

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação

**CARACTERÍSTICAS TECNOLÓGICAS DAS MADEIRAS DE *Corymbia citriodora*
e *Eucalyptus grandis* SUBMETIDAS AO PROCESSO DE ENCHARCAMENTO**

Tainise Vergara Lourençon

Pelotas, 2014

Tainise Vergara Lourençon

**CARACTERÍSTICAS TECNOLÓGICAS DAS MADEIRAS DE *Corymbia citriodora*
e *Eucalyptus grandis* SUBMETIDAS AO PROCESSO DE ENCHARCAMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Margarete R. F. Gonçalves

Pelotas, 2014

Banca examinadora:

Profa. Dra. Margarete Regina Freitas Gonçalves (Orientadora)

Doutora em Engenharia pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Darci Alberto Gatto

Doutor em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Claudio Martin Pereira de Pereira

Doutor em Química pela Universidade Federal de Santa Maria

Aos meus pais, Telmo e Lúcia.

Ao meu irmão, Rangel.

Ao meu amor, Bruno.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me proporcionado a vida;

Aos meus pais, Telmo e Lúcia Lourençon, obrigada pelo incentivo e amor incondicional: "Se enxerguei mais longe, é porque estive em ombros de gigantes";

Ao meu irmão, Rangel Lourençon, pela amizade, cumplicidade e amor;

Ao meu colega e namorado, Bruno Mattos, pelos inúmeros conselhos, por 'discutir' hipóteses e conclusões do trabalho comigo, pelo apoio, atenção e paciência nas horas difíceis;

À Universidade Federal de Pelotas, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela oportunidade de realização do mestrado e ao curso de Engenharia Industrial Madeireira pelo apoio neste trabalho.

À Universidad del País Vasco, em especial ao prof. Dr. Jalel Labidi, ao Dr. Luis Serrano e aos doutorandos do laboratório de Ingeniería Química desta universidade, pela cooperação no desenvolvimento deste trabalho;

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

A minha orientadora, profa. Dra. Margarete R. F. Gonçalves, por acreditar em mim, pelos conselhos, orientação e amizade;

Ao professor Darci Gatto, pelo apoio e incentivo neste trabalho desde o princípio;

A Aline Krolow, pelo incansável auxílio durante toda realização do trabalho, em que agiu com muita responsabilidade e competência, mas principalmente pela amizade que ganhei.

À Engenheira Industrial Madeireira Patrícia Bilhalva, a quem agradeço de coração pela ajuda fundamental nas análises biológicas, nas sugestões e atenção sempre que solicitada;

A todos os professores e colegas do PPGCEM, que contribuíram na minha formação como mestre;

As pessoas que não foram aqui mencionadas, mas que de alguma forma contribuíram para realização deste estudo.

Muito obrigada!

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

Albert Einstein

Resumo

LOURENÇON, Tainise Vergara. **Características tecnológicas das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus grandis* submetidas ao processo de encharcamento.** 2014. 105f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do encharcamento prolongado nas propriedades químicas, físicas, mecânicas e biológicas da madeira de reflorestamento das espécies *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden e *Corymbia citriodora* Hill & Johnson. Para tanto, três árvores de cada espécie foram obtidas em plantios homogêneos de 50 anos de idade, originárias do Centro Agropecuário da Palma, pertencente a Universidade Federal de Pelotas. A obtenção das amostras ocorreu a partir da divisão das árvores em três partes, cada uma com 1000 mm de altura, que foram denominadas de topo, intermediária e base. Cada parte foi subdividida em quatro amostras com 250 mm de altura e denominadas toretes. Destes, um torete foi utilizado como controle e, para a sua estabilização a 12% de umidade, este foi colocado em uma câmara climatizada a temperatura de 20°C e umidade relativa do ar de 65%. Os demais toretes, foram submersos em água e retirados em diferentes tempos: 4, 8 e 12 meses. Após cada coleta, os toretes encharcados, foram encaminhados a mesmas condições de climatização. Para a caracterização da madeira foram realizados ensaios mecânicos de flexão estática, determinação de massa específica aparente (ME) a 12%, ângulo de contato, quantificações de extrativos, lignina, solubilidade em água e hidróxido de sódio, açúcares e análise qualitativa dos extrativos por pirolisador acoplado a cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG/EM) e espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (ATR-IR), bem como ensaio acelerado com fungos apodrecedores. Os principais resultados mostram que a resistência mecânica da madeira das duas espécies, só não é diminuída se o tratamento for de, no mínimo, 12 meses e que o tratamento testado, apesar de causar pequena degradação da hemicelulose, densifica a madeira, homogeneíza a ME e aumenta a resistência biológica para as espécies *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus grandis*.

Palavras-chave: madeira encharcada; resistência a agentes xilófagos; tratamento natural

ABSTRACT

LOURENÇON, Tainise Vergara. **Technological characteristics of *Corymbia citriodora* and *Eucalyptus grandis* woods subjected to waterlogging process.** 2014. 105f. Dissertation (Master Degree em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014

This study aims to evaluate the influence of prolonged soaking on chemical, physical, mechanical and biological properties of *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden and *Corymbia citriodora* Hill & Johnson species of reforestation wood. Three trees of each species were obtained in homogeneous stands 50 years of age, from Centro Agropecuário da Palma, belonging to the Federal University of Pelotas. Obtaining samples occurred by dividing the trees into three parts, each 1000 mm height, which were named top, intermediate and base. Each part was subdivided into four samples with 250 mm height and denominated small logs. Of these, one was used as control sample and placed in a climatic room of 20°C and relative humidity of 65% to stabilize the wood at 12% of moisture content. The other small logs were immersed in water and taken out at different times: 4, 8 and 12 months. After each harvest, the others small logs were sent to the same climate conditions. The wood was characterized with static bending mechanical test, determination of specific gravity (EG) at 12%, contact angle and measurements of extractives, lignin, solubility in water and sodium hydroxide, sugars and qualitative analysis of the extractives were performed by pyrolyzer coupled to gas chromatography and mass spectrometry (Py-GC/ME) and spectroscopy attenuated total reflectance infrared (ATR -IR), as well as accelerated test with decay fungi. Results show that the wood mechanical resistance of the two species not decreased, if the treatment is for at least 12 months, and tested treatment, although cause little degradation of hemicellulose, densified wood, homogenized EG and increases biological resistance for the species *Corymbia citriodora* and *Eucalyptus grandis*.

Key words: soaked wood; wood decay resistance; natural treatment

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Planos anatômicos da madeira.....	18
Figura 2- Aspectos macroscópicos da madeira na seção transversal do tronco de uma árvore.	19
Figura 3 - Representação esquemática de madeira (A) conífera e (B) folhosa; Micrografia da seção transversal do tronco de madeira (C) conífera e (D) folhosa...	21
Figura 4 - Representação esquemática de uma célula vegetal: lamela média (LM); parede primária (P); parede secundária externa (S1); parede secundária média (S2); parede secundária interna (S3); lúmen (L).	22
Figura 5 - Arquitetura da parede celular.....	24
Figura 6 - Estrutura de celobiose.	25
Figura 7- Representação esquemática das associações químicas que ocorrem na parede celular vegetal: cadeia de celulose, com a indicação do comprimento da sua unidade estrutural básica, celobiose (1); interações entre as cadeias lineares adjacentes para a formação da fibrila elementar (2); associação entre quatro fibrilas elementares adjacentes (3), hemicelulose e lignina para a formação da microfibrila celulósica (4).	26
Figura 8 - Estrutura química dos precursores das unidades de lignina (a) álcool trans-cumarílico, (b) álcool trans-coniferílico e (c) álcool trans-sinapílico.	29
Figura 9 - Unidade estrutural da lignina de uma angiosperma.	30
Figura 10 - Numeração de átomos de carbono da unidade estrutura básica da lignina: p-hidroxifenil (R1=OH e R2, R3= H); guaiacil (R1=OH e R2= H, R3= OCH3); e siringil (R1=OH e R2, R3= OCH3).....	31
Figura 11 - Classificação dos extrativos da madeira.	33
Figura 12 - Floresta inundada em Brokopondo-Suriname.....	38
Figura 13 - Fluxograma com as etapas de desenvolvimento do trabalho.	39
Figura 14 - Espécies de madeira utilizadas (a) <i>Eucalyptus grandis</i> ; (b) <i>Corymbia citriodora</i>	40
Figura 15 - Esquema representativo da metodologia de extração das amostras de madeira de cada uma das árvores utilizadas.	41
Figura 16 - Obtenção de corpos de prova a partir dos toretes. (a) Prancha central retirada do torete; (b) cp's no sentido medula-casca; (c) Câmara de climatização dos cp's.....	42

Figura 17 - Caixas d'água utilizadas no processo de encharcamento das madeiras testadas.....	43
Figura 18 - Ensaio de flexão estática a três pontos, conforme norma americana ASTM D 143-94 (ASTM, 2000). Simulação da aplicação da carga e dos esforços simultâneos que ocorrem.	46
Figura 19 - Máquina Universal de Ensaio Mecânicos – EMIC/ Modelo DL30000 utilizada para ensaio de flexão estática a três pontos e efeito da carga aplicada em um cp.	46
Figura 20- Goniômetro (Dataphysics, modelo OCA) utilizado nos ensaios de molhabilidade.	48
Figura 21 - (a) Ilustração de preparo do material para ensaio acelerado <i>in vitro</i> com fungos apodrecedores (b) Câmara de controle microbiológico.	49
Figura 22 - Bateria de extrações com aparelho do tipo Soxhlet.	50
Figura 23 - Pyroprobe 5150 CDS analítico e CG (7890A) –EM (5975C MSD inerte com detector de eixo triplo) Agilent.	54
Figura 24 - Primeiro filtrado de lignina insolúvel em ácido (a) Filtragem das amostras para análise dos açúcares no HPLC (b).....	55
Figura 25 - Valores médios e teste de médias LSD de Fisher, em nível de 5% de probabilidade de erro, para MOE e MOR em função do tempo, obtido em todos os tratamentos, sem levar em consideração o fator posição. Em que: letras maiúsculas distintas representam a diferença estatística para MOE (colunas) e letras minúsculas distintas representam a diferença estatística para MOR (linhas).	59
Figura 26 - Massa específica aparente (ME) das amostras controle e encharcadas observada na madeira da espécie <i>Corymbia citriodora</i> , no sentido medula-casca e base-topo, observada nos diferentes tratamentos.	60
Figura 27 - Massa específica aparente (ME) das amostras controle e encharcadas observada na madeira da espécie <i>Eucalyptus grandis</i> , no sentido medula-casca e base-topo, nos diferentes tratamentos.	61
Figura 28 - Comportamento típico da gota na superfície da madeira de cerne e alburno em função do tratamento realizado.	62
Figura 29 - Análise da molhabilidade da madeira da espécie <i>Corymbia citriodora</i> , a partir da determinação do ângulo de contato e volume da gota em função do tempo de submersão em água.....	63

Figura 30 - Análise da molhabilidade da madeira da espécie <i>Eucalyptus grandis</i> , a partir da determinação do ângulo de contato e volume da gota em função do tempo de submersão em água.....	64
Figura 31 - Teores de extrativos solúveis em etanol/tolueno do cerne e alburno para as espécies <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus grandis</i> , em função do tempo de submersão em água.....	66
Figura 32 - Teor de lignina insolúvel em ácido do cerne e alburno das espécies de madeira <i>Corymbia citriodora</i> (a) e <i>Eucalyptus grandis</i> (b), em função do tempo de submersão em água.....	67
Figura 33 - Solubilidade em hidróxido de sódio a 1% para cerne e alburno das espécies de madeira <i>Corymbia citriodora</i> (a) e <i>Eucalyptus grandis</i> (b), em função do tempo de submersão da madeira em água.....	68
Figura 34 - Solubilidade em água quente do cerne e alburno das espécies de madeira <i>Corymbia citriodora</i> (a) e <i>Eucalyptus grandis</i> (b), em função do tempo de submersão da madeira em água.	70
Figura 35 - Açúcares monoméricos no cerne e alburno das madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus grandis</i>	71
Figura 36 - Cromatogramas dos componentes dos extrativos da madeira da espécie <i>Corymbia citriodora</i> no cerne e alburno para as amostras controle (T0) e tratamento de 12 meses (T12).	73
Figura 37- Cromatogramas dos componentes dos extrativos da madeira de <i>Eucalyptus grandis</i> no cerne e alburno para as amostras controle (T0) e tratamento de 12 meses (T12).....	76
Figura 38 - ATR-IR dos extrativos solúveis em etanol/tolueno para os tratamentos extremos, nos dois lenhos e para as duas espécies.	80
Figura 39 - Perda de massa das madeiras das espécies <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus grandis</i> , avaliados nos diferentes lenhos, atacadas pelos fungos <i>Trametes versicolor</i> (Tv) e <i>Gloeophyllum trabeum</i> (Gt).....	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de substâncias do CCA com valores limites permitidos para solos e para águas subterrâneas (CONAMA, 2009).....	36
Tabela 2 - Principais características da água potável utilizada no processo de encharcamento.....	43
Tabela 3 - ANOVA fatorial para MOE e MOR das espécies <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus grandis</i>	56
Tabela 4 - Valores médios para MOE e MOR do desvio padrão e teste de médias LSD de Fisher nos fatores que apresentaram diferença estatística significativa	57
Tabela 5 - Compostos químicos presentes nos extrativos do cerne da madeira de <i>C. citriodora</i> , retirados com etanol/tolueno e identificados por meio de Pi-CG/EM.....	74
Tabela 6 - Compostos químicos presentes nos extrativos do alburno da madeira de <i>C. citriodora</i> , retirados com etanol/tolueno e identificados por meio de Pi-CG/EM.....	75
Tabela 7 - Compostos químicos presentes nos extrativos do cerne da madeira de <i>E. grandis</i> , retirados com etanol/tolueno e identificados por meio de Pi-CG/EM.....	78
Tabela 8 - Compostos químicos presentes nos extrativos do alburno da madeira de <i>E. grandis</i> , retirados com etanol/tolueno e identificados por meio de Pi-CG/EM.....	79
Tabela 9 - Estatística descritiva dos valores médios e desvio padrão do Módulo de Elasticidade (MOE) e Tensão Máxima (MOR) de carga para a espécie <i>C. citriodora</i>	97
Tabela 10 - Estatística descritiva dos valores médios e desvio padrão do Módulo de Elasticidade (MOE) e Tensão Máxima (MOR) de carga para a espécie <i>E. grandis</i> ..	98

SUMÁRIO

1 Introdução.....	14
2 Objetivos	16
2.1 Objetivo Geral.....	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3 Revisão Bibliográfica	18
3.1 Constituintes anatômicos da madeira.....	18
3.2 Constituintes químicos da madeira.....	23
3.3 Biodegradabilidade e Preservação da Madeira	33
4 Material e Métodos	39
4.1 Obtenção da matéria prima	40
4.2 Obtenção das amostras e confecção dos corpos de prova (cp's)	41
4.3 Ensaio de caracterização.....	44
4.3.1 TEOR DE UMIDADE (TU).....	44
4.3.2 MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE) E TENSÃO MÁXIMA (MOR).....	45
4.3.3 MASSA ESPECÍFICA APARENTE (ME) A 12%	47
4.3.4 MOLHABILIDADE	48
4.3.5 RESISTÊNCIA A AÇÃO DE AGENTES XILÓFAGOS	49
4.3.6 ANÁLISE QUÍMICA	50
4.3.6.1 Teor de extrativos	50
4.3.6.2 Solubilidade em hidróxido de sódio (NaOH) a 1%	51
4.3.6.3 Solubilidade em água quente.....	52
4.3.6.4 Teor de Lignina	52
4.3.6.5 Pirólise-Gases/Massas	53
4.3.6.6 Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC)	54
4.3.6.7 Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (ATR-IR)	55
5 Resultados e Discussão	56
6 Conclusões	84
7 Sugestões para trabalhos futuros	85
8 Referências	86
Apêndice A.....	96
Anexo A.....	99

1 Introdução

A madeira é um material amplamente utilizado em indústrias de móveis, painéis, celulose e papel, construção civil, dentre outros. Sua vasta utilização deve-se ao fato de ser um recurso natural, renovável, de baixo custo, alto índice de mérito, fácil processamento, disponibilidade de matéria prima em períodos curtos, além de sua abundância e diversidade.

