^{-1}$ , este foi capaz de manter em maior grau as ligações de CH (hemicelulose e celulose) em relação aos demais tratamentos.

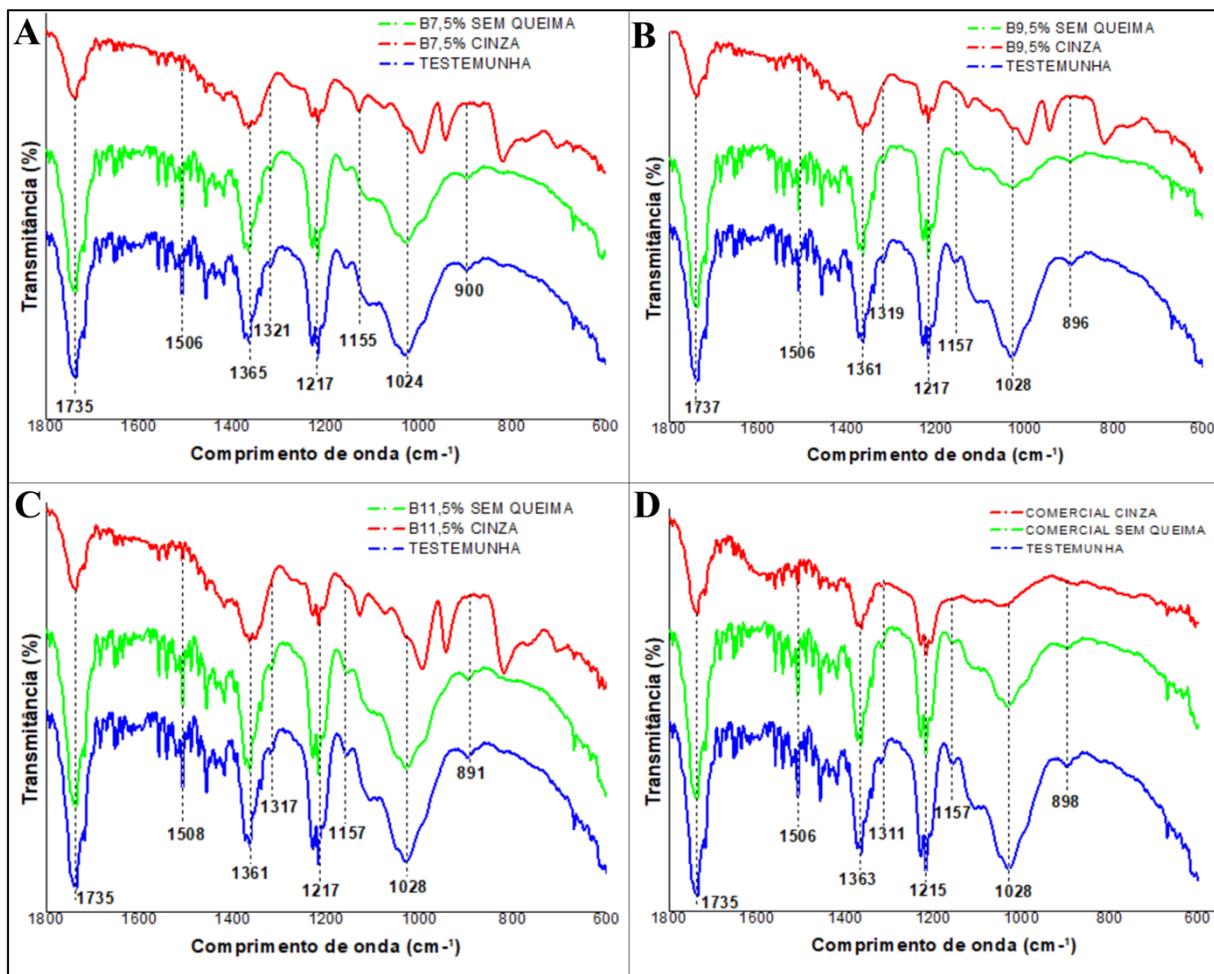


Figura 27: Espectroscopia Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR) do *E. grandis*.

Ao analisar os espectros do *E. saligna* gerado (figura 28), foi possível perceber que estes apresentam reações e intensidades de vibrações muito semelhantes as do *E. grandis*. Porém, nas cinzas do *E. saligna* a intensidade de vibrações nas bandas da hemicelulose e lignina ( $1735\text{cm}^{-1}$  e  $1510\text{cm}^{-1}$  respectivamente [ $\nu(\text{C}=\text{O})$ ] e [ $\nu(\text{C}=\text{C})$  anel aromático]) não apresentaram redução intensa em relação as suas amostras tratadas e testemunhas.

Ainda assim, no bórax 9,5% tratado, porém sem queima, houve redução na intensidade de vibração do infravermelho na intensidade da banda  $1029\text{cm}^{-1}$  em relação a testemunhas, indicando perda de ligações  $-\text{OH}$  e  $\text{C}=\text{O}$  e assim, indicando degradação da celulose, hemicelulose e lignina. O mesmo ocorreu nas cinzas do tratamento comercial, onde foi possível perceber que a banda  $1029\text{cm}^{-1}$  não apresentou vibração e portanto, perda total de ligações  $-\text{OH}$  e  $\text{C}=\text{O}$ , ou então, degradação da celulose, hemicelulose e lignina.