A madeira é formada por celulose, em proporção majoritária, somada às hemiceluloses e a lignina. Elementos de baixo peso molecular como extrativos e cinzas, também fazem parte de sua composição química e atuam como componentes complementares (FENGEL; WEGENER, 2003). Suas diferentes células são responsáveis por funções específicas, principalmente dando sustentação mecânica ou servindo de meios para a condução de nutrientes. Este material é conhecido por sua heterogeneidade e consequente complexidade, que lhe confere mudanças de comportamento entre espécies, entre árvores da mesma espécie e inclusive dentro de uma mesma árvore. Nesse contexto, o conhecimento aprofundado das propriedades físicas, químicas, mecânicas ou biológicas da madeira ainda é pequeno, servindo de impulso para pesquisas referentes ao comportamento dessas propriedades nas diferentes situações em que pode ser encontrada.

Apesar dos extrativos (gorduras, ceras, esteroides, compostos fenólicos e outros) serem considerados componentes complementares, com pequeno percentual na participação dos constituintes da madeira, eles desempenham importante função, principalmente, porque servem como biocidas naturais da madeira. Esse fenômeno tem ocorrência principalmente no cerne, onde se encontra a maior proporção de extrativos. Segundo a norma australiana AS 5604 (2003), a durabilidade da madeira de todas as espécies é baseada na resistência do cerne de árvores adultas e o alburno é considerado não-durável.

Entre os materiais biodegradáveis, a madeira é considerada um material durável, que resiste bem a intempéries sem perder muito das suas propriedades estruturais, porém perde esta característica quando o ataque é microbiano (KOLLMANN; CÔTÉ, 1968). De acordo com Magalhães et al. (2012), quando a madeira é utilizada como tora, tanto para mourões como para a construção de pontes e de estruturas, a presença de alburno é inevitável bem como o tratamento

preservativo. Nestas situações, mesmo para as madeiras consideradas duráveis, como a espécie *Corymbia citriodora*, torna-se necessário o tratamento preservativo.

A resistência da madeira a agentes biodegradadores pode ser incrementada a partir de diversas formas de tratamentos já consolidados como os tratamentos térmicos (HILL, 2006; WILLEMS, 2013) e químicos, nos quais se utilizam borato de cobre cromatado (CCB) ou arseniato de cobre cromatado (CCA) (KIM et al., 2007; CHOI et al., 2012). Os processos, principalmente os químicos, são muito agressivos ao ambiente e impedem o descarte da madeira em aterros ou a sua incineração a céu aberto, devido à liberação de substâncias químicas impróprias (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE, 2004).

Ainda que existam produtos químicos consolidados no mercado, como CCA e CCB, bem como processos com tecnologia avançada para tratar a madeira (como por exemplo, o autoclave), o acesso a estes, muitas vezes, é economicamente inacessível para pequenos agricultores. Nesse contexto, tem-se a prática de encharcamento de madeira em água, utilizada na construção civil no início do século XX (Castelinho Caracol, 2013) e por agricultores, que visa aumentar a resistência da mesma contra a ação de agentes xilófagos, sem a adição de qualquer produto químico. Tal procedimento vem sendo repassado entre gerações e, até o momento, não tem comprovação científica.

Em tempos de busca incessante por processos e produtos ecologicamente corretos, comprovar a eficiência de um tratamento natural para a madeira torna-se, além de um desafio, um grande passo para o setor madeireiro e seus adjacentes. A partir deste estudo espera-se a comprovação científica do processo de encharcamento de madeira maciça para a obtenção de um método de preservação menos nocivo ao ambiente. Cabe ressaltar a carência de estudos similares, o que torna este estudo, além de pioneiro na busca de um tratamento preservativo ecológico, subsídio para futuros estudos acerca de materiais arqueológicos aquáticos, florestas inundadas, estocagem de madeira em água para suprimir rachadura, entre outros.

2 Objetivos

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar a influência do processo de encharcamento prolongado em água, nas propriedades físicas, mecânicas, químicas e biológicas da madeira de duas espécies de reflorestamento, *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden e *Corymbia citriodora* Hill & Johnson.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar mecanicamente as amostras tratadas e não tratadas, a partir da definição do Módulo de Elasticidade (MOE) e Tensão Máxima (MOR);
- Caracterizar fisicamente as amostras tratadas e não tratadas, a partir da determinação da massa específica aparente e da análise da molhabilidade da madeira através do ângulo de contato da água, nos diferentes lenhos da madeira;
- Caracterizar quimicamente as amostras, tratadas e não tratadas, através de quantificações de extrativos, lignina, açúcares, solubilidade em água e hidróxido de sódio a 1%, nos diferentes lenhos da madeira;
- Analisar qualitativamente os extrativos dos tratamentos extremos (amostras controle e 12 meses), através do pirolisador acoplado a cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG/EM) e espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (ATR-IR), nos diferentes lenhos da madeira;
- Analisar os açúcares presentes nas amostras tratadas e não tratadas, por meio de Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC), nos diferentes lenhos da madeira;
- Estudar a difusão de extrativos entre lenhos, nas amostras tratadas, quando a madeira é submetida a encharcamento prolongado, através de Pi-CG/EM e ATR-IR;
- Avaliar a eficiência do encharcamento de madeira maciça por períodos prolongados (4, 8 e 12 meses) na resistência a ataque de agentes xilófagos, através de ensaio acelerado *in vitro* com os fungos apodrecedores de madeira

(*Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*), avaliados no cerne e alburno da madeira.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Constituintes anatômicos da madeira

De acordo com Burger e Richter (1991), a madeira é constituída por células organizadas em diferentes planos e por esse motivo o seu aspecto é alterado de acordo com a face que é visualizada. Os autores adotam como planos convencionais o transversal (perpendicular ao eixo da árvore), o radial (paralelo aos raios) e o tangencial (tangenciando os anéis de crescimento), conforme figura 1.



Figura 1- Planos anatômicos da madeira.

Fonte: BURGER; RICHTER, 1991, p. 39.

Para Wiedenhoeft (2010), a madeira é uma complexa estrutura biológica, composta de produtos químicos e muitos tipos de células que agem em conjunto para atender às necessidades de uma planta viva. Na tentativa de compreender a madeira no contexto da tecnologia de madeira, deve-se lembrar como base que a mesma evoluiu ao longo de milhares de anos para servir como três funções principais nas plantas; condução de água a partir das raízes para as folhas, suporte mecânico do corpo da planta e de armazenamento de produtos bioquímicos. Não há nenhuma propriedade de madeira - física, química, mecânica, biológica ou tecnológica - que não seja fundamentalmente derivada do fato de que a madeira é formada para satisfazer as necessidades da árvore viva. Para realizar todas essas funções, a madeira deve ter células que são projetadas e interligadas de forma suficiente para executar essas funções.

Ao observar-se microscopicamente a madeira verifica-se a presença de células parenquimáticas, as quais armazenam substâncias nutritivas, e, também, as suas disposições. Já na análise macroscópica, numa seção transversal de um tronco típico de madeira (Figura 2), com exceção do câmbio e em muitos casos dos raios, podem ser observadas as seguintes partes: casca, anéis de crescimento, cerne e alburno, raios e medula (SIAU, 1971; BURGER; RICHTER, 1991).

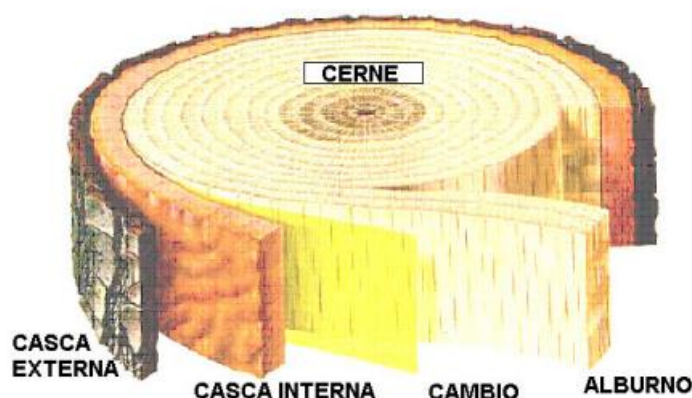


Figura 2- Aspectos macroscópicos da madeira na seção transversal do tronco de uma árvore.

Fonte: KLOCK et al., 2005, p. 7.

A casca exterior proporciona uma proteção mecânica para dentro da casca interna e também ajuda a limitar a perda por evaporação da água. A casca interna é o tecido através do qual os açúcares (alimentos) produzidos pela fotossíntese são translocados das folhas para as raízes ou partes de crescimento da árvore. O alburno é a camada ativa, a madeira "viva", que conduz a água (ou seiva) das raízes para as folhas. Ele não acumula a frequente coloração química que diferencia o cerne não-condutivo, encontrado como um núcleo de madeira escura no centro da maioria das árvores. A medula no centro do tronco é o remanescente do início do crescimento do tronco, antes de madeira ser formada.

O câmbio vascular é uma camada fina de células que existe entre a casca interna e o xilema, que produz, por meio de muitas divisões celulares, madeira (ou xilema secundário) para o interior e casca (ou floema secundário) para o exterior (LARSON, 1994).

De maneira geral, segundo Rowel (2005), as madeiras podem ser classificadas como “moles” (*softwoods*) e “duras” (*hardwoods*). As madeiras moles, ou de coníferas, pertencem ao grupo das gimnospermas, que apresenta como características distintivas a folhagem na forma de agulha e a ausência de frutos (sementes descobertas), como exemplo madeira de *Pinus* spp. As madeiras duras, ou de folhosas, pertencem ao grupo das angiospermas dicotiledôneas, que apresentam como características distintivas folhas largas e sementes encerradas em frutos, como exemplo madeira de *Eucalyptus* spp.

Em termos estruturais as madeiras de coníferas são relativamente simples, sendo compostas quase que totalmente por um único tipo de célula alongada (comprimento entre 2 a 5 mm), denominadas traqueídeos, e também são encontradas células transversais que compõem o raio e os canais de resina (WALKER; BUTTERFIELD, 1993). As madeiras de folhosas, por sua vez, são estruturalmente mais complexas e apresentam maior diversidade de padrões de organização celular. Três tipos básicos de células são encontrados nesta categoria: aquelas que compõem os vasos, as fibras e as células do raio, que constituem o parênquima radial. As células dos vasos (0,2-0,5 mm de comprimento) e as fibras (1 - 2mm de comprimento) são as encontradas em maior quantidade (DESCH; DINWOODIE, 1996). Estas distinções podem ser observadas na figura 3.

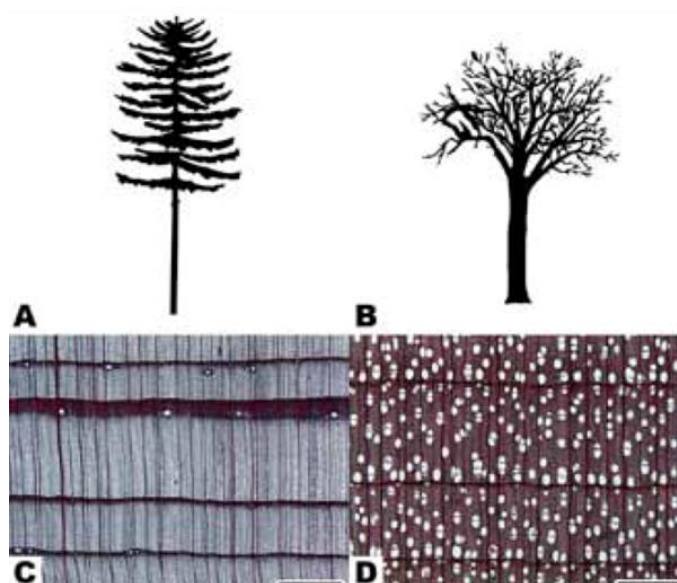


Figura 3 - Representação esquemática de madeira (A) conífera e (B) folhosa; Micrografia da seção transversal do tronco de madeira (C) conífera e (D) folhosa.

Fonte: WIEDENHOEFT, A., 2010, p. 3-3.

Para Rowel (2005), a madeira é um material heterogêneo basicamente constituído por tecidos formados por células com paredes espessas, cujas formas e tamanhos variam de acordo com a espécie. A integridade estrutural destes tecidos é atribuída à lamela média (LM), uma camada que mantém as células adjacentes unidas entre si.

A lamela média está localizada entre os traqueídeos e consiste essencialmente de lignina (SIAU, 1971). Sobre a lamela média acumulam-se no interior da célula, microfibrilas de celulose, formando uma trama irregular, que constitui a parede primária, adjacentes a essa membrana primária depositam-se as microfibrilas de celulose, obedecendo a certa orientação, que destaca três camadas distintas constituintes da parede secundária da célula: S1, S2 e S3 (BURGER; RICHTER, 1991). A figura 4 apresenta, esquematicamente, a divisão da parede celular.

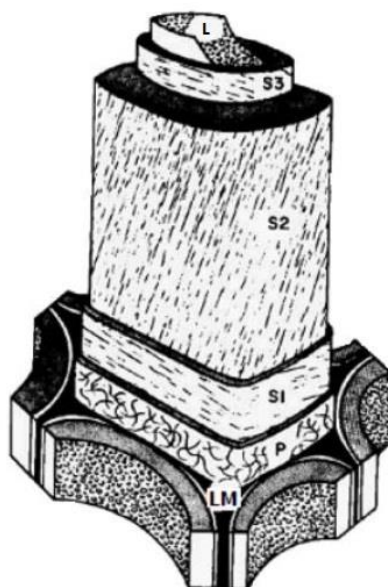


Figura 4 - Representação esquemática de uma célula vegetal: lamela média (LM); parede primária (P); parede secundária externa (S1); parede secundária média (S2); parede secundária interna (S3); lúmen (L).

Fonte: CARVALHO et al., 2009, p. 2191.

Tanto em coníferas quanto em folhosas, a madeira do tronco da árvore é tipicamente dividida em duas zonas, cada uma das quais tem uma função importante distinta da outra. A porção de condução ativa no tronco em que as células do parênquima ainda estão vivas e metabolicamente ativas é referida como alburno (WIEDENHOEFT, 2010).

Na vida da árvore, o alburno é responsável não só pela condução de seiva, mas, também, para o armazenamento e síntese de compostos bioquímicos. O armazenamento primário é de amido e lipídios. Grãos de amido são armazenados nas células do parênquima. O teor de amido no alburno pode ter implicações importantes na indústria da madeira. Por exemplo, na árvore tropical ceiba (*Ceiba pentandra*), abundância de amido pode levar ao crescimento de bactérias anaeróbicas que produzem compostos mal-cheirosos que podem fazer a madeira comercialmente inutilizável (CHUDNOFF, 1984). Em Southern Pines, nos Estados Unidos, um elevado teor de amido incentiva o crescimento de fungos manchadores que, apesar de não afetar a resistência da madeira, podem, contudo, diminuir o seu valor por razões estéticas (SIMPSON, 1991).

Células vivas do alburno são também os agentes de formação do cerne. Compostos químicos devem ser ativamente biosintetizadas e transportadas por elas.

Por este motivo, as células vivas na fronteira entre o cerne e alburno são responsáveis pela formação e deposição de substâncias químicas no cerne, um passo importante que conduz à formação do mesmo (HILLIS, 1996).

A função do cerne, a longo prazo, é de armazenamento de compostos químicos bastante variados, dependendo da espécie em questão. Estes compostos químicos são conhecidos coletivamente como extrativos (HILLIS, 1996). Estas substâncias presentes no cerne servem como uma 'barreira' química contra ação de agentes biodegradadores. O cerne não apresenta atividade fisiológica, geralmente tem a cor mais escura e baixa permeabilidade. Sua massa específica e durabilidade natural são superiores ao as do alburno.

3.2 Constituintes químicos da madeira

De acordo com Siau (1971), a parede celular da madeira tem como constituintes majoritários a celulose em maior proporção (aproximadamente 50%), a hemicelulose (20 a 35%) e a lignina (15 a 25%). A figura 5 ilustra a íntima associação entre as três frações principais (celulose, hemicelulose e lignina) que, segundo Pandey (2000), perfazem mais de 90% da massa seca total.

Há ainda os extrativos (0 a 25%), com grande número de compostos solúveis em água, álcool, benzeno e outros solventes orgânicos, e cinzas compondo menos de 1% (SIAU, 1971).

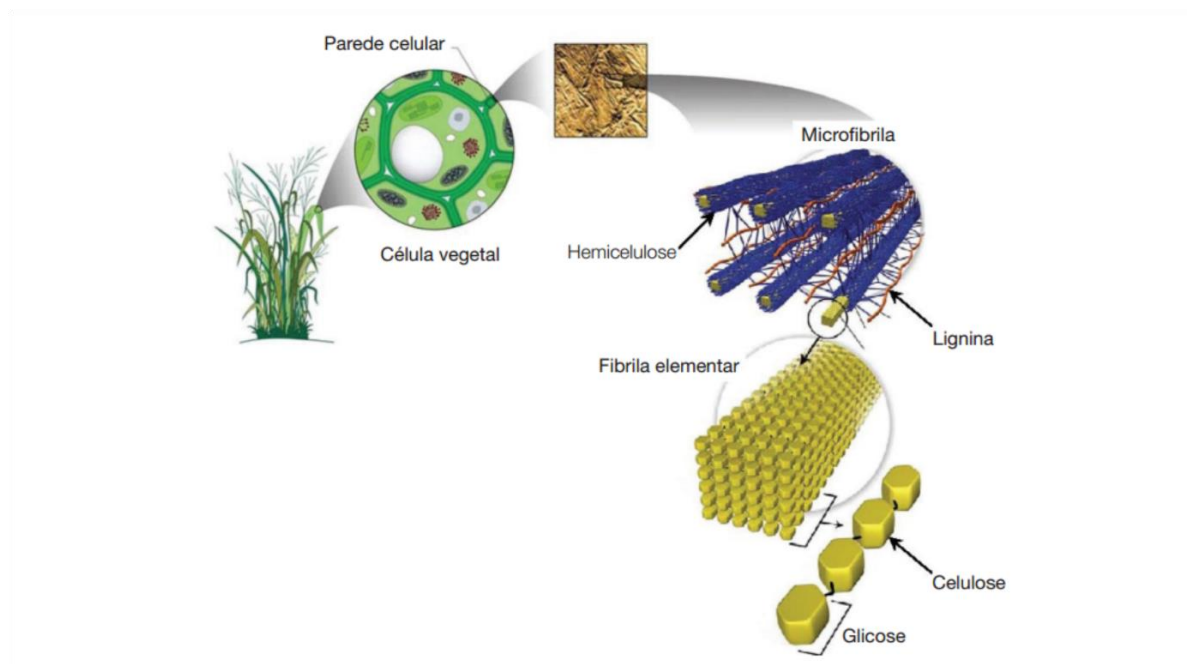


Figura 5 - Arquitetura da parede celular.

Fonte: CANILHA et al., 2010 *apud* Department of Energy Genome Programs

a) Celulose

O principal polissacarídeo da madeira é a celulose. A celulose é um homopolissacarídeo linear que consiste em glucose (D- glicopiranoose), que são unidades ligadas entre si por laços β -(1-4) glicosídicas (β -D-glucano). Este polissacarídeo é comum na natureza, ocorrendo tanto em plantas primitivas como nas altamente evoluídas. O tamanho da molécula de celulose é, normalmente, conforme o seu grau de polimerização (GP), isto é, o número de unidades de anidrogucose presentes numa única cadeia. No entanto, a análise conformacional de α -celulose indica que a celobiose (4-O- β -D-glucopiranosil- β -D-glucopiranoose), que é formada por duas unidades de glicose (Figura 6), é a sua unidade estrutural básica (FENGEL; WEGENER, 2003).

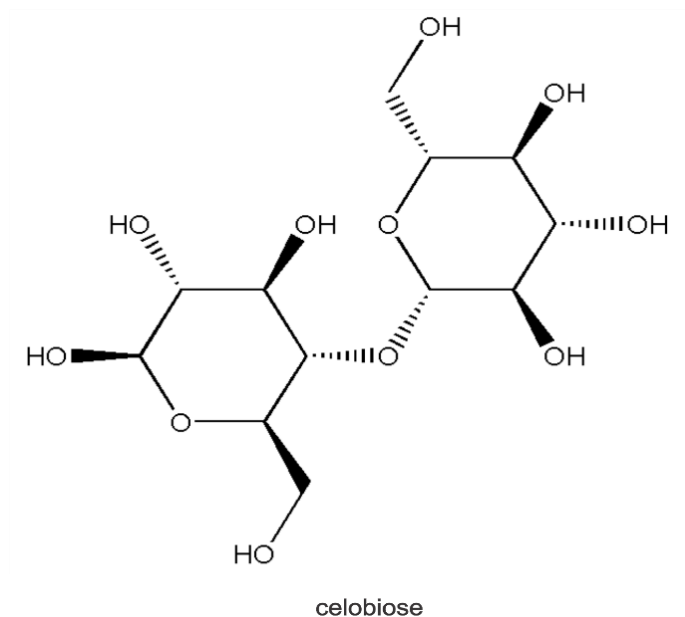


Figura 6 - Estrutura de celobiose.

Fonte: Autora, em 2012.

Na parede celular, conforme demonstrado na figura 7, várias moléculas de glucose unem-se através de ligações glicosídicas do tipo β (1 $\rightarrow$ 4) formando cadeias lineares que interagem umas com as outras através de ligações de hidrogênio (CARVALHO et. al, 2009). Quatro fibrilas elementares, com espessura média de 3,5nm, são então agrupadas por uma monocamada de hemicelulose, gerando 25nm de largura de segmento com estruturas sendo posteriormente circundadas em uma matriz de hemicelulose e lignina (associadas entre si por meio de interações físicas e ligações covalentes). O composto natural resultante desta íntima associação é denominado microfibrila celulósica (FENGEL; WEGENER, 2003; RAMOS, 2003).

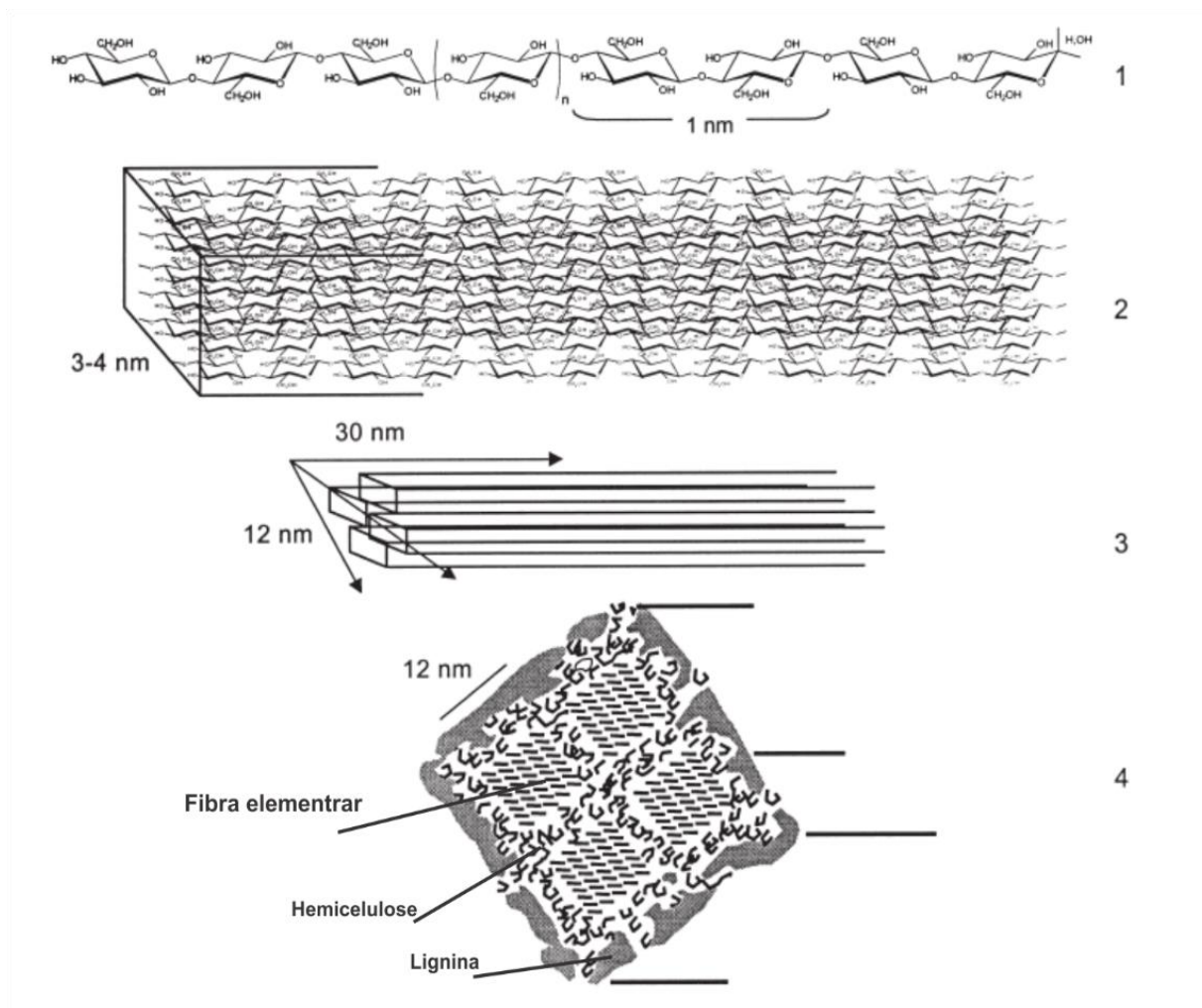


Figura 7- Representação esquemática das associações químicas que ocorrem na parede celular vegetal: cadeia de celulose, com a indicação do comprimento da sua unidade estrutural básica, celobiose (1); interações entre as cadeias lineares adjacentes para a formação da fibrila elementar (2); associação entre quatro fibrilas elementares adjacentes (3), hemicelulose e lignina para a formação da microfibrila celulósica (4).

Fonte: CARVALHO et al., 2009, p. 2192.

As moléculas de celulose são completamente lineares e têm uma forte tendência em formar ligações de hidrogênio intra e inter-molecular. Isso leva à agregação de moléculas de celulose em microfibrilas que, por sua vez, formam feixes de fibrilas e, finalmente, fibras de celulose (MA, 2007).

Vários modelos foram propostos para explicar a estrutura interna de celulose na parede celular da planta. Segundo Atalla (1988), devido à linearidade da cadeia de celulose e por não possuir hidroxilas para fazer as ligações de hidrogênio, as cadeias adjacentes formam uma estrutura de agregados insolúveis em água de comprimento

e largura variável, e estas fibrilas elementares contêm tanto regiões ordenadas (cristalinas) como menos ordenadas (amorfas).

b) Hemicelulose

As hemiceluloses são mais estruturalmente relacionadas com a celulose do que a lignina e são depositadas na parede da célula, numa fase anterior da biossíntese. Apesar da complexidade desses polissacarídeos, sua estrutura parece geralmente de forma cilíndrica com ramificações e cadeias laterais dobradas para trás da cadeia principal por meio de ligações de hidrogênio. Esta ramificação na estrutura facilita a sua interação com a celulose, resultando em uma associação grande e forte, que dá estabilidade ao agregado (RYDHOLM, 1965).