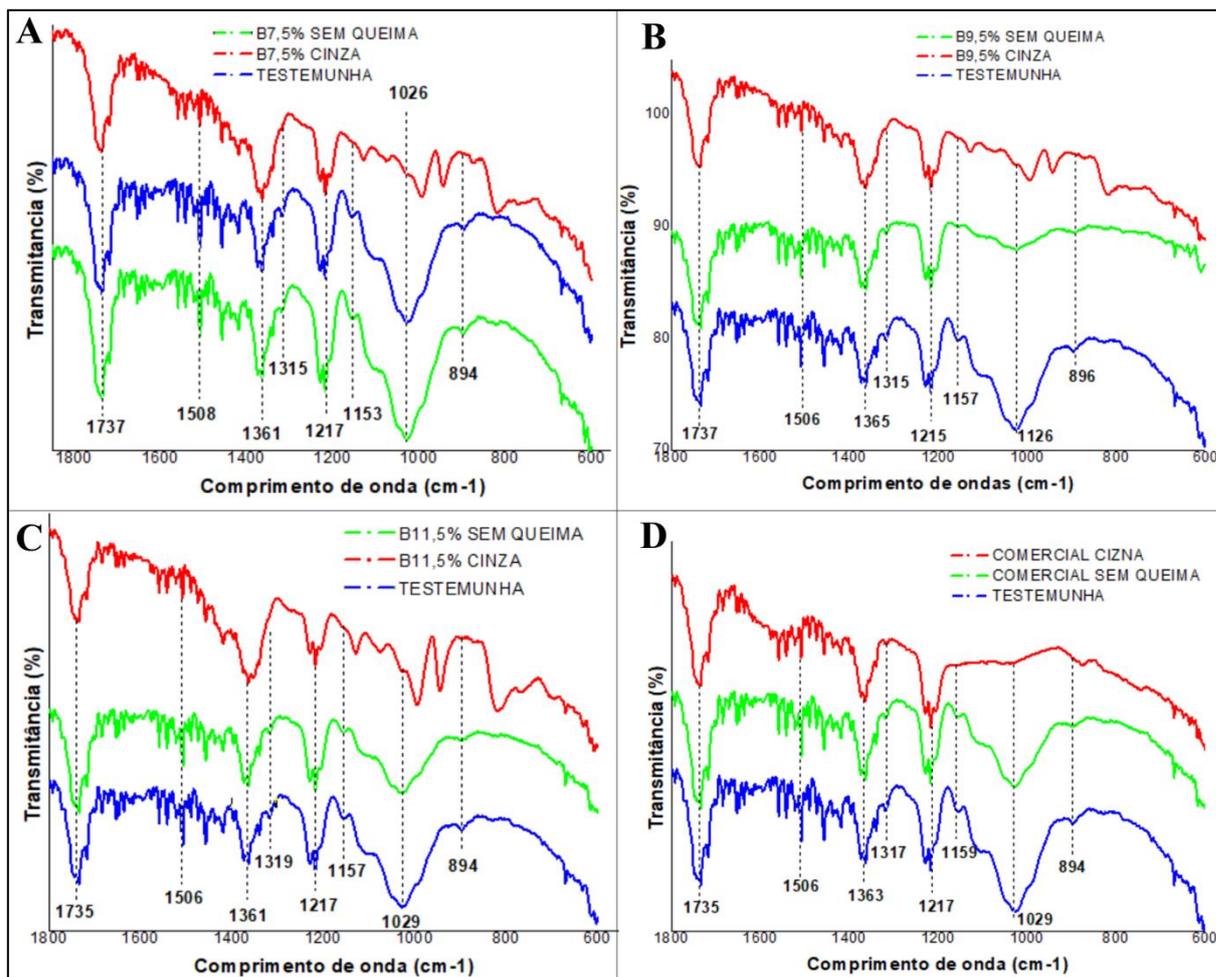


Figura 28: Espectroscopia Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR) do *E. saligna*.

Ao analisar os espectros da conífera *P. elliotii* (figura 29), foi possível perceber que estes, entre todas as espécies analisadas neste trabalho, foram os que apresentaram maiores semelhanças entre espectros de testemunhas, amostras tratadas sem queima e cinzas das amostras tratadas.

Nesta conífera foi possível perceber que a degradação da hemicelulose na banda  $1735\text{cm}^{-1}$  após combustão, pouco ocorreu, visto que as intensidades das vibrações nesta banda para todas as situações não variou. Ainda, ocorreu baixa redução na intensidade de vibração na banda  $1510\text{cm}^{-1}$  referente a lignina [ $\nu(\text{C}=\text{C})$  anel aromático], o que permite afirmar que a combustão nesta espécie pouco inferiu na degradação deste composto.

Nas amostras impregnadas com o retardante comercial, foi possível verificar redução na intensidade de vibração na banda em torno de  $1030\text{cm}^{-1}$  e assim, indicando redução de ligações  $-\text{OH}$  e  $\text{C}=\text{O}$ , ou seja, ocorrência de degradação de celu-

lose, hemicelulose e lignina após processo de combustão das amostras tratadas com este.

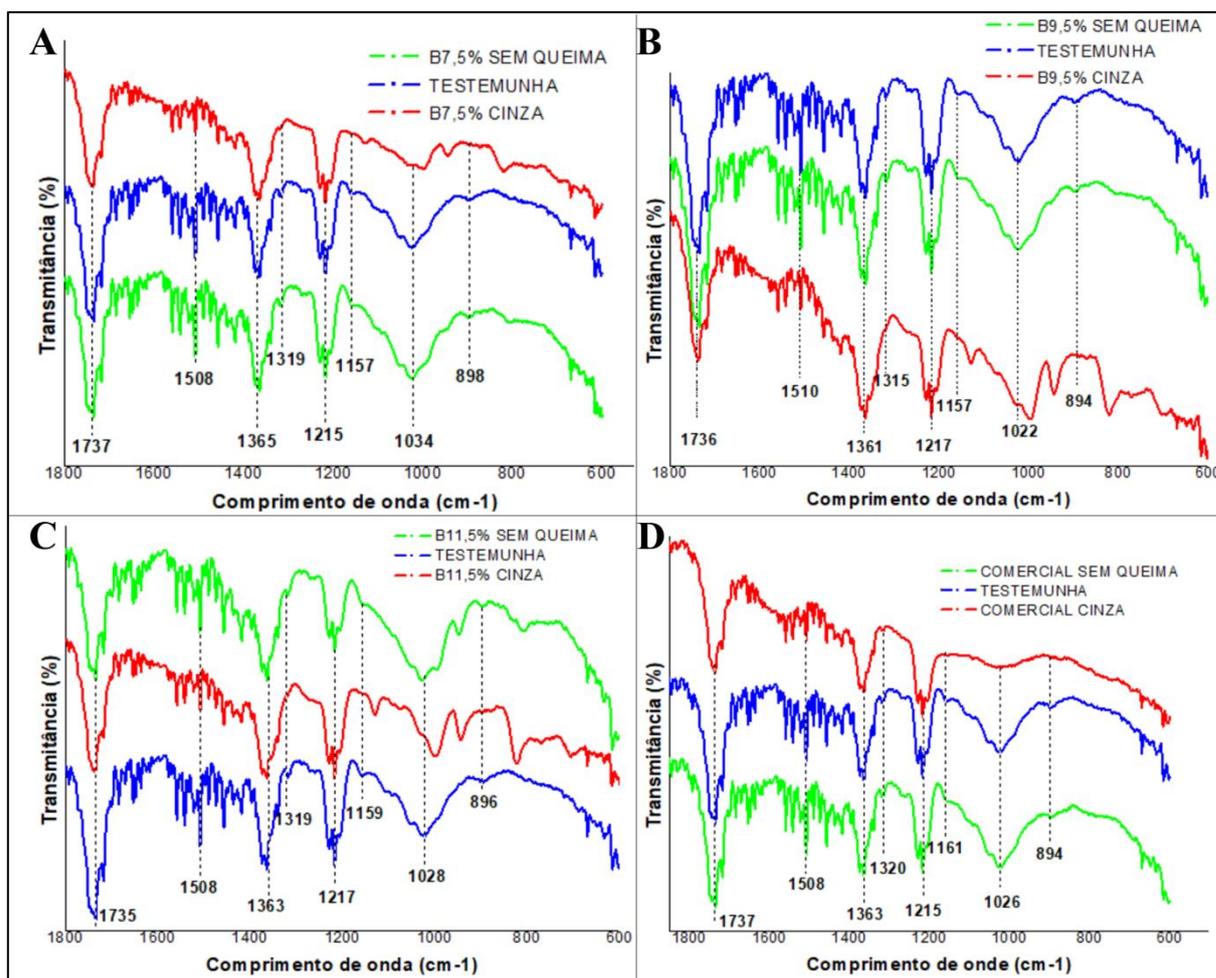


Figura 29: Espectroscopia Infravermelho com Transformada de *Fourier* (FTIR) do *P. elliptii*.

Através das análises de espectroscopia de infravermelho transformada de *Fourier* (FTIR) verificou-se que as madeiras folhosas (*C. macula*, *E. dunnii*, *E. grandis* e *E. saligna*) do estudo apresentaram maior variância entre si com relação aos tratamentos impregnados e as situações submetidas, ou seja, amostras sem tratamento (testemunhas), amostras impregnadas com os tratamentos do estudo mas ainda sem submissão ao processo de combustão e por fim, cinzas das amostras tratadas, ou seja, resíduos do processo de combustão.

A conífera *P. elliptii* se diferiu muito em seus espectros de infravermelho em relação às folhosas do estudo. Nesta espécie madeireira os tratamentos e o processo de combustão inferiram muito pouco nos espectros de suas cinzas.

Portanto, tais avaliações corroboram com os preceitos de Pastore (2008), onde afirma que algumas propriedades intrínsecas da madeira tais como: a classe a

qual pertence (folhosa ou conífera), seu teor de extrativos, sua densidade e anatomia básica, afetam sua intensidade de degradação quando submetida a combustão.

### 5.8 Dureza Janka dos polímeros do estudo após combustão a curto tempo

Neste, foram avaliadas as interações e interferências que os tratamentos do estudo foram capazes de inferir sobre as espécies madeireiras deste no que diz respeito a sua resistência a penetração. Para tal, as amostras foram submetidas a ensaios de dureza janka antes e após submissão a combustão a curto tempo.

Os resultados obtidos então representados através dos gráficos de interações a seguir:

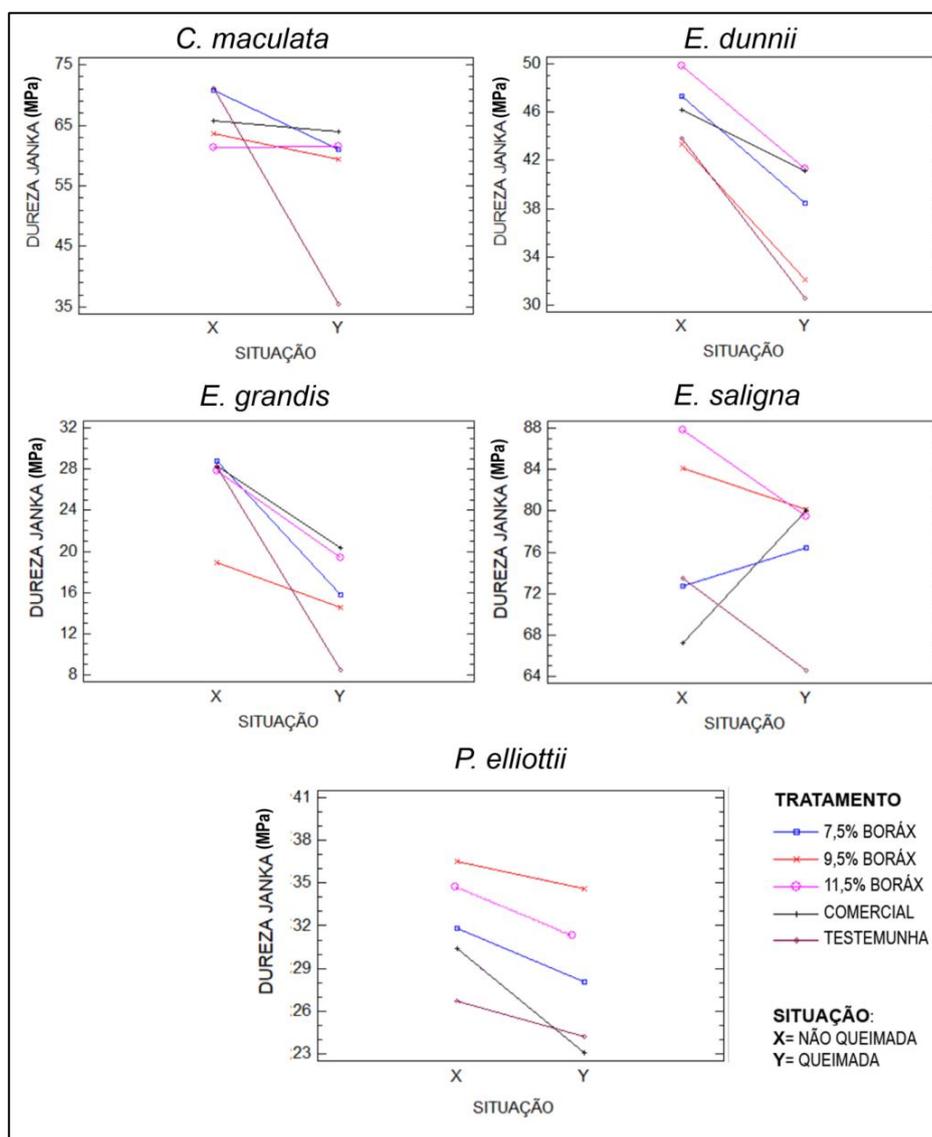


Figura 30: Dureza Janka das espécies madeireiras tratadas, com análises antes e após combustão a CURTO tempo.

Foi possível verificar que o processo de combustão à curto tempo nas amostras reduziu a resistência a penetração de todas as espécies madeireiras do estudo. O que corrobora com Paula (2014), onde o mesmo realizou estudos de resistência mecânica paralela as fibras na madeira antes e após as mesmas serem submetidas a diferentes temperaturas e constatou que, a madeira ao ser submetida a elevadas temperaturas, tem sua resistência mecânica reduzida.

No entanto, ao avaliar a resistência a penetração das amostras antes e após a combustão quando comparadas com as amostras sem tratamento (testemunhas), foi possível ver que as tratadas apresentaram menor perda de resistência a penetração.

Tal ocorrência se dá, segundo Calonego (2009) em virtude do aumento da densidade ou massa específica das amostras após sofrerem impregnação dos tratamentos, conforme pode ser analisado na tabela 4 deste estudo. Segundo o autor, a dureza janka é uma propriedade da madeira que é diretamente influenciada pela densidade ou massa específica deste polímero, já que está relacionada a espessura da parede celular, então como há maior proporção de parede celular por unidade de distância, há aumento da resistência.

Outras abordagens que evidenciam os resultados aqui obtidos podem ser explicadas, de acordo com Figueiroa (2009), onde afirma que a lignina tem a função adesiva entre os tecidos da madeira, oferecendo ao polímero rigidez e resistência. De acordo com Schulz (2020), a partir de 160°C dá-se início a degradação das hemiceluloses e celulosas e a partir de 200°C tem-se início a alterações na lignina, o que causa redução no material lenhoso do polímero.

Quanto maior a temperatura e teor de umidade na amostras, menor será a resistência a penetração da madeira, a qual é influenciada também pelo teor de decomposição dos carboidratos desta (hemicelulose, celulose) e da lignina (FIGUEIROA, 2009). Portanto, quando ocorre a perda do material lenhoso, ocorre também a redução na rigidez e resistência a penetração deste material.

No entanto, de acordo com Paula (2014), o uso de aditivos a base de boro, os quais são considerados de ação física, absorvem grandes quantidades de calor do ambiente, reduzindo a temperatura do meio e assim, evitando a formação de gases inflamáveis e retardando a pirólise. Desta forma, os aditivos impregnados nas amostras foram capazes de reduzir o teor de decomposição dos carboidratos das

amostras e, portanto, reduzir a perda de resistência a penetração destas em relação as testemunhas.

A figura 31 possui a imagem das amostras submetidas aos ensaios mecânicos de dureza janka, antes e após submissão ao processo de combustão a curto tempo.