As hemiceluloses denominam grupos distintos de polissacarídeos constituídos por açúcares pentoses (xilose, arabinose e ramnose) e/ou hexoses (glucose, manose e galactose), ácidos urônicos e grupos acetila (FENGEL; WEGENER, 2003). Em geral, enquanto as madeiras de folhosas são compostas principalmente por heteroxilanas altamente acetiladas, as madeiras de coníferas apresentam uma elevada proporção de glucomananas e galactoglucomananas parcialmente acetiladas (RAMOS, 2003).

As hemiceluloses são classificadas em quatro categorias: **cadeias não ramificadas**, tais como (1-4) - ligadas a xilanas ou mananas; **cadeias helicoidais**, tais como (1-3) - ligadas a xilanas; **cadeias ramificadas**, tais como (1-4) - ligadas a galactoglucomananas; e **substâncias pécticas**, tais como poliramnogalacturonanos. Algumas hemiceluloses, particularmente heteroxilanas, também, mostram um grau considerável de acetilação (RAMOS, 2003).

A principal cadeia de hemicelulose nas folhosas é a xilana, mais especificamente, um O-acetil-4-O-metilglucurônico- β -D-xilana (SJÖSTRÖM, 1993). Como nas xilanas de coníferas, a estrutura é composta por β -(1-4) - ligadas a unidades xilopiranosas. A maior parte dos grupos hidroxila em C2 e/ou C3 das unidades de xilose são substituídos por grupos acetila. Além disso, as unidades de xilose são substituídas por α -(1-2) - ligados a resíduos de ácido 4-Ometilglucurônico, na maior parte das xilanas de folhosas, em média, em cada décima unidade de xilose. Ao contrário das xilanas de coníferas, as xilanas de folhosas não contêm cadeias laterais de arabinose. Folhosas também contêm glucomananas com uma estrutura de β -(1-4)

- ligadas a unidades de D-manopiranosose e D-glucopiranosose (FENGEL; WEGENER, 2003; SJÖSTRÖM, 1993).

c) Lignina

A lignina é um polímero muito complexo com estrutura tridimensional amorfa, que consiste em unidades de fenil-propano, as quais permanecem na madeira após extração com ácidos minerais fortes (SIAU, 1971). Alguma parte da lignina da madeira pode ser removida por extração com etanol ou solventes orgânicos. A composição da lignina é afetada pelo método de preparação e a sua composição e estrutura não é conhecida com precisão.

A macromolécula fenólica da lignina é formada principalmente por polimerização de radicais livres em unidades de álcool *p*-hidróxi cinamílico com diferentes teores metoxílicos (HIGUCHI, 1981). A proporção dos monômeros precursores varia entre as espécies e esta razão é usada para fins taxonômicos. Dependendo do grau de metoxilação, o grupo aromático é *p*-hidroxibenzil (derivado de *p*-cumaril álcool), guaiacil (derivado de álcool coniferil) ou siringil (derivado de álcool sinapil). O primeiro é não metoxilado, enquanto os dois últimos têm um ou dois grupos metoxílicos adjacentes ao grupo hidroxila fenólico, respectivamente. A mais importante propriedade física desta macromolécula orgânica é a sua rigidez, o que não só dá força ao tecido da planta, mas também, impede o colapso dos elementos condutores de água (RAMOS, 2003).

Os precursores da lignina são polimerizados durante a biossíntese por via radicalar a partir de três álcoois *p*-hidróxi-cinamílicos precursores (Figura 8). Por meio da variação desses elementos a lignina pode ser classificada entre siringil e guaiacil (ADLER, 1977; FENGEL; WEGENER, 2003).

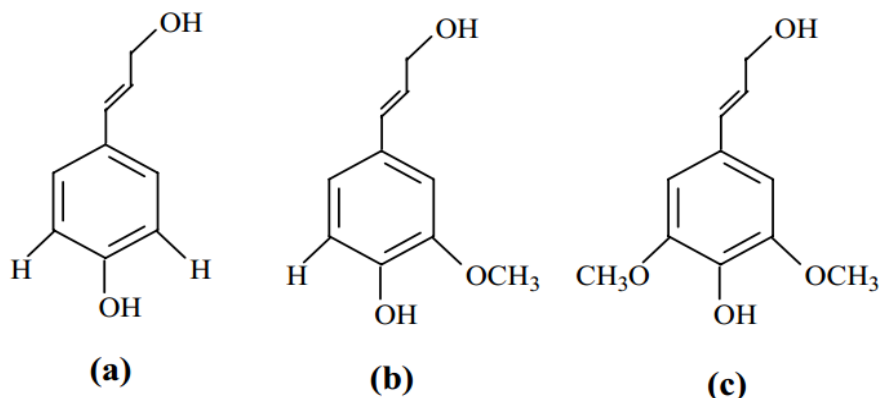


Figura 8 - Estrutura química dos precursores das unidades de lignina (a) álcool trans-p-cumarílico, (b) álcool trans-coniferílico e (c) álcool trans-sinapílico.

Fonte: MARCELO, 2007, p. 6.

Além de agirem como um agente permanente de ligação entre as células, a lignina gera uma estrutura resistente ao impacto, a compressão e ao dobramento (SACON; WEISSHEIMER, 1996).

Ligninas são encontradas na maioria das plantas superiores em maior concentração na lamela média do que nas subcamadas da parede secundária dos traqueídeos, vasos, fibras, etc. Enquadram-se entre as substâncias naturais mais abundantes da face da terra, ocupando cerca de 30% dos carbonos da biosfera (FENGEL; WEGENER, 2003).

As madeiras de angiospermas contêm álcool coniferil (50-75%) e álcool sinapil (25-50%) e as gimnospermas tem em sua composição apenas o álcool coniferil. A polimerização do álcool coniferil produz ligninas guaiacil, enquanto que a polimerização dos álcoois coniferil e sinapil produz as ligninas siringil-guaiacil das folhosas (PASTORE, 2004).

A estrutura da lignina siringil-guaiacil é menos condensada por não possuir o carbono reativo C5 disponível para reação na etapa de polimerização da biossíntese da lignina (MOKFIENSKI et al., 2003; GOMIDE et al., 2005). No C5 existe um grupo metoxílico (OCH₃) ligado, o que impede a sua ligação com outras substâncias durante a polimerização. Por outro lado a lignina guaiacil, por possuir o C5 disponível para reação com outros anéis fenilpropano, se torna um componente mais difícil de ter sua estrutura quebrada, além de apresentar maior peso molecular e maior estabilidade térmica, degradando-se a temperaturas mais altas que a lignina do tipo siringil-guaiacil.

O resultado final da polimerização dos precursores da lignina é uma estrutura heterogênea em que as unidades básicas são unidas por ligações carbono-carbono e ligações éter, conforme figura 9.

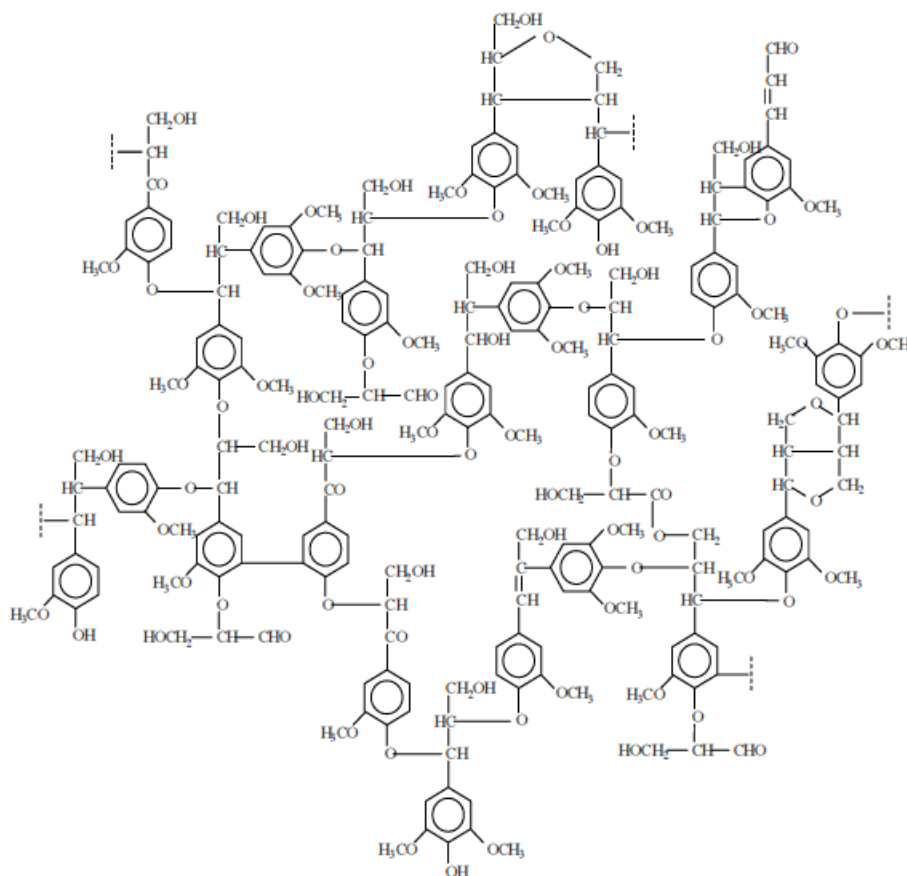


Figura 9 - Unidade estrutural da lignina de uma angiosperma.

Fonte: PILÓ-VELOSO et al., 1993, p. 439.

Conforme Saliba et al. (2001) o sistema de nomenclatura das unidades estruturais da lignina tem como fundamento a unidade básica fenilpropanóide, C_6C_3 . Os átomos de carbono do grupo propanóide (C_3) são designados através de letras gregas, sendo que o carbono ligado ao grupo aril é denominado α , enquanto os demais são indicados pelas letras β e γ , sequencialmente. No caso do anel aromático, os átomos de carbono são numerados a partir do carbono ligado à cadeia alifática (Figura 10).

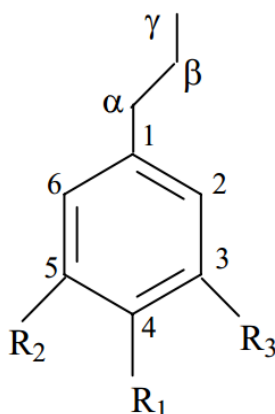


Figura 10 - Numeração de átomos de carbono da unidade estrutural básica da lignina: p-hidroxifenil ($R_1=OH$ e $R_2, R_3=H$); guaiacil ($R_1=OH$ e $R_2=H, R_3=OCH_3$); e siringil ($R_1=OH$ e $R_2, R_3=OCH_3$).

Fonte: MARCELO, 2007, p. 8.

d) Extrativos

Além dos componentes majoritários, todas as espécies de madeira contêm pequenas e, em alguns casos, apreciáveis quantidades de outras substâncias (D'ALMEIDA, 1988). Essas substâncias são conhecidas como constituintes menores ou acidentais que possuem baixo ou médio peso molecular, embora existam algumas de alto peso molecular tais como os taninos e as arabinogalactanas.

Esses componentes acidentais são compostos químicos não-essenciais para a estrutura da parede celular e da lamela média. Quase todos eles são solúveis em água ou em solventes orgânicos neutros e, por isso, são denominados extrativos (BARRICHELO; BRITO, 1976). Os compostos solúveis em solventes orgânicos pertencem à classe dos ácidos e ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, esteroides, compostos fenólicos e glicosídeos (SILVÉRIO, 2008).

Extrativos são formados por células de parênquima no limite cerne-alburno e são exsudados em células adjacentes, através de orifícios (HILLIS, 1996). Desta forma, as células mortas podem ficar obstruídas ou infiltradas como produtos extraíveis, não obstante, estas células terem a capacidade de sintetizar estes compostos ou acumular por conta própria (WIEDENHOEFT, 2010).

De acordo com uma classificação generalista, os extrativos orgânicos dividem-se em terpenoides e esteroides, gorduras (ácidos graxos de ésteres de glicerol), ceras (ácidos graxos de ésteres, álcoois graxos, álcoois de terpeno e esteróis) e compostos

fenólicos (estilbenos, lignanas, taninos e flavonoides). A maioria dos compostos nestes grupos é de natureza lipofílica e solúvel em solventes orgânicos. Vários constituintes orgânicos hidrofílicos (solúveis em água), como certos carboidratos e componentes inorgânicos, também estão presentes na madeira (SJÖSTRÖM, 1993; BATISTA, 2012)

Segundo Costa et al. (1997a), fisiologicamente, os extrativos de madeira podem ser classificados como materiais de reserva (ácidos graxos, açúcares, gorduras e óleos), materiais de proteção (terpenos, ácidos resinosos, fenóis e ceras) e hormônios vegetais (fitosterol e sistosterol).

Os extrativos que conferem durabilidade natural à madeira são normalmente formados durante a transformação do alburno em cerne, sendo de caráter fenólico e polifenólico, que se acumulam nos lumens e paredes das células, resultando, na maioria das vezes, numa coloração mais escura do cerne (OLIVEIRA et al., 2005).

Extrativos são responsáveis por conferir em maior escala várias características para madeira. Por exemplo, podem proporcionar durabilidade natural em madeiras que têm uma resistência à deterioração por fungos. No caso de uma madeira como teca (*Tectona grandis*), conhecida pela sua estabilidade e resistência à água, estas propriedades são conferidas em grande parte, pelas ceras e óleos formadas e depositadas no cerne. Madeiras muito valorizadas por suas cores, como o mogno (*Swietenia mahagoni*), blackwood Africano (*Diospyros melanoxylon*), jacarandá Brasileiro (*Dalbergia nigra*), e outros, devem seu valor para o tipo e quantidade de extrativos no cerne. Para as espécies citadas, o alburno tem pouco ou nenhum valor, porque as propriedades desejáveis são transmitidas por extrativos do cerne (WIEDENHOEFT, 2010).

A utilidade de uma madeira para aplicação tecnológica pode ser diretamente afetada pelos extrativos. Por exemplo, se uma madeira como *Western redcedar*, rica em extrativos hidrofílicos, é revestida com uma tinta à base de água, sem um bloqueador de manchas, os extrativos podem desbotar a tinta, estragando o produto (WIEDENHOEFT, 2010).

Os extrativos não se distribuem homoganeamente pela árvore (Figura 11). A concentração de extrativos com atividades fúngicas e, conseqüentemente, resistência natural é maior nas partes externas do cerne e próximo a base da árvore, diminuindo em direção a medula e ao topo (FARMER, 1967). Reis et al. (2003), também, observaram maior teor de extrativos na base do tronco em relação ao topo.