Figura 31: Amostras madeireiras após análises de Dureza Janka.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através de análises físicas nas madeiras, verificou-se que os tratamentos impregnados nestas aumentaram a densidade aparente de todas as espécies analisadas.

A conífera *P. elliotii* foi a que apresentou maior massa residual após processo de combustão e também foi, dentre as espécies estudadas, a que apresentou maior resistência a perda de sua massa quando submetida a combustão, ou seja, a espécie que necessitou de maior tempo exposta a chama para perder 80% de sua massa.

As espécies folhosas do estudo (*C. maculata*, *E. saligna*, *E. grandis* e *E. dunnii*) não apresentaram diferenças significativas quando tempo de combustão necessário para perder 80% de sua massa.

O tratamento com 9,5% de bórax quando impregnado na *C. maculata*, mostrou-se capaz de dobrar o tempo necessário para que esta perdesse 80% de sua massa quando em combustão oxidante em relação à testemunha.

Avaliando o comportamento do *E. grandis* quando submetido a combustão a longo tempo, foi possível perceber que os tratamentos com 9,5% e 11,5% de bórax foram capazes de aumentar em mais de 5 vezes o tempo necessário para que esta espécie folhosa perdessem 80% de sua massa total em relação as amostras testemunhas.

Também foi possível perceber que ocorreram reações diferentes em cada espécie madeireira ao ser submetida a combustão.

A conífera *P. elliotii* divergiu muito nos espectros de infravermelho em relação às folhosas do estudo. Nesta espécie madeireira os tratamentos e o processo de combustão inferiram muito pouco nos espectros de suas cinzas.

Mesmo as concentrações do sal tetraborato de sódio apresentarem percentuais menores de massa residual em relação ao retardante comercial, ainda assim, mostraram-se eficientes em comparação ao tratamento testemunha.

Portanto, é possível inferir que as concentrações de bórax, principalmente o tratamento com 11,5%, são capazes de reduzir a perda de massa das espécies madeireiras do estudo, porém com capacidade pouco inferior em relação ao tratamento comercial. Sendo assim, é possível afirmar que o tetraborato de sódio (bórax) pode ser utilizado nas espécies madeireiras do estudo com eficácia quanto a retardância

de chamas neste polímero, e ainda, pode ser uma alternativa mais barata para uso na madeira com tal propósito em relação ao retardante de chamas comercial utilizado como referência neste estudo.

Assim, é possível concluir que o sal tetraborato de sódio (boráx) possui capacidade retardante da perda de massa das espécies madeireiras do estudo quando submetidas a elevadas temperaturas.

Por fim, o processo de combustão à curto tempo nas amostras reduziu a resistência mecânica na superfície de todas as espécies madeireiras do estudo. No entanto, ao avaliar a resistência superficial das amostras antes e após a combustão quando comparadas com as amostras sem tratamento (testemunhas), verificou-se que as tratadas apresentam menor perda de resistência superficial. Portanto, o sal tetraborato de sódio preserva parte da resistência a penetração das madeiras após combustão.

## 7. REFERÊNCIAS

ABICHAMA Associação Brasileira da Indústria dos Retardantes de Chama. Disponível em: <<http://www.abichama.com.br/retardantes-de-chama/>>. Acesso em: 20 de set. 2019.

ANTAL JÚNIOR, M. J.; GRONLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **Washington**, v. 42, n. 8, p. 1619-164, Mar. 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7190: projetos de estruturas de madeira**. Rio de Janeiro, 1997. 107 p.

**Associação Brasileira da Indústria de Madeira Processada Mecanicamente (ABIMCI) – Aplicação da Madeira na Construção Civil – Fórum Nacional das Atividades de Base Florestal - Artigo Técnico Nº 24 – Agosto de 2004.**

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2395-17: standard test methods for density and specific gravity (relative density) of wood and wood-based materials**. Philadelphia, 2017.

BARREIRA, Luísa Maria da Silva. **Estudo Numérico do Comportamento Térmico e Mecânico de Estruturas em Madeira**. 2008. 89pág. Dissertação (Mestrado em: Engenharia Industrial - Ramo Engenharia Mecânica) - Instituto Politécnico do Porto, Portugal. 2008.

BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. **A madeira das espécies de eucalipto como matéria-prima para a indústria de celulose e papel**. Brasília: PNUD/FAO/IBDF/BRA. 1976. 145 p.

BODIRLAU, R., SPIRIDON, I.; TEACA, C. A. Chemical investigation of wood tree species in Temperate forest in east-northern Romania. **Competências: Bio-Resources**, v.2, n. 1, p.41–57, 2007.

CALONEGO, Fred Willians. **Efeito da termorreificação nas propriedades físicas, mecânicas e na resistência a fungos deterioradores da madeira de Eucalyptus grandis Hill. Ex. Maiden**. 2009. 149f. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 2009.

CARNEIRO, A. de C. O., SANTOS, R. C. dos., CASTRO, R. V. O., CASTRO, A. F. N. M., PIMENTA, A. S., PINTO, E. M., ALVES, I. C. N. Estudo de decomposição

térmica da madeira de oito espécies da região do Seridó, Rio Grande do Norte.

**Competências:** revista árvore, Viçosa-MG, v. 37, n. 6, p. 1153-1163, 2013.

CARNEIRO, A. de C. O.; CASTRO, A. F. N. M.; CASTRO, R. V. O.; SANTOS, R. C. dos.; FERREIRA, L. P.; DAMÁSIO, R. A. P.; VITAL, B. R. Potencial energético da madeira de *Eucalyptus sp.* em função da idade e de diferentes materiais genéticos.

**Competência:** Revista Árvore, Viçosa-MG, v.38, n.2, p.375-381, 2014

CARMO, A. P. T. **Avaliação de algumas propriedades da madeira de seis espécies e eucalipto.** 1996. 74pág. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa/ MG. 1996.

CASTRO, André. **Uma Investigação Teórico-experimental da Combustão de Madeira.** 2005. 380 pág. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Combustão e Propulsão. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). São José dos Campos/ SP. 2005.

CAVALHEIRO, E. T. G. *et al.*. **A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas.** Química Nova, v.18, n.3, p.305-308, 1995.

COLENCI, A. R. **Desenvolvimento de equipamento para avaliação em campo da dureza de madeiras para dormente ferroviário.** 2006. 112f. Tese (Doutorado em Agronomia – Energia da agricultura). Universidade Estadual Paulista, Botucatu, São Paulo. 2006.

COMISIÓN PANAMERICANA DE NORMAS TÉCNICAS (COPANT). **Catálogo de normas COPANT.** Disponível em <[www.copant.org/web/guest/catalogo-de-normas-copant](http://www.copant.org/web/guest/catalogo-de-normas-copant)>. Acesso em: 06 fev. 2019.

DAWSON & LANDRY. 2007. **Electrical & Electronic Equipment: Flame Retardant Issues.** 2007, pág. 73-78.

DENARI, Gabriela Bueno; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. **Princípios e aplicações de análise térmica.** Instituto de Química de São Carlos. São Carlos: IQSC. 2012. 48p.

DI MAURO, Fábio João Paulo. **Madeira na construção civil: da ilegalidade à certificação.** 2013. 237pág. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas - Unicamp. Campinas, 2013.