	LOCALIZAÇÃO NA MADEIRA				
	CANAIS RESINÍFEROS (ÓLEORESINA)	PARÊNQUIMA	CERNE	CÂMBIO E ZONA DE CRESCIMENTO	SEIVA BRUTA
Classes de componentes majoritários	Resinas, terpenoides	Gorduras, ácidos graxos, ésteres de esteril e esteróis	Substâncias fenólicas	Glicosídeos, açúcares, amido e proteínas	Inorgânicos
Função principal na árvore	Proteção	Fisiológica, reserva de nutrientes, composição da membrana celular	Proteção	Biossíntese e reserva de nutrientes	Fotossíntese e biossíntese
Solubilidade					
Alcanos	+++	+++	0	0	0
Dietil-éter e diclorometano	+++	+++	++	0	0
Acetona	+++	+++	+++	++	+
Etanol	++	++	+++	+	+
Água	0	0	+	+++	++
Ocorrência	Coníferas	Todas as espécies	Principalmente coníferas	Todas as espécies	Todas as espécies

+++; facilmente solúvel; ++: solúvel; +: pouco solúvel; 0: insolúvel.

Figura 11 - Classificação dos extrativos da madeira.

Fonte: Holmbom (1999) apud BATISTA, 2012

A análise dos extrativos torna-se importante, principalmente porque alguns destes componentes conferem durabilidade natural a madeira (WIEDENHOEFT, 2010) e apesar de fazerem parte de uma pequena porcentagem da massa seca da madeira, raramente não representa mais do que 10%, tem grande potencial na geração de produtos químicos orgânicos e possuem importância significativa nos processos de industrialização da madeira (SJÖSTRÖM, 1993).

3.3 Biodegradabilidade e Preservação da Madeira

Materiais naturais biodegradáveis são, permanentemente, expostos aos processos de degradação de natureza química, ambiental ou microbiana. O grau de deterioração depende do ambiente exato em que estes materiais são normalmente encontrados. Entre os materiais biodegradáveis, a madeira é considerada um material durável, que resiste bem a intempéries sem perder muito das suas propriedades estruturais (exceto para o ataque microbiano). No entanto, existem inúmeros fatores ambientais (não biológicos) que contribuem significativamente para a degradação da madeira, tais como a umidade, temperatura, tempo de irradiação solar, o conteúdo de

ozônio e poluição. Outro aspecto importante que pode afetar significativamente a taxa de degradação da madeira é o tipo de madeira, ou seja, conífera ou folhosa. Estas diferem em vários aspectos, como as dimensões das fibras, composição química e de componentes de lignina e celulose (KOLLMANN; CÔTÉ, 1968).

A deterioração da madeira é causada por uma combinação químico-biológica e por processos físicos, tendo a água um papel importante em todos os casos. A deterioração e a descoloração causada por fungos e, em menor quantidade, por bactérias, são as principais fontes de perda de qualidade da madeira, tanto no processamento como nos diversos usos. Para assegurar uma vida longa, útil e segura, a madeira precisa de proteção contra os riscos de deterioração por fungos e as condições atmosféricas (JALKANEN; NYGREN, 2005).

Prolongar o tempo de vida da madeira e de seus produtos utilizando métodos naturais está provado ser uma abordagem atraente nas perspectivas da saúde humana e do ambiente (EVANS, 2003). No entanto, substituir totalmente conservantes eficazes e tóxicos, como o composto cobre, cromo e arsênio (CCA) levará tempo (SCHULTZ; NICHOLAS, 2007) e requer considerável investimento para o desenvolvimento de processos de formulação e tratamentos baseados nos conhecimentos fundamentais de como os compostos naturais podem controlar a deterioração da madeira por organismos, tais como fungos, bactérias e térmitas. Avanços constantes estão sendo feitos na exploração de novos biocidas orgânicos, bem como no desenvolvimento e refinamento dos processos de como empregá-los para proteção da madeira (SINGH; SINGH, 2011).

a) Tratamentos químicos convencionais

Segundo Gonzaga (2006), muitos são os tratamentos convencionais industrializados utilizados para a preservação da madeira. O autor cita produtos como: alcatrão, alvaiade, carbolineum, arsenato de cobre amoniacal (ACA), arseniato de cobre cromatado (CCA), borato de cobre cromatado (CCB), creosoto, pentaclorofenol, cobre e/ou chumbo adicionados a tintas, zarcão à base de chumbo, zarcão à base de óxidos de ferro, naftaleno de cobre, piretrina, preventol OF, quelato de cobre e sais de amônio.

O biocida hidrossolúvel CCA é mundialmente o mais utilizado para o tratamento de madeira. Todavia, os Estados Unidos, os países da União Européia, o Japão e

Indonésia têm levantado questionamentos e criado contínuas restrições sobre o uso dos sais de CCA na madeira tratada, principalmente, devido a presença de arsênio (COMISSÃO DIRETIVA EUROPEIA, 2003; TOWNSEND et al., 2005). No Brasil a legislação não impede o uso de madeira tratada com sais de CCA, porém existe incentivo para uso de biocidas alternativos para o tratamento da madeira (GALVÃO et al., 2004).

Além dos riscos envolvidos na utilização dos preservativos químicos, há uma preocupação crescente sobre os problemas relativos à disposição da madeira ao fim do seu tempo de vida comercial. Ao final da sua vida útil, os produtos de madeira tratada devem ter condições que permitam a sua utilização como fonte de energia, via combustão por compostagem, ou para uso como fonte de fibras secundárias em indústrias afins, sem quaisquer problemas com produtos químicos residuais resultantes do tratamento (SINGH; SINGH, 2011).

Esforços têm sido feitos no sentido de minimizar o impacto ambiental de agentes de tratamento, empregando tecnologias de biorremediação. Isto inclui a extração biológica dos conservantes de madeira ou reciclagem por extração química dos compostos tóxicos. No entanto, devido a razões econômicas, a maioria dos produtos de madeira tratadas são ainda depositados em aterros ou queimados.

Estudos para visualizar o impacto gerado pela lixiviação de produtos químicos tóxicos, usados no tratamento de madeiras, nas águas subterrâneas ou cursos de água e combustão de madeiras tratadas têm levantado sérias preocupações sobre o seu uso e as práticas correntes de disposição dos mesmos (SINGH; SINGH, 2011). Por exemplo, Lebow et al. (2003) mostrou que compostos conservantes de madeira tratada com CCA são tóxicos para organismos em geral, se liberado no meio ambiente em quantidades suficientes. No Brasil, as concentrações máximas de CCA permitidas no solo, conforme o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009), estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1 - Lista de substâncias do CCA com valores limites permitidos para solos e para águas subterrâneas (CONAMA, 2009)

Substância	Agrícola (mg.kg ⁻¹ de peso seco)	Residencial (mg.kg ⁻¹ de peso seco)	Industrial (mg.kg ⁻¹ de peso seco)	Água Subterrânea (µg.L ⁻¹)
Arsênio	35	55	150	10
Cobre	200	400	600	2.000
Cromo	150	300	400	50

O aumento das preocupações com as questões ambientais e da saúde dos operadores dos processos de tratamento preservantes e dos consumidores de madeira tratada tem gerado a necessidade de desenvolvimento de novos produtos (BRAND et al., 2006). Tais fatos tem estimulado o desenvolvimento de novos produtos químicos que permitam testes de campo e avaliações mais rápidas e sejam de baixa toxicidade para mamíferos e para o ambiente (STRATEGIS, 2004).

b) Tratamentos naturais

A durabilidade da madeira está principalmente associada à sua composição química e, também, às condições ambientais do seu local de armazenamento e uso dos produtos manufaturados (MORAIS et al., 2005).

A madeira, por sua vez, possui seu próprio preservante, os extrativos, que estão em maior proporção no cerne. Segundo ABREU et al. (2002), o cerne de muitas árvores mostra excepcional resistência ao ataque de microrganismos devido à presença de extrativos do tipo polifenóis. Schultz e Nicholas (2002) sugerem que os extrativos podem proteger o cerne do ataque de fungos e que outras substâncias não-biocidas, como os antioxidantes, trabalham juntas com os extrativos para proteger o cerne da degradação.

Gonzaga (2006) cita como opções de tratamentos naturais o betume, a água do mar, a carbonização superficial, a cera de abelha e de carnaúba e o óleo de linhaça. Sendo o último considerado pelo autor o que apresenta melhor resultado.

Tem-se como exemplo de utilização de madeira encharcada, a construção do Castelinho Caracol no início do século XX, localizado em Canela, RS. Este local foi construído com madeira de araucária submersa em água por seis meses seguido de

secagem ao ar (na sombra) por mais seis meses (Castelinho Caracol, 2013). Outro exemplo da utilização de madeira encharcada não teve inicialmente o propósito de tratar a madeira de forma natural, e sim reaproveitar a madeira de florestas que estavam dadas como perdidas, devido a construções de hidrelétricas e/ou reservatórios nestes locais.

Segundo Greenemeier (2005), os preços instáveis da indústria madeireira, os desafios da globalização e o baixo custo das árvores submersas em reservatórios de água são responsáveis pela “redescoberta” do processo de encharcamento da madeira maciça. O autor enfatiza que, principalmente, nas Américas do Norte e do Sul, na Rússia e na Malásia, é estimado o emprego de cerca de 200 milhões de árvores preservadas em água doce. Estas madeiras preservadas pela água fria foram protegidas da podridão e infestação de insetos. O resultado é uma madeira de alta qualidade, muito procurada, principalmente, por artesãos.

Conforme Tenenbaum (2004), madeiras encharcadas apresentam ligeiras alterações de cor e propriedades praticamente iguais as das madeiras provenientes de florestas não-submersas. Para o autor, independentemente do tempo, a exploração subaquática é possível porque as árvores submersas são pouco afetadas pelas águas de lagos ou de rios porque estas são, normalmente, muito frias e deficientes em oxigênio que é fonte vital para a sobrevivência dos organismos deterioradores. Em regiões inundadas, comprovadamente, a parte aérea das árvores é muitas vezes descartada devido à degradação pela luz solar e por microorganismos, já a parte submersa é aproveitada.

O método de extração de madeira em áreas inundadas (Figura 12) vem sendo adotado no Suriname desde 2008 (VAN DER KOOYE, 2011). Países como Canadá, Estados Unidos, Rússia e Sudeste Asiático estão ou já desenvolveram este processo. Alguns acreditam que essas colheitas subaquáticas podem ajudar o planeta, salvando a madeira que iria para o lixo, preservando florestas que seriam desmatadas, gerando um novo mercado e permitindo navegação de barcos (antes inviáveis devido às florestas), outros sustentam a ideia de que as árvores alagadas são um recurso não renovável cuja colheita vai simplesmente desviar a atenção de problemas globais (GREENEMEIER, 2005).



Figura 12 - Floresta inundada em Brokopondo-Suriname.

Fonte: Van der Kooye, R., 2011.

No Brasil, o uso de madeira encharcada já foi adotado na usina de Tucuruí e no rio Tocantins e, politicamente, o processo foi considerado uma descoberta em favor das usinas hidrelétricas (LEMOS, 2005).

4 Material e Métodos

A metodologia proposta para o desenvolvimento deste trabalho está, esquematicamente, apresentada no fluxograma da figura 13.

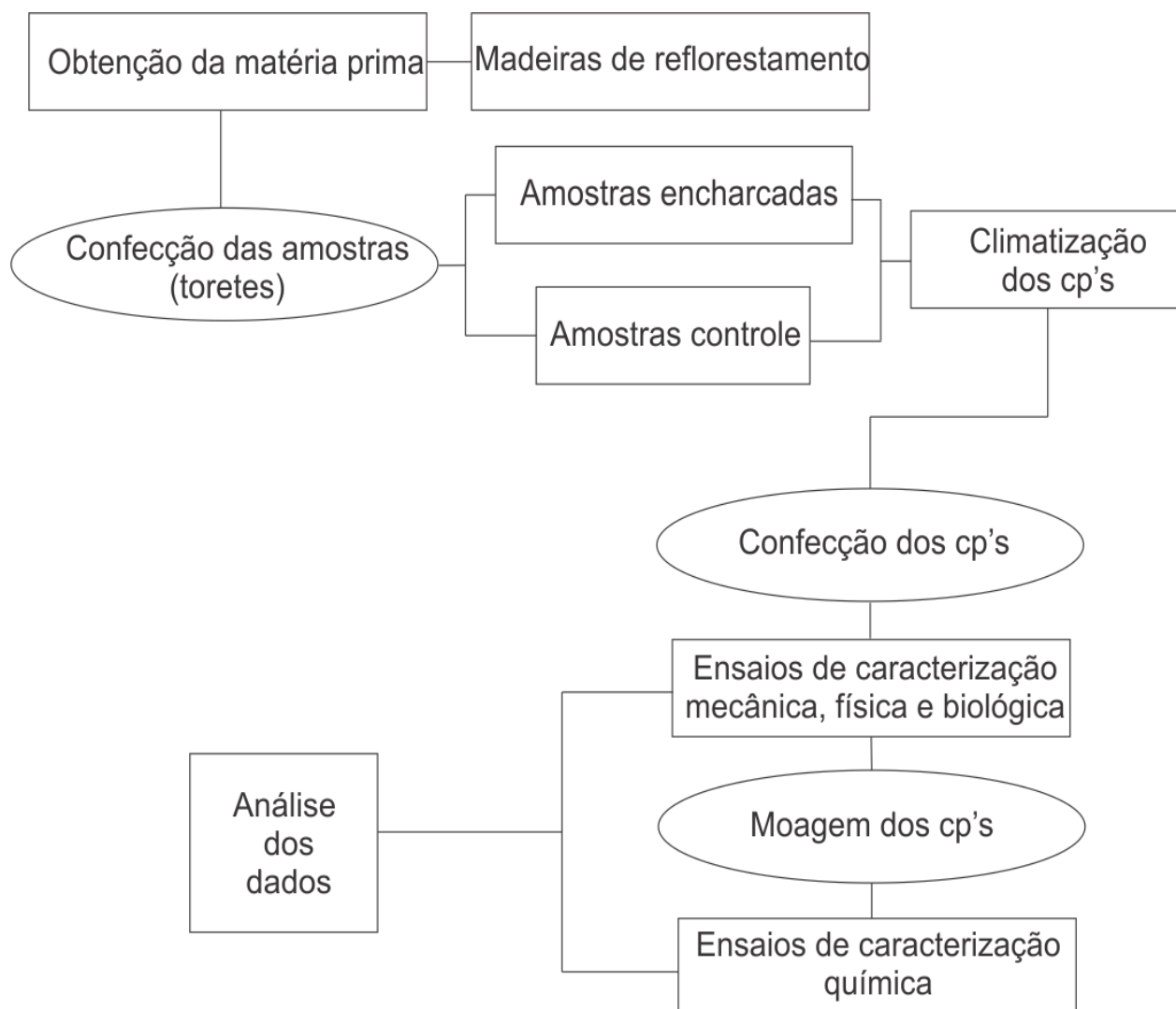


Figura 13 - Fluxograma com as etapas de desenvolvimento do trabalho.

As etapas previstas no fluxograma da Figura 13 foram executadas da seguinte forma:

4.1 Obtenção da matéria prima

O presente trabalho utilizou como matéria prima madeiras de reflorestamento, provenientes de plantios homogêneos originários do Centro Agropecuário da Palma, pertencente a Universidade Federal de Pelotas, situado na BR 116 - km 537, município do Capão do Leão – RS, cujas coordenadas, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010), são latitude 31°45'48" sul, longitude 52°29'02" oeste e altitude de 21 metros.

Para o trabalho, conforme a norma ASTM D5536-99, pela extração ao acaso e com o auxílio de uma motosserra, foram abatidas seis árvores a 100 mm do solo e, em média, com 200 mm de diâmetro cada, sendo três da espécie *Eucalyptus grandis* e três da espécie *Corymbia citriodora* (Figura 14), ambas com 50 anos de idade.

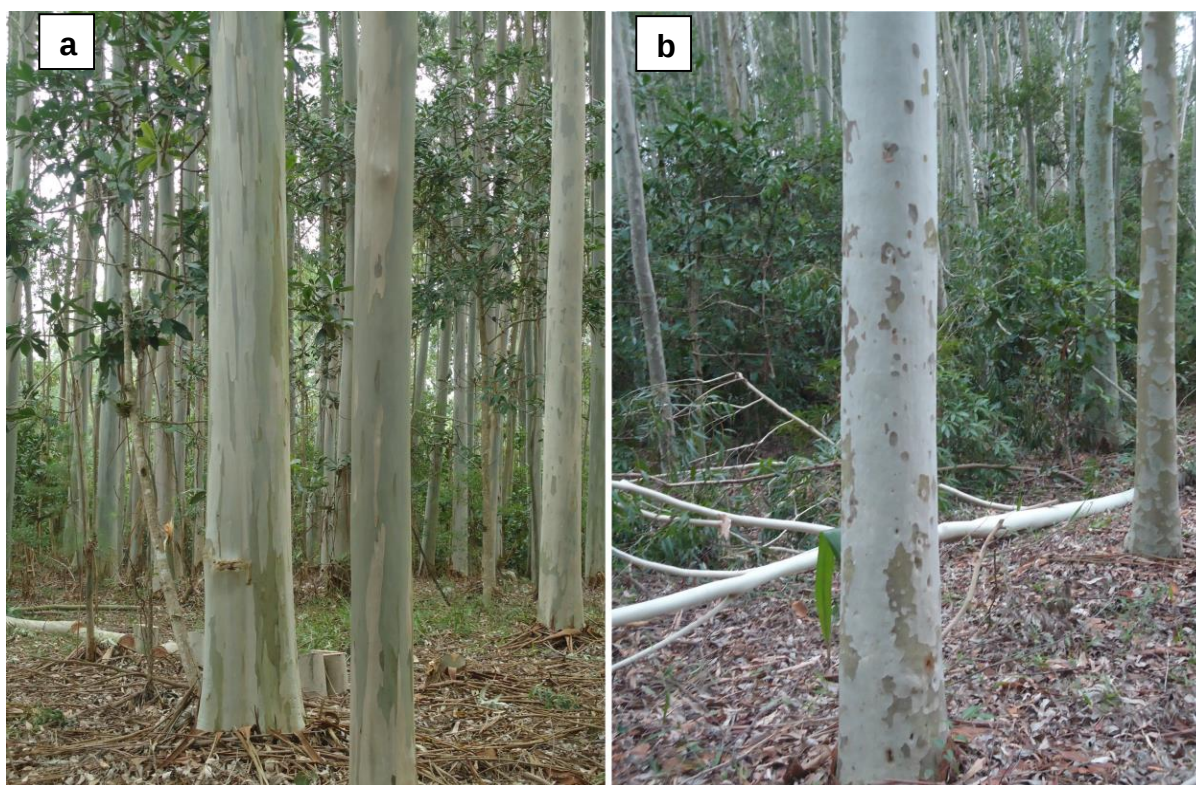


Figura 14 - Espécies de madeira utilizadas (a) *Eucalyptus grandis*; (b) *Corymbia citriodora*.

Fonte: Acervo Autora, 2012.

4.2 Obtenção das amostras e confecção dos corpos de prova (cp's)

Em cada uma das árvores foram extraídas amostras a partir da divisão destas em três partes com 1000 mm de altura, as quais foram denominadas de topo, intermediária e base. Cada uma das três partes foi subdividida em quatro amostras denominadas toretes, com 250 mm de altura. Destes, um torete (não tratado) foi utilizado como amostra controle (T_0) e os outros foram submetidos ao processo de encharcamento. A figura 15 ilustra a metodologia de extração descrita.

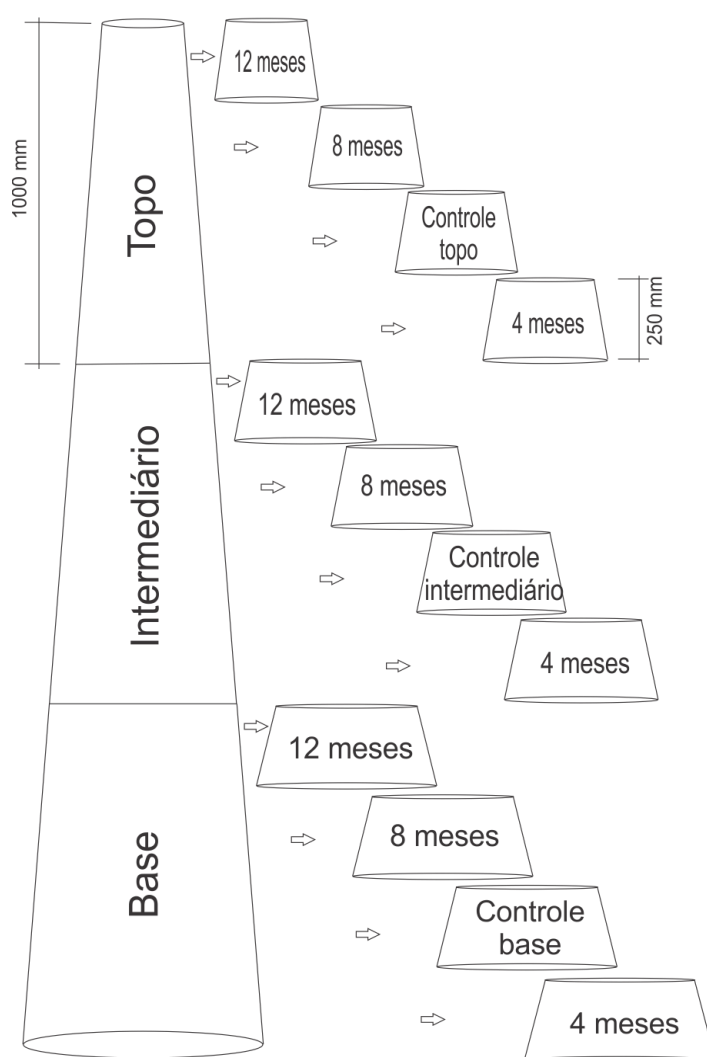


Figura 15 - Esquema representativo da metodologia de extração das amostras de madeira de cada uma das árvores utilizadas.

Fonte: Autora, 2012.

Nos toretes controle, a partir de uma prancha central (Figura 16a), orientados no sentido medula-casca (Figura 16b), foram confeccionados corpos de prova com dimensões de 15 x 15 x 210 mm³ (largura, espessura e comprimento, respectivamente), conforme a norma americana ASTM D 143-94 (ASTM, 2000). Para a estabilização da madeira em 12% de umidade, os referidos corpos de prova foram colocados em uma câmara climática (Figura 16c) nas condições de 20°C de temperatura e de 65% de umidade relativa do ar.



Figura 16 - Obtenção de corpos de prova a partir dos toretes. (a) Prancha central retirada do torete; (b) cp's no sentido medula-casca; (c) Câmara de climatização dos cp's.

Fonte: Acervo Autora, 2012.

Os demais toretes foram submetidos ao processo de encharcamento a partir da submersão em caixas d'água de fibra de vidro de 1000 litros (Figura 17),

preenchidas com água potável proveniente da rede pública, fornecida pelo Serviço Autônomo de Abastecimento de Água de Pelotas (SANEP).



Figura 17 - Caixas d'água utilizadas no processo de encharcamento das madeiras testadas.

Fonte: Acervo Autora, 2012.

Durante o tratamento, para evitar o mau cheiro, a água das caixas foi trocada, em média, a cada 10 dias e as informações sobre as características da mesma foram obtidas através da análise anual do SANEP. A tabela 2 apresenta a caracterização da água utilizada.

Tabela 2 - Principais características da água potável utilizada no processo de encharcamento

Item	Unidade	Média
pH		6,5
Turbidez	(NTU)	1,85
Flúor	mg/L	0,73
Cloro residual	mg/L	1,69
Alumínio residual	mg/L	0,06

Fonte: SANEP 2012, anexo A.

Os toretes submetidos ao encharcamento foram retirados em diferentes tempos: 4, 8 e 12 meses, e os respectivos períodos foram denominados T₄, T₈ e T₁₂. A cada coleta foram confeccionados corpos de prova com as mesmas características dimensionais e condições de climatização que os toretes controle (T₀).

4.3 Ensaios de caracterização

Os ensaios de caracterização são os mesmos para as amostras de madeira controle e encharcadas.

4.3.1 Teor de umidade (TU)

O TU foi mensurado, primeiramente para a verificação da umidade de cada cp no momento dos ensaios mecânicos. O TU padrão adotado para todos os tratamentos foi 12% (umidade de equilíbrio da madeira). Quando os cp's não encontravam-se com a umidade de equilíbrio, correções no MOE e MOR foram realizadas conforme ABNT NBR 7190 (1997).

A determinação do teor de umidade seguiu a norma ABNT NBR 7190 (1997), adaptada. Para a mensuração do TU no ensaio mecânico, foram extraídos cp's, logo após a realização de cada ensaio, com dimensões de 15 x 15 x 200 mm³ (largura, altura e comprimento, respectivamente). Após confeccionados, os cp's foram pesados (peso inicial) e, posteriormente, colocados em uma estufa a temperatura de 105 ± 3°C. A cada 6h as amostras foram pesadas, até que ocorresse uma variação, entre duas medidas consecutivas, menor ou igual a 0,5% da última massa medida. Esta massa foi considerada a massa final (seca). O Teor de umidade foi calculado em função da variação dos pesos, conforme apresentado na equação 1.

$$TU = \frac{(P_i - P_f)}{P_f} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

TU = Percentual de umidade (%);

P_i = Peso da amostra seca ao ar (peso inicial), (g);

P_f = Peso da amostra seca em estufa (g).

O TU mensurado para as análises químicas é utilizado nos cálculos dos percentuais de extrativos, lignina e etc. Para tal, o mesmo procedimento acima descrito foi realizado, porém diferem o tipo de amostra, que passa a ser moída, e a equação que passa a utilizar como denominador a base úmida, conforme norma Tappi

T264 cm-97 (1997). O cálculo do TU para as análises químicas, está apresentado na equação 2.

$$TU = \frac{(P_i - P_f)}{P_i} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

TU = Teor de umidade (%);

P_i = Peso da amostra seca ao ar (peso inicial), (g);

P_f = Peso da amostra seca em estufa (g).

4.3.2 Módulo de Elasticidade (MOE) e Tensão Máxima (MOR)

Para a determinação das propriedades mecânicas MOE e MOR das madeiras testadas elegeu-se o ensaio de flexão estática a três pontos, normatizado pela norma americana ASTM D 143-94 (ASTM, 2000), adaptada para seção transversal de menor dimensão. Este foi escolhido porque exige maior desempenho do material, visto que submete o corpo de prova a esforços simultâneos de tração, compressão e cisalhamento (Figura 18).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Propriedades Mecânicas, pertencente ao curso de Engenharia Industrial Madeira da Universidade Federal de Pelotas. Para a realização, utilizou-se uma máquina universal de ensaios mecânicos – da marca EMIC, Modelo DL30000. A figura 19 apresenta o equipamento mecânico e o efeito do ensaio em um corpo de prova.

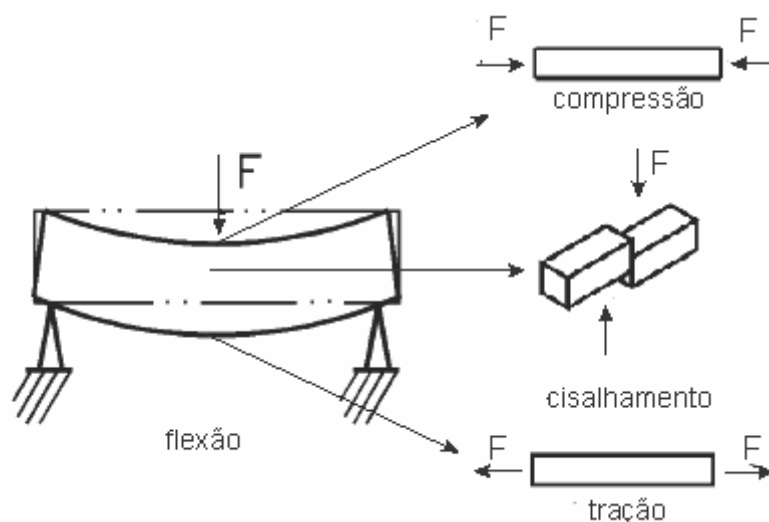


Figura 18 - Ensaio de flexão estática a três pontos, conforme norma americana ASTM D 143-94 (ASTM, 2000). Simulação da aplicação da carga e dos esforços simultâneos que ocorrem.

Fonte: Autora, 2013.