DOMINGUINI, Lucas. **Síntese e caracterização de um polifenil fosfonato contendo 4,4'- dihidroxi benzo fenona com potencial aplicação como agente retardante de chamas em materiais poliméricos.** 2015. 158f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2015.

DUFOUR, A. OUARTASSI, B. BOUNACEUR, R., ZOULALIAN A. Modelling intraparticle phenomena of biomass pyrolysis. **Chemical Engineering Research and Design**, Vandoeuvreles Nancy Cedex, v. 89, n. 10, p. 2136–2146. 2011.

**Embrapa Floresta e Silvicultura.** Abimci apresenta cenário da madeira no Brasil durante Workshop Embrapa Florestas/Apre. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/42321160/abimci-apresenta-cenario-da-madeira-no-brasil-durante-workshop-embrapa-florestasapre>> Acesso em: 01 de novembro de 2019.

FERREIRA, G. W., GONZAGA, J. V., FOELKEL, C. E. B., ASSIS, T. F. DE., RATNI-EKS, E., SILVA, M. C. M. DA. Qualidade da celulose kraft-antraquinona de *Eucalyptus dunnii* plantado em cinco espaçamentos em relação ao *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*. *Revista Ciência Florestal*, Santa Maria, v.7, n.1, p. 41-63. 1997.

FIGUEIROA, Manuel Jesus. Manriquez, Moraes, Poliana Dias de. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Revista Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 157-174, dez. 2009.

FIGUEROA, Manuel Jesús Manríquez. **Coefficientes de modificação das propriedades mecânicas da madeira devidos à temperatura.** 2012. 259f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

FOELKEL, C.B., BARRICHELO, L.E.G. **Tecnologia de celulose e papel.** Piracicaba: ESALQ/USP, ESALQ, 1975. 207p.

GAMA, D. C.; JESUS, J. B. de; BONFIM, J. S.; MENEZES, M. S.; DEUS, D. A. de. Madeiras serradas empregadas na construção civil habitacional do município de ribeira do Pombal-BA. *Agroforestalis News*, Aracaju, v.1, n.2, out, 2016.

JESUS, Márcia Silva de. **Balanço de Massa e Energia na Pirólise da madeira de eucalyptus em Escala Macro.** 2016. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG. 2016.

Klitzke, R. J.; Savioli, D. L.; Muñiz, G. I. B. de.; Batista, D. C. Caracterização dos lenhos de cerne, alburno e transição de jatobá (*Hymenaea* sp.) visando ao agrupamento para fins de secagem convencional. **Competência**: Scientia Forestalis, Piracicaba, v. 36, n. 80, p. 279-284, 2008.

KLOCK, Umberto; ANDRADE, Alan Sulato de. **Química da Madeira**. 4ª edição revisada. Universidade Federal do Paraná. Curitiba/PR. 2013. 85 p.

LE BRAS, Michel; WILKIE, Charles A; Bourbigot, Serge. **Fire retardancy of polymers – New applications of mineral fillers**. - Cambridge, UK :Athenaeum Press Ltd, 2005. 412p.

LEITE, J. G.; CAVALHEIRO, J. T.. Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Patrimônio. Porto/Portugal. V. 1. P. 11-12, 2008.

LEITE, Marta Karina. **Caracterização tecnológica da madeira de *Corymbia maculata*, *Eucalyptus cloeziana* e *E. resinifera* para aplicação no design de Produtos de Maior Valor Agregado (PMVA)**. 2014. 136f. Tese (Doutorado em ciências) Universidade de São Paulo – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba/ SP. 2014

LOBÃO, M. S. *et al.*. **Caracterização das propriedades físico-mecânicas da madeira de eucalipto com diferentes densidades**. Revista Árvore, v.28, n.6, p.889-894, 2004.

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

MARQUES, V. D.; RIBES, D. D.; CANIL, V. C. M.; GATTO, D. A.; Retardantes de chamas comerciais em quatro variedades de eucalipto. **Competência**: Revista Matéria. Rio de Janeiro – RJ, V. 23, n. 03. p. 1-9, 2018.

MARTINS, M., SILVA, J. R. M. da., LIMA, J. T., GONÇALVES, M. T. T., FILIPE, A. P. **Simulação em uso de pisos de madeira de *Eucalyptus* sp e *Corymbia maculata***. Revista Cerne, Lavras/ MG, v. 19, n. 1, pág. 151-156. 2013

MARTINS, Priscila Alves. **Uso de aditivos não tóxicos como retardantes de chama em ABS**. 2013. 152f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Politécnica de São Paulo, São Paulo/SP, 2013.

MELCHIORETTO, D.; ELEOTÉRIO, J. R.. **Caracterização, classificação e comparação da madeira de *Pinus patula*, *P. elliottii* e *P. taeda* através de suas propriedades físicas e mecânicas**. XVIII Congresso Regional De Iniciação Científica e Tecnológica. Blumenau/SC. 2003.

MORESCHI, João Carlos. **Biodegradação e preservação da madeira** – métodos de tratamento da madeira. Curitiba/PR. 2013. 129 p.

NUNES, Salvelino Aparecido. **Influência do uso de Retardantes de Chama Halogenados e Não Halogenados em Poliolefinas**. 2010. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC. 2010.

OLIVEIRA, F. G. R. DE; SALES, A. **Efeito da densidade e do teor de umidade na velocidade ultra-sônica da madeira**. Revista Pesquisa e Tecnologia Minerva. São Carlos/SP. V. 2. P. 25-31, 2010.

OLIVEIRA, J. T. S. **O potencial do eucalipto para a produção de madeira sólida**. Revista da Madeira, n. 75, p. 1-8, ago. 2003.

OLIVEIRA, R. M.. **Utilização de características de superfícies em madeiras tratadas termicamente**. 2009. 127p. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

OZAKI, S. K.. **Efeitos do tratamento da madeira com álcool furfurílico combinado com compostos de boro**. 1999. 196p. Dissertação (Mestrado em ciência e Engenharia de Materiais) Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

PALERMO, G. P. de M.; LATORRACA, J. V. de F.; SEVERO, E. T. D.; REZENDE, M. A. de; ABREU, H. dos S. Determinação da densidade da madeira de *Pinus elliottii* Englm, através de atenuação de radiação gama comparada a métodos tradicionais. **Competências**: Floresta e Ambiente, v.11, n.1, p.1-6, 2004.

PARAMÉS, J.; BRITO J. de. Adições nanoparticuladas para materiais de construção ignífugos. **Competências**: Revista Engenharia Civil - UM –Lisboa – Portugal. V. 36, n. 1, p. 5-16, 2010.

PARDO, J. M. **Retardantes terrestres, uma novidade** *La lucha de incendios forestales*. IV Simpósio Sul Americano sobre prevenção e combate a incêndios florestais e 8ª Reunião técnica conjunta SIF/FUPEF/IPEF sobre controle de incêndios florestais. Belo Horizonte, 2007.

PAULA, M. O de., LOIOLA, P. L., MOREIRA, G. R., SEGUNDINHO, P. G. de A. Análise termomecânica da madeira de *Corymbia citriodora* submetida a gradientes térmicos. **Competência**: Floresta e Ambiente, v. 21, n. 3, p. 358-368, 2014.

PESTANA, C. R. *et al.*. Risco ambiental da aplicação de éteres de difenilaspolibromadas como retardantes de chama. **Revista Brasileira de Toxicologia**, v. 21, n. 2, p. 41-48, 2008.