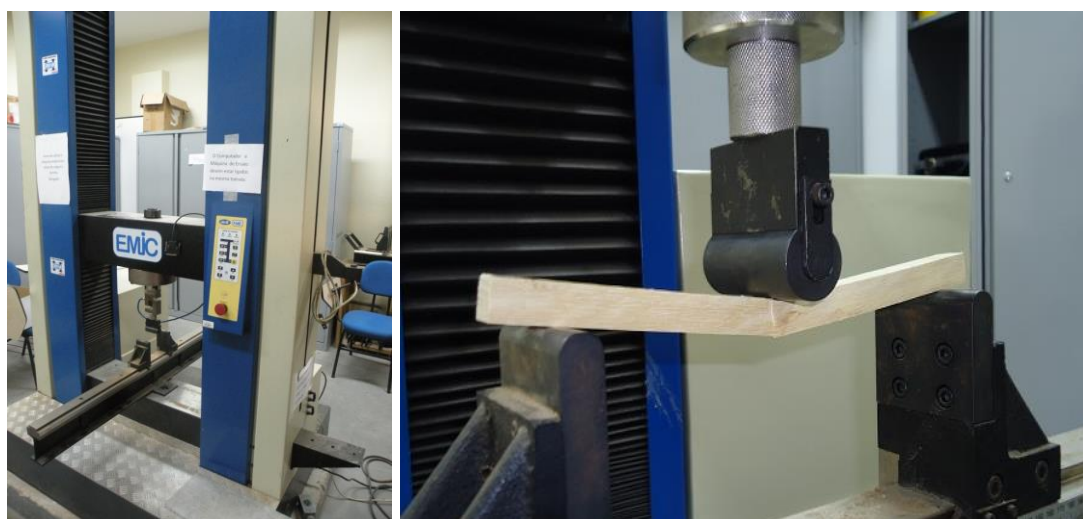


Figura 19 - Máquina Universal de Ensaio Mecânicos – EMIC/ Modelo DL30000 utilizada para ensaio de flexão estática a três pontos e efeito da carga aplicada em um cp.

A partir dos dados de força e deformação obtidos foram calculados os valores do MOE e MOR, utilizando-se as equações 3 e 4, abaixo descritas.

$$MOE = \frac{1}{4} \times \frac{(P2-P1)}{(L2-L1)} \times \frac{L^3}{b^4} \times h^3 \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

MOE – Módulo de elasticidade

P_1 e P_2 - Carga (kgf)

L_1 e L_2 - Deformação (mm)

L - Vão = 21 cm

b - Base (cm) = Tangencial

h - Altura (cm) = Radial

$$MOR = \frac{3}{2} \times P_{\text{máx}} \times \frac{L}{b} \times h^2 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

MOR – Tensão Máxima;

$P_{\text{máx}}$ - Carga máxima (kgf);

L - Vão = 21 cm;

b - Base (cm) = Tangencial;

h - Altura (cm) = Radial;

4.3.3 Massa Específica Aparente (ME) a 12%

Para a determinação da massa específica aparente, inicialmente, as amostras, provenientes dos cp's utilizados nos ensaios mecânicos, foram colocadas em câmara climatizada para atingir a umidade de 12%, conforme a norma ASTM D 143-94 (2000) e posteriormente, os cp's foram pesados e medidos. Os valores obtidos foram aplicados na equação 5.

$$ME = \frac{M_{12\%}}{V_{12\%}} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

$ME_{12\%}$ = Massa específica aparente a 12% de teor de umidade;

$M_{12\%}$ = Peso da amostra com 12% de umidade;

$V_{12\%}$ = Volume da amostra com 12% de teor de umidade.

4.3.4 Molhabilidade

Para avaliar a permeabilidade superficial, das madeiras tratadas e não tratadas, à água, foi utilizada a técnica de ângulo de contato. Para tanto, um goniômetro Dataphysics, modelo OCA (Figura 20) foi utilizado. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais (Laboratorio de Materiales) da Universidad del País Vasco (EHU/UPV – Espanha).

Para a realização do ensaio, em cada um dos tratamentos e nas madeiras controle, foram selecionadas quatro amostras do cerne e quatro amostras do alborno que foram inicialmente estabilizadas a 12% de TU em câmara climática.

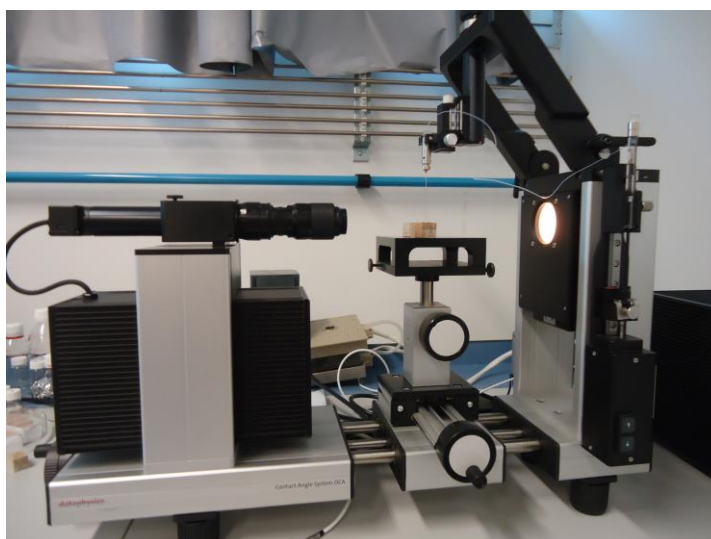


Figura 20- Goniômetro (Dataphysics, modelo OCA) utilizado nos ensaios de molhabilidade.

O ângulo de contato foi determinado de acordo com o método da gota séssil com água deionizada (5 μ l) em três pontos distintos da superfície das amostras de madeira. O comportamento da gota foi avaliado a partir da cinética de absorção em cinco momentos distintos, após 5, 25, 45, 65 e 85 segundos de contato da gota com a superfície da madeira, nas seções longitudinal tangencial e longitudinal radial. O volume da gota foi medido na mesma cinética de molhabilidade e fornecido pelo equipamento, o qual calcula esta quantidade através de sua câmera frontal e superior. Os valores médios de ângulo de contato e volume da gota, foram obtidos a partir da média dos três pontos medidos em cada amostra e para cada seção anatômica.

4.3.5 Resistência a ação de agentes xilófagos

Para a análise de resistência da madeira a ação de agentes xilófagos foi realizado um ensaio acelerado *in vitro* com os fungos apodrecedores de madeira: *Trametes versicolor* (Linnaeus ex Fries) Pilat e *Gloeophyllum trabeum* (Persoon ex Fries) Murrill. O primeiro fungo é causador de podridão branca em angiospermas e o segundo causador de podridão parda em angiospermas e gimnospermas.

Foram confeccionadas 12 amostras de cerne e 12 de alburno para cada tratamento e espécie, nas dimensões de 15 x 15 x 9 mm³ (comprimento, largura e espessura, respectivamente), totalizando 192 amostras. As mesmas foram divididas em placas de petri contendo ágar malte como substrato (Figura 21a).

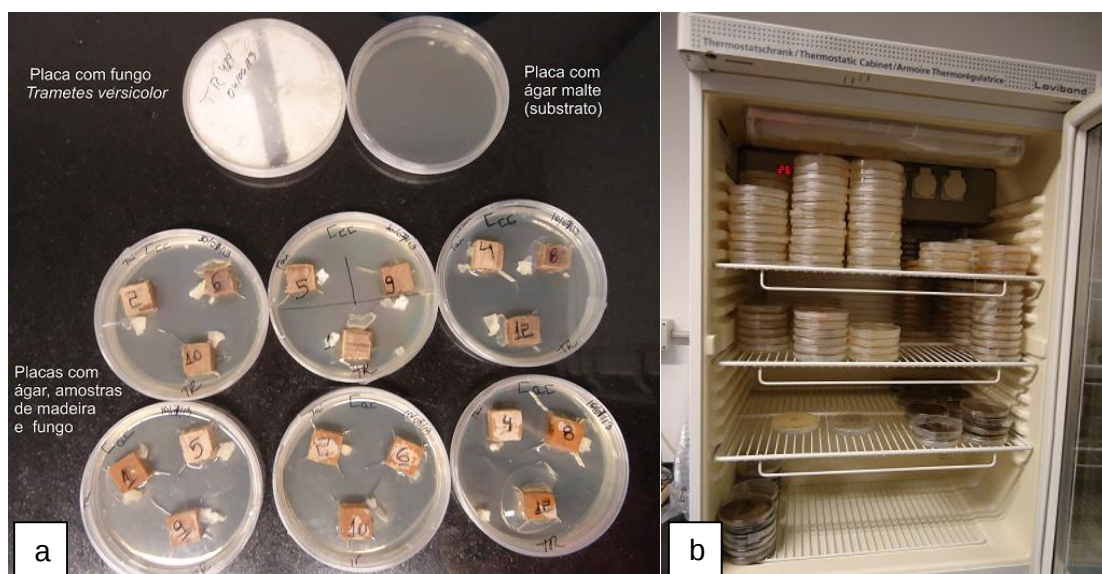


Figura 21 - Ilustração de preparo do material para ensaio acelerado *in vitro* com fungos apodrecedores (a); Câmara de controle microbiológico (b).

O ensaio teve duração de quatro meses, onde as amostras foram mantidas em câmara microbiológica climatizada (Figura 21b) e foi realizado no Laboratório de Engenharia Química (Laboratorio de Ingeniería Química) da Universidad del País Vasco (EHU/UPV – Espanha), conforme norma EN 113 (1996).

4.3.6 Análise química

Para o ensaio de caracterização química utilizando-se de alguns cp's de cerne e alburno do ensaio mecânico, fez-se a moagem destes em um moinho de facas tipo Willey e utilizou-se o material passante na peneira de 40 mesh e retido na peneira de 60 mesh, conforme Tappi T257 cm-85 (1996).

4.3.6.1 Teor de extrativos

A análise de teor de extrativos foi realizada por solubilidade em etanol/tolueno e seguiu-se a norma Tappi T204 cm-97(1997). Os reagentes utilizados foram na proporção de 1:2 e o aparelho de extração foi do tipo Soxhlet (Figura 22).



Figura 22 - Bateria de extrações com aparelho do tipo Soxhlet.

As extrações foram realizadas com um mínimo de 24 sifonadas, por um período de 5 a 6 horas e as quantificações foram realizadas através da equação 6.

$$\text{Extrativos} = \frac{(W_e - W_b)}{W_p} * 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

We - Massa do frasco com os extrativos, seco em estufa ($105 \pm 3^\circ\text{C}$) (g);

Wb - Massa do frasco vazio seco em estufa a ($105 \pm 3^\circ\text{C}$) (g);

Wp - Massa da amostra de madeira livre de umidade (g).

4.3.6.2 Solubilidade em hidróxido de sódio (NaOH) a 1%

A análise de solubilidade da madeira em hidróxido de sódio é um parâmetro que pode ser utilizado para verificar a degradação do material, pois o NaOH ataca as cadeias de hemicelulose e se elas estiverem frágeis acabam se dissolvendo em maior proporção nessa solução alcalina. Até mesmo frações de celulose se dissolvem. Uma madeira com teor elevado de hemiceluloses ou que tenha sofrido degradação microbiológica por apodrecimento tem valores altos para essa solubilidade.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Química (Laboratorio de Ingeniería Química) da Universidad del País Vasco (EHU/UPV – Espanha) e seguiu-se norma Tappi T212 om-98 (1998). Para tanto, pesou-se $2 \pm 0,1$ g de amostra de madeira em um erlenmeyer de 250 ml e adicionou-se 100 ml da solução de hidróxido de sódio a 1% para posterior banho-maria a $97-100^\circ\text{C}$, por 60 minutos. Após, filtrou-se a amostra e lavou-se com 100 ml de água quente (60°C). Adicionou-se 25 ml de ácido acético a 10% durante 1 - 2 minutos e lavou-se novamente com água quente até obter pH neutro. Então, secou-se as amostras em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 24h, resfriou-se em um dessecador e pesou-se o conjunto. A solubilidade em hidróxido sódio foi quantificada conforme equação 7.

$$\text{Solúveis em NaOH} = \frac{(A-B)}{A} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

Solúveis em NaOH - (%);

A - Massa (livre de umidade) antes da extração (g);

B - Massa seca em estufa a ($105 \pm 3^\circ\text{C}$) após a extração (g);

4.3.6.3 Solubilidade em água quente

Os compostos extraíveis por água são geralmente caracterizados por açúcares simples, taninos solúveis em água, pigmentos, dentre outros. O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Química (Laboratorio de Ingeniería Química) da Universidad del País Vasco (EHU/UPV – Espanha) e seguiu-se a norma TAPPI T207 om-93 (1993). Para a determinação desses extrativos, foram utilizados 2,0 g de serragem que foram mantidas por 3 horas na temperatura de ebulição da água. Após a extração, as amostras foram filtradas em cadinhos de porosidade 2, lavadas com 200 ml de água destilada quente e secas em estufa à temperatura de $105 \pm 2^\circ\text{C}$ até peso constante. Os extrativos solúveis foram calculados conforme equação 8.

$$\text{Solúveis em água quente} = \frac{(A-B)}{A} * 100 \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

Solúveis em água quente - Teor de extrativos solúveis em água quente (%);

A - Massa inicial (livre de umidade) a $(105 \pm 3^\circ\text{C})$, (g);

B - Massa final após extração (g).

4.3.6.4 Teor de Lignina

Para a determinação do teor de lignina seguiu-se a norma Tappi T222 om-98 (1998) e o ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Química (Laboratorio de Ingeniería Química) da Universidad del País Vasco (EHU/UPV – Espanha). Primeiramente colocou-se 1 g de madeira moída, livre de extrativos, em 15ml da solução de ácido sulfúrico 72%, de forma lenta e sob agitação constante, deixando o ácido agir por duas horas à temperatura ambiente. Após, acrescentou-se 560 ml de água destilada, de modo a obter-se a porcentagem de ácido sulfúrico igual a 3% e levou-se o conteúdo para ebulição por um período de quatro horas. Terminado o processo, filtrou-se (a vácuo) a solução. Do primeiro filtrado reservou-se amostra líquida para posterior análise dos açúcares. Após, lavou-se o material sólido com água

destilada até pH neutro. O resíduo foi seco em estufa a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$, até massa constante. Determinou-se o teor de lignina Klason através da equação 9.

$$\frac{P_f}{P_i} \times (100 - \% \text{extrativos}) \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

Lignina - Teor de lignina insolúvel em ácido (%);

Pi - Peso inicial da amostra (livre de extrativos) (g);

Pf - Peso final da amostra (g)

4.3.6.5 Pirólise-Gases/Massas

Os extrativos solúveis em etanol/tolueno foram analisados qualitativa e quantitativamente por pirólise acoplada a cromatografia gasosa e a espectrometria de massas (Pi- CG/EM), nos tratamentos extremos (T_0 e T_{12}), por meio da técnica de pirólise para fragmentação das amostras. O ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Química (Laboratorio de Ingeniería Química) da Universidad del País Vasco (EHU/UPV – Espanha).