PIERONI, M. C. LEONEL, J. e FILLMANN, G. Retardantes de Chama Bromados: Uma Revisão. **Competência**: revista Química Nova – SP, São Paulo. v. 40, n. 3, p. 317-326, 2017.

PINTO, E. M., CALIL, C.. A taxa de carbonização e a resistência mecânica da madeira exposta ao fogo. In: Revista TechBahia, Salvador. 2009.

PINTO, E.M. **Proteção contra incêndio para habitações em madeira**. 2011. 157 f. Dissertação (Mestrado em Arquitetura na Área de Tecnologia do Ambiente Construído) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos/SP. 2011.

POLLI, H. Q. *et al.*. Qualidade da madeira em clone de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden submetido a desrama artificial. *Revista Árvore*, v.30, n. 4, p.557-566, 2006.

PONCSÁK, S.; KOCAEFE, D.; BOUAZARA, M.; PICHETTE, A. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*). **Competências**: Wood Science and Technology, v.40, p.647– 663, 2006.

PORTANTIOLO, Claudia S. **Ficha técnica – boráx cristal**. Quimidrol, comércio, indústria e importação. Ver. 00. Disponível em: <<https://www.quimidrol.com.br/>> acessado em: 14 jan. 2020.

PUBRASIL Painel frigorífico com retardantes de chama. Poliuretano – Tecnologia & Aplicações - São Paulo, 2007. Vol. 25.

QUIRINO, W. F.; Vale, A. T. do; ANDRADE, A. P. A. de; ABREU, V. L. S.; AZEVEDO, A. C. dos S. Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos. Competências: Revista da Madeira. Curitiba/PR, nº 89, Ano 2005, p 100-106.

RAMOS, Marta Susana Andrade. **Estudo de retardantes de chama, isentos de halogéneos, em espumas de Poliuretano monocomponente**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa – Portugal. 2015.

RIBEIRO, G. A.; LIMA, G. S.; OLIVEIRA, A. L. S.; CAMARGOS, V. L.; MAGALHAES, M. U. . Eficiência de um retardante de longa duração na redução da propagação do fogo. **Revista Árvore**, v. 30, p. 1025-1031, 2006.

RIVERA, Jairo Restrepo; SCHUCH, Dalva Sofia. **Manual de AgriCULTURA ORGÂNICA** - Curso teórico-prático do ABC da AgriCultura Orgânica: Remineralização e Recuperação da Saúde dos Solos; Microbiologia dos Solos e Técnica da Cromatografia de Pfeiffer. Atalanta/SC, 2014. 82p.

ROCHA, Monique Amaro de Freitas. **Determinação experimental de propriedades de combustão de madeiras maciças brasileiras**. 2014. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

RODRIGUES, M. A.; PEREIRA, J. A.; ARROBAS, M.; ANDRADE, P. B.; BENTO, A. Resposta da couve Tronchuda (*Brassicaoleracea var. costata*) à aplicação de azoto e boro e de um fertilizante orgânico autorizado em Agricultura Biológica. **Competências**: Revista de Ciências Agrárias. Lisboa, Portugal. v.32, n.1. p. 01-08, 2009.

ROWEL, R. M., LEVAN-GREEN, S. L. **Thermal properties. Handbook of Wood chemistry and wood composites**. New Yourk, NY. 121-138, 2005.

SÁ, A. A. DE.; ERNANI, P. R.; NAVA, G.; AMARANTE, C. V. T. DO; PEREIRA, A. J. Influência de formas de aplicação de boro na qualidade e no rendimento de maçãs (*Malusdomestica*). **Competência**: Revista Brasileira de Fruticultura – SP, Jaboticabal. v.36, n. 2, p. 01-08, 2014.

SANTOS, R. C. dos. CARNEIRO, A. de C. O., TRUGILHO, P. F., MENDES, L. M., CARVALHO, A. M. M. L. Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. **Competências**: Revista Cerne, Lavras, MG, v. 18, n. 1, p. 143-151. 2012.

SILVA, José de Castro. **Caracterização da madeira de *E. grandis* de diferentes idades, visando a sua utilização na indústria moveleira.** 2002. 160p. Tese (Doutorado no Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Paraná. Curitiba/PR, 2002.

SILVA, Marcio Rogério da. **Determinação da permeabilidade em madeiras brasileiras de florestas plantadas.** 2007. 137 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo. São Carlos/ SP. 2007.

SILVA, Felipe Thalles Moreira. **VALORIZAÇÃO DA MADEIRA *Eucalyptus*sp. VIA PIRÓLISE: CARACTERIZAÇÃO E RENDIMENTOS DOS PRODUTOS.** 2019. 152 pág. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia/MG. 2019.

SOARES, Vássia Carvalho. **Comportamento Térmico, Químico e Físico da Madeira e do Carvão de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em Diferentes Idades.** 2011. 109 pág. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras – Lavras/MG. 2011.

STURION, J. A. PEREIRA, J. C. D., ALBINO, J. C. *et al.*. “Variação da densidade básica da madeira de doze espécies de *Eucalyptus* plantadas em Uberlândia, Minas Gerais”, In **Boletim de pesquisa florestal**, Colombo/ PR. pp. 28-38, Junho 1987.

TONDI, G., Wieland, S., Wimmer T., Thevenon, M.F., Pizzi, A., Petutschnigg, A. **Tannin-boron preservatives for wood buildings: mechanical and fire properties.** Originals Originalarbeiten - Eur. J. Wood Prod. DOI 10.1007/s00107-012-0603-1. 2012.

TREVISAN, H.; TIEPPO, F. M. M. CARVALHO, A. G. DE; E LELIS, R. C. C. Avaliação de propriedades físicas e mecânicas da madeira de cinco espécies florestais em função da deterioração em dois ambientes. **Revista Árvore.** Viçosa-MG, v.31, n.1, p.93-101, 2006.

TRUGILHO, P. F., LIMA, J. T., MENDES, L. M. “Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*”, *Revista Cerne*, v. 2, n. 1, pag. 94-11, 1996.

YILGOR, N.; DOGU, D.; MOORE, R.; TERZI, E.; KARTAL, S. N. Evaluation of fungal deterioration in *Liquidambar orientalis* Mill. heartwood by FT-IR and light microscopy. **BIORESOURCES**, v.8, n.2, p.2805-2826, 2013.

ZHANG, X.; WANG, F.; KEER, L. M. Influence of surface modification on the microstructure and thermo-mechanical properties of bamboo fibers. *MATERIALS*, v.8, p.6597-6608, 2015.

ZEGARRA, Boris Eduardo Villa. **Caracterização da estrutura anatômica e da densidade do lenho de árvores de *Pinus taeda* e efeito nas propriedades tecnológicas dos painéis OSB**. 2011. 122 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", São Paulo, 2011.

ZHANG, S.; HORROCKS, A. R. A review of flame retardant polypropylene fibres. **Progress In Polymer Science**, v. 28, n. 11, p.1517-1538, 2003.

ZENID, Geraldo José *et al.*. **Madeira: uso sustentável na construção civil**. São Paulo: IPT, 2009. 103 p.

ZENID, G. J. **Madeira, Uso Sustentável Na Construção Civil**. Instituto de Pesquisas Tecnológicas: SVMA, 2ª ed. São Paulo, 2009b.

## 8. APÊNDICES

Dados levantados ao longo do trabalho e após combustão a longo tempo, Os quais relacionam às espécies madeireiras e tratamentos do presente estudo. Tais dados foram utilizados para análises estatísticas do referido trabalho.

<b>cprova</b>	<b>espécie</b>	<b>tratamento</b>	<b>repetições</b>	<b>ME (12%)</b>	<b>M. Inicial</b>	<b>M. Final</b>	<b>Perda de massa (g)</b>	<b>Massa residual (%)</b>	<b>Tempo queima total (min)</b>
10.1.1	1	1	1	0,797	7,160	1,020	6,140	14,246	13,000
10.1.2	1	1	2	0,811	7,269	1,120	6,149	15,408	17,000
10.1.3	1	1	3	0,831	7,521	1,480	6,041	19,680	28,000
10.1.11	1	2	1	1,017	6,950	1,340	5,610	19,281	12,500
10.1.12	1	2	2	0,965	7,400	1,280	6,120	17,297	11,000
10.1.13	1	2	3	0,950	7,270	1,370	5,900	18,845	16,000
10.1.21	1	3	1	0,908	7,370	1,250	6,120	16,961	13,500
10.1.22	1	3	2	0,946	7,370	1,310	6,060	17,775	18,000
10.1.23	1	3	3	0,875	7,820	1,590	6,230	20,332	17,500
6.1.28	1	4	1	0,924	7,450	1,120	6,330	15,034	20,000
6.1.29	1	4	2	0,950	8,140	1,550	6,590	19,042	19,000
6.1.30	1	4	3	0,960	7,250	1,450	5,800	20,000	10,500
6.1.31	1	5	1	0,908	7,780	1,380	6,400	17,738	6,500
6.1.32	1	5	2	0,882	7,570	1,230	6,340	16,248	5,500
6.1.33	1	5	3	0,877	7,460	1,230	6,230	16,488	6,500
5.1.1	2	1	1	0,972	8,110	1,870	6,240	23,058	17,000
5.1.2	2	1	2	0,947	8,100	2,310	5,790	28,519	16,000
5.1.3	2	1	3	0,979	8,800	2,700	6,100	30,682	16,000
5.1.11	2	2	1	1,037	7,050	1,410	5,640	20,000	9,500
5.1.12	2	2	2	1,030	7,020	1,440	5,580	20,513	9,500
5.1.13	2	2	3	0,945	6,650	1,320	5,330	19,850	8,500
5.1.21	2	3	1	0,850	6,820	1,360	5,460	19,941	10,000
5.1.22	2	3	2	0,917	7,060	1,500	5,560	21,246	14,000
5.1.23	2	3	3	0,866	7,490	1,730	5,760	23,097	15,500
1.2.21	2	4	1	1,031	8,660	2,800	5,860	32,333	17,500
1.2.22	2	4	2	0,943	8,860	3,280	5,580	37,020	18,000
1.2.23	2	4	3	0,907	8,700	2,890	5,810	33,218	17,000
1.2.31	2	5	1	0,797	7,550	1,190	6,360	15,762	7,000
1.2.32	2	5	2	0,802	7,520	1,090	6,430	14,495	7,000
1.2.33	2	5	3	0,796	7,380	1,020	6,360	13,821	6,500
17.2.1	3	1	1	0,927	6,850	1,130	5,720	16,496	10,500
17.2.2	3	1	2	0,870	6,280	0,970	5,310	15,446	10,500
17.2.3	3	1	3	0,913	6,860	1,140	5,720	16,618	11,000
17.2.11	3	2	1	0,875	6,250	1,050	5,200	16,800	11,000
17.2.12	3	2	2	0,897	6,990	1,380	5,610	19,742	14,500
17.2.13	3	2	3	0,909	6,590	1,140	5,450	17,299	15,000
17.2.21	3	3	1	0,762	6,510	1,230	5,280	18,894	11,000

17.2.22	3	3	2	0,820	6,540	1,220	5,320	18,654	12,000
17.2.23	3	3	3	0,839	7,050	1,310	5,740	18,582	14,000
19.2.28	3	4	1	1,078	9,400	3,520	5,880	37,447	15,000
19.2.29	3	4	2	1,099	7,600	1,670	5,930	21,974	10,000
19.2.30	3	4	3	1,114	7,460	2,160	5,300	28,954	16,000
19.2.31	3	5	1	0,871	7,350	1,270	6,080	17,279	5,500
19.2.32	3	5	2	0,854	7,210	1,230	5,980	17,060	6,000
19.2.33	3	5	3	0,882	7,400	1,120	6,280	15,135	5,500
14.1.1	4	1	1	0,829	5,250	1,030	4,220	19,619	13,000
14.1.2	4	1	2	0,854	5,280	1,000	4,280	18,939	11,000
14.1.4	4	1	3	0,933	5,250	1,120	4,130	21,333	19,500
14.1.12	4	2	1	0,856	5,330	0,990	4,340	18,574	13,000
14.1.13	4	2	2	0,853	5,710	1,240	4,470	21,716	17,500
14.1.14	4	2	3	0,921	5,410	1,080	4,330	19,963	20,000
14.1.22	4	3	1	0,649	5,460	1,090	4,370	19,963	20,000
14.1.23	4	3	2	0,661	5,500	1,100	4,400	20,000	27,000
14.1.24	4	3	3	0,671	5,490	1,100	4,390	20,036	25,500
14.1.77	4	4	1	0,730	4,790	2,090	2,700	43,633	17,000
14.1.78	4	4	2	0,747	5,420	1,800	3,620	33,210	12,500
14.1.79	4	4	3	0,761	5,410	3,460	1,950	63,956	12,000
14.1.71	4	5	1	0,550	4,730	0,740	3,990	15,645	4,500
14.1.72	4	5	2	0,552	4,420	0,710	3,710	16,063	4,000
14.1.73	4	5	3	0,559	4,560	0,680	3,880	14,912	4,500
20.1.2	5	1	1	0,000	8,250	1,950	6,300	23,636	33,000
20.1.4	5	1	2	0,000	7,900	1,910	5,990	24,177	27,500
20.1.5	5	1	3	0,000	9,520	2,380	7,140	25,000	31,000
20.1.13	5	2	1	0,000	7,860	1,850	6,010	23,537	22,500
20.1.14	5	2	2	0,000	11,840	2,860	8,980	24,155	29,000
20.1.16	5	2	3	0,000	9,720	3,250	6,470	33,436	26,000
20.1.23	5	3	1	0,000	9,860	2,910	6,950	29,513	35,500
20.1.24	5	3	2	0,000	9,400	2,800	6,600	29,787	28,500
20.1.25	5	3	3	0,000	8,680	3,14	5,540	36,175	27,500
20.1.44	5	4	1	0,000	8,230	3,890	4,340	47,266	24,000
20.1.45	5	4	2	0,000	8,360	3,78	4,580	45,215	27,000
20.1.46	5	4	3	0,000	7,690	2,57	5,120	33,420	25,000
20.1.34	5	5	1	0,000	8,970	1,590	7,380	17,726	11,500
20.1.35	5	5	2	0,000	7,380	1,460	5,920	19,783	8,500
20.1.35	5	5	3	0,000	7,420	1,360	6,060	18,329	6,500

Resultados de ensaios de Dureza Janka nas espécies madeireiras estudadas e tratadas, os quais foram utilizados para obtenção das análises estatísticas do presente trabalho.

<b>E. madeireira</b>	<b>Situação</b>	<b>tratamento</b>	<b>CP</b>	<b>Kgf</b>	<b>Kgf/cm<sup>2</sup></b>	<b>Mpa</b>
<b>E. dunnii</b>	<b>Não queimadas</b>	7,50%	1	449,84	482,09	47,28
			2	492,08	527,36	51,72
			3	408,66	437,96	42,95
		9,50%	4	373,81	400,61	39,29
			5	412,88	442,48	43,39
			6	449,84	482,09	47,28
		11,50%	7	561,77	602,05	59,04
			8	436,11	467,38	45,83
			9	424,5	454,94	44,61
		comercial	10	487,86	522,84	51,27
			11	404,43	433,43	42,50
			12	425,55	456,06	44,72
		testemunha	13	456,18	488,89	47,94
			14	397,04	425,51	41,73
			15	398,1	426,64	41,84
<b>C. maculata</b>	<b>Não queimadas</b>	7,50%	16	681,1	729,93	71,58
			17	701,16	751,43	73,69
			18	639,91	685,79	67,25
		9,50%	19	594,51	637,13	62,48
			20	609,29	652,97	64,03
			21	614,57	658,63	64,59
		11,50%	22	648,36	694,85	68,14
			23	553,33	593,00	58,15
			24	551,21	590,73	57,93
		comercial	25	639,91	685,79	67,25
			26	629,36	674,48	66,14
			27	607,18	650,71	63,81
		testemunha	28	605,07	648,45	63,59
			29	741,29	794,44	77,91
			30	682,15	731,06	71,69
<b>E. grandis</b>	<b>Não queimadas</b>	7,50%	31	289,33	310,07	30,41
			32	228,09	244,44	23,97
			33	304,12	325,92	31,96
		9,50%	34	223,86	239,91	23,53
			35	152,06	162,96	15,98
			36	164,73	176,54	17,31
		11,50%	37	239,7	256,89	25,19
			38	327,35	350,82	34,40
		comercial	39	228,09	244,44	23,97
			40	272,44	291,97	28,63
		41	220,7	236,52	23,20	

			42	313,62	336,11	32,96
		testemunha	43	260,82	279,52	27,41
			44	255,54	273,86	26,86
			45	289,33	310,07	30,41
<b>E. saligna</b>	<b>Não queimadas</b>	7,50%	46	683,21	732,19	71,80
			47	749,74	803,49	78,80
			48	643,08	689,19	67,59
		9,50%	49	887,01	950,61	93,22
			50	727,56	779,72	76,46
			51	785,64	841,97	82,57
		11,50%	52	805,7	863,47	84,68
			53	881,73	944,95	92,67
			54	820,48	879,31	86,23
		comercial	55	654,7	701,64	68,81
			56	665,26	712,96	69,92
			57	599,79	642,79	63,04
		testemunha	58	658,92	706,16	69,25
			59	682,15	731,06	71,69
			60	757,13	811,41	79,57
<b>P. elliotii</b>	<b>Não queimadas</b>	7,50%	61	152,06	162,96	15,98
			62	292,5	313,47	30,74
			63	463,57	496,81	48,72
		9,50%	64	424,5	454,94	44,61
			65	174,23	186,72	18,31
			66	443,51	475,31	46,61
		11,50%	67	117,21	125,61	12,32
			68	140,44	150,51	14,76
			69	500,53	536,42	52,60
		comercial	70	311,51	333,84	32,74
			71	258,71	277,26	27,19
			72	296,73	318,00	31,19
		testemunha	73	225,98	242,18	23,75
			74	269,27	288,58	28,30
			75	267,16	286,31	28,08

<b>E. madeira</b>	<b>Situação</b>	<b>tratamento</b>	<b>CP</b>	<b>Kgf</b>	<b>Kgf/cm<sup>2</sup></b>	<b>Mpa</b>
<b>E. dunnii</b>	<b>Queimadas</b>	7,50%	76	375,92	402,87	39,51
			77	373,81	400,61	39,29
			78	347,41	372,32	36,51
		9,50%	79	331,57	355,34	34,85
			80	312,57	334,98	32,85
			81	272,44	291,97	28,63
		11,50%	82	371,7	398,35	39,06
			83	369,59	396,09	38,84
			84	437,17	468,51	45,95
		comercial	85	517,42	554,52	54,38
			86	302,01	323,66	31,74
			87	353,75	379,11	37,18
testemunha	88	315,73	338,37	33,18		
	89	235,48	252,36	24,75		
	90	321,01	344,03	33,74		
<b>C. maculata</b>	<b>Queimadas</b>	7,50%	91	656,81	703,90	69,03
			92	535,37	573,75	56,27
			93	548,05	587,34	57,60
		9,50%	94	534,32	572,63	56,16
			95	619,85	664,29	65,14
			96	542,77	581,68	57,04
		11,50%	97	594,51	637,13	62,48
			98	537,49	576,03	56,49
			99	621,96	666,55	65,37
		comercial	100	538,54	577,15	56,60
			101	668,43	716,35	70,25
			102	620,91	665,43	65,26
testemunha	103	441,39	473,04	46,39		
	104	402,32	431,16	42,28		
	105	166,84	178,80	17,53		
<b>E. grandis</b>	<b>Queimadas</b>	7,50%	106	135,16	144,85	14,20
			107	124,6	133,53	13,10
			108	190,07	203,70	19,98
		9,50%	109	138,33	148,25	14,54
			110	144,67	155,04	15,20
			111	130,94	140,33	13,76
		11,50%	112	156,28	167,48	16,42
			113	196,41	210,49	20,64
			114	201,69	216,15	21,20
		comercial	115	220,7	236,52	23,20
			116	199,58	213,89	20,98
			117	159,45	170,88	16,76
testemunha	118	36,96	39,61	3,88		
	119	86,59	92,80	9,10		
	120	117,21	125,61	12,32		

<b>E. saligna</b>	<b>Queimadas</b>	7,50%	121	713,83	765,01	75,02
			122	692,71	742,37	72,80
			123	774,02	829,51	81,35
		9,50%	124	833,16	892,89	87,56
			125	717	768,41	75,35
			126	737,06	789,90	77,46
		11,50%	127	783,53	839,71	82,35
			128	694,82	744,64	73,02
			129	789,86	846,49	83,01
		comercial	130	725,45	777,46	76,24
			131	775,08	830,65	81,46
			132	784,58	840,83	82,46
		testemunha	133	634,63	680,13	66,70
			134	557,55	597,52	58,60
			135	650,47	697,11	68,36
<b>P. elliottii</b>	<b>Queimadas</b>	7,50%	136	363,25	389,29	38,18
			137	199,58	213,89	20,98
			138	238,65	255,76	25,08
		9,50%	139	267,16	286,31	28,08
			140	292,5	313,47	30,74
			141	427,67	458,33	44,95
		11,50%	142	344,24	368,92	36,18
			143	276,66	296,50	29,08
			144	512,14	548,86	53,82
		comercial	145	331,57	355,34	34,85
			146	58,08	62,24	6,10
			147	268,22	287,45	28,19
		testemunha	148	138,33	148,25	14,54
			149	271,38	290,84	28,52
			150	280,89	301,03	29,52