A pirólise foi efetuada utilizando um Pyroprobe 5150 CDS analítico. A temperatura de pirólise foi de 650°C durante 15 segundos com uma taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C mseg}^{-1}$. Em seguida, os produtos foram analisados pelo instrumento de CG/EM (Figura 23). O CG (7890A) –EM (5975C MSD inerte com detector de eixo triplo) Agilent, estava equipado com uma coluna capilar HP-5MS ((5%-fenil)-metilpolissiloxano, 60 m 0,25 milímetros). O gás Hélio foi utilizado como gás de arraste. O programa foi iniciado com temperatura de 50°C e manteve-se por 2 minutos nesta temperatura. Em seguida, a temperatura foi elevada para 120°C a 10°C/min e mantida por 5 min, aumentada para 280°C a 10°C/min , e mantida por 8 minutos e, finalmente, aumentada para 300°C a 10°C/min e mantida por 10 min.



Figura 23 - Pyroprobe 5150 CDS analítico e CG (7890A) –EM (5975C MSD inerte com detector de eixo triplo) Agilent.

4.3.6.6 Cromatografia Líquida de Alta Performance (HPLC)

O conteúdo de alguns açúcares principais (glucose, xilose e arabinose) presentes na madeira foi determinado pela técnica de cromatografia líquida de alta performance (HPLC) no Laboratório de Engenharia Química (Laboratorio de Ingeniería Química) da Universidad del País Vasco (EHU/UPV – Espanha). Para tanto, foi utilizado o líquido oriundo dos ensaios lignina Klason (Figura 24), previamente separado, e o equipamento Jasco LC-Net II/ADC com um detector de arranjo de fotodiodos MD-2018Plus, detector de índice de refração RI-2031Plus e Rezex ROA_ Ácido Orgânico H + (8%) de coluna.

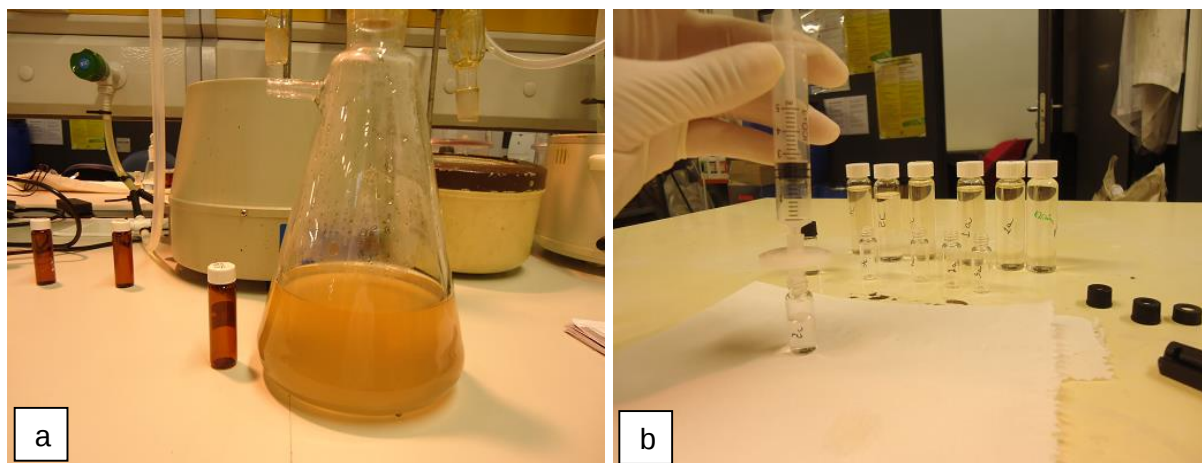


Figura 24 - Primeiro filtrado de lignina insolúvel em ácido (a) Filtragem das amostras para análise dos açúcares no HPLC (b).

Uma dissolução de 0,005 N de H_2SO_4 , com 100% de água deionizada e desgaseificada foi utilizada como a fase móvel. As condições da injeção de amostras foram a 30°C , 0,35 ml/min de fluxo e volume de 40 μL .

4.3.6.7 Espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (ATR-IR)

Aplicou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (ATR-IR), nos extrativos solúveis em etanol/tolueno dos tratamentos extremos (T_0 e T_{12}). O objetivo foi de visualizar as modificações químicas ocorridas nos grupos funcionais dos compostos extraídos, no tratamento com tempo máximo de submersão em água e relacionar ao controle.

Para a realização dos ensaios, utilizou-se um espectrofotômetro Nicolet Nexus 470 disponível em sala climatizada no Laboratório de Materiais (Laboratorio de Materiales) da Universidad del País Vasco (EHU/UPV – Espanha). O equipamento foi configurado para a realização de 32 varreduras em transmitância, resolução de 4 cm^{-1} e leituras entre 4000 e 700 cm^{-1} .

5 Resultados e Discussão

- Módulo de Elasticidade (MOE) e da Tensão Máxima (MOR)

A estatística descritiva dos valores médios e desvio padrão do Módulo de Elasticidade (MOE) e da Tensão Máxima (MOR) de carga, detectados para as duas espécies estudadas, encontram-se no Apêndice A. A análise dos resultados do MOE e MOR ocorreu a partir da análise de variância ANOVA (Tabela 3), por meio do software estatístico Statgraphics Centurion XV considerando como fatores: tratamentos (T₀, T₄, T₈, T₁₂), posição axial na tora (topo, intermediário e base) e interação entre eles. Posteriormente, com os dados que apresentaram diferença estatística, ou seja, quando observado valor de probabilidade significativo ($p < 0,05$), em que rejeita-se a hipótese nula, foi feito o teste de médias LSD de Fisher em nível de 5% de probabilidade de erro (Tabela 4).

Tabela 3 - ANOVA fatorial para MOE e MOR das espécies *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus grandis*

Espécie	Variável	Fator	SQ	GL	QM	Razão f
<i>C. citriodora</i>	MOE	Tratamento	4,69x10 ⁸	3	1,56 x10 ⁷	8,76**
		Posição	1,98x10 ⁸	2	9,90 x10 ⁷	5,54**
		Interação	5,11x10 ⁷	6	8,53 x10 ⁶	0,48 ^{ns}
	MOR	Tratamento	15418,9	3	5139,62	4,95**
		Posição	2038,49	2	1019,25	0,98 ^{ns}
		Interação	7386,02	6	1231	1,19 ^{ns}
<i>E. grandis</i>	MOE	Tratamento	5,06x10 ⁸	3	1,69 x10 ⁸	11,41**
		Posição	5,63x10 ⁷	2	2,82 x10 ⁷	1,91 ^{ns}
		Interação	2,73x10 ⁷	6	4,55 x10 ⁶	0,31 ^{ns}
	MOR	Tratamento	20721,8	3	6907,26	5,6**
		Posição	882,31	2	441,16	0,36 ^{ns}
		Interação	2181,36	6	363,56	0,29 ^{ns}

Obs.: SQ – soma dos quadrados; GL – grau de liberdade; QM – quadrado médio; ** - significativo em nível de 1% de probabilidade de erro; * - significativo em nível de 5% de probabilidade de erro; ns – não significativo.

Como pode ser visto na tabela 3, para ambas espécies e variáveis, a Razão-f para interação dos fatores não é significativa estatisticamente, assim, não existe interação entre os fatores tratamento e posição, ou seja, os fatores se comportam de forma isolada. Ao analisar o MOE e MOR para o fator tratamento isoladamente, em ambas espécies, observa-se diferença estatística significativa, com 1% de probabilidade de erro, já para o fator posição, apenas o MOE da espécie *Corymbia citriodora*, apresentou diferença estatística significativa, com 1% de probabilidade de erro.

Tabela 4 - Valores médios para MOE e MOR do desvio padrão e teste de médias LSD de Fisher nos fatores que apresentaram diferença estatística significativa

Espécie	Fator		MOE (MPa)	MOR (MPa)
<i>C. citriodora</i>	Tratamento	0	18854,5 ± 5122,71 c	161,191 ± 37,13 b
		1	17174,2 ± 3927,6 b	150,86 ± 27,46 ab
		2	15489,5 ± 3416,01 a	141,1 ± 27,92 a
		3	18352,4 ± 4288,9 bc	154,909 ± 34,53 b
	Posição	Topo	18074,9 ± 4545,88 b	
		Int.	18204,1 ± 4228,11b	-
		Base	16389 ± 4363,29 a	
<i>E. grandis</i>	Tratamento	0	13565,6 ± 051,21 c	109,9 ± 36,36 b
		1	10444,7 ± 3284,59 a	90,57 ± 30,94 a
		2	10247,5 ± 3305,97 a	87,41 ± 30,9 a
		3	12253,7 ± 4428,98 b	99,43 ± 39,24 ab

Obs.: Int. – intermediário; T₀ – amostras controle; T₄ – tratamento referente a 4 meses; T₈ – tratamento referente a 8 meses; T₁₂ – tratamento referente a 12 meses; Médias seguidas de letras minúsculas distintas, dentro de cada fator, diferem estatisticamente entre si.

Ao analisar, através da tabela 4, a diferença estatística para o fator tratamento, verificou-se que os valores médios de MOE e MOR, para ambas espécies, apresentaram uma queda de valores até o T₈, período de tempo considerado crítico neste estudo, e um posterior aumento da média no T₁₂, retornando a valores próximos ao apresentado nas amostras sem tratamento (T₀). Na literatura não foram encontrados trabalhos que expliquem o comportamento de perda desta propriedade e a posterior recuperação da mesma, para a madeira submetida a este tipo de tratamento. Notou-se que o distinto comportamento apresentado no T₈, também

ocorreu para as propriedades químicas e físicas (discutidas posteriormente), onde ocorreram maiores quedas de açúcares e aumento de lignina. Entretanto, teoriza-se que a diminuição do MOE e MOR até 8 meses (T_8) possa ter ocorrido devido a uma fragilização na microestrutura da madeira, em função do longo período de submersão em água, com mudança no ângulo da microfibrila, o qual afeta diretamente o MOE e MOR (VIA et al., 2009) e assim, acredita-se que após este período possa ter ocorrido um rearranjo celular microestrutural.

A diferença estatística nos valores médios de MOE para o fator posição, na espécie *Corymbia citriodora*, estão apresentados na tabela 4. Observa-se que a base das árvores apresentou menores valores que as demais posições, diferente do comportamento encontrado por Izekor et al. (2010) e Ogunsanwo e Akinlade (2011), que encontraram variações moderadas destas propriedades decrescendo da base em direção ao topo. No entanto, Machado et al. (2014) afirmam que a variação longitudinal é muito mais significativa para a massa específica do que para as propriedades mecânicas. Além disso, para o MOR do *Corymbia citriodora* e MOE e MOR do *Eucalyptus grandis*, não ocorreram diferenças estatísticas em função da posição axial na árvore e conforme Panshin e de Zeeuw (1980), o índice de uniformidade axial elevado é considerado uma vantagem para utilização da madeira, especialmente em aplicações estruturais.

O comportamento mecânico em função do tempo de submersão em água da madeira para as duas espécies estudadas pode ser melhor visualizado na figura 25.

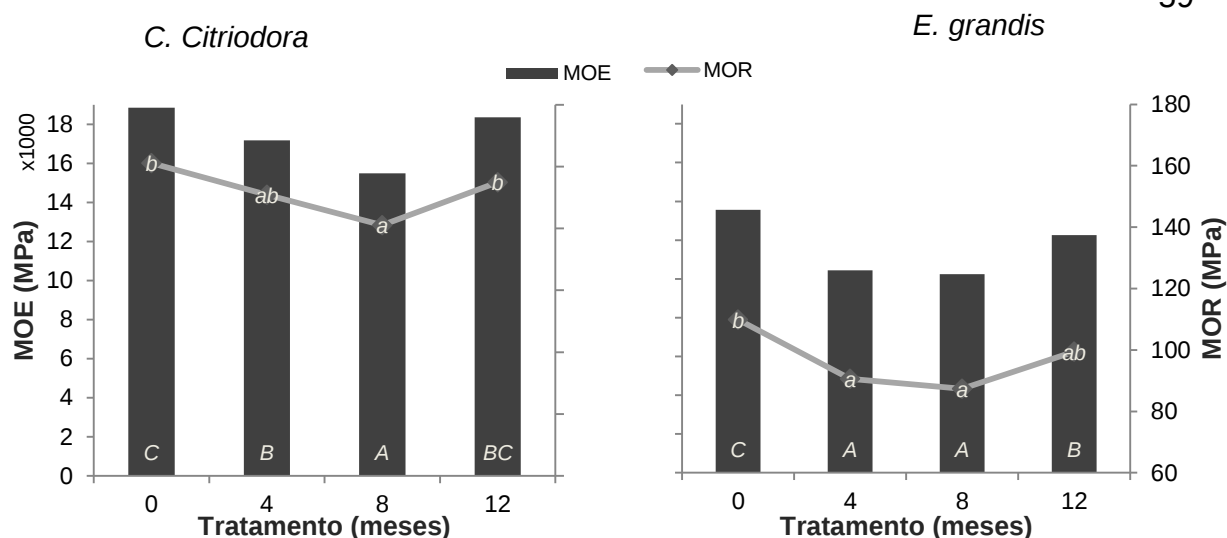


Figura 25 - Valores médios e teste de médias LSD de Fisher, em nível de 5% de probabilidade de erro, para MOE e MOR em função do tempo, obtido em todos os tratamentos, sem levar em consideração o fator posição. Em que: letras maiúsculas distintas representam a diferença estatística para MOE (colunas) e letras minúsculas distintas representam a diferença estatística para MOR (linhas).

Com base na figura 25, observa-se claramente a tendência de queda dos valores de MOE e MOR até o T₈, nas duas espécies, bem como, o posterior aumento no período T₁₂. Este aumento das médias na espécie *C. citriodora*, para MOE e MOR, representa retorno ao mesmo grupo estatístico do T₀, bem como, para o MOR do *E. grandis*, este comportamento também representa retorno ao grupo estatístico do T₀. Tal resultado mostrou que, o tratamento de submersão de madeira em água, para as espécies *C. citriodora* e *E. grandis*, não tem efeito negativo nas propriedades mecânicas, quando o período de exposição for de 12 meses.

- Massa Específica Aparente (ME) a 12%

As figuras 26 e 27 apresentam os resultados de massa específica aparente a 12% para as madeiras *C. citriodora* e *E. grandis*, respectivamente, no sentido medula-casca e base-topo. Na composição dos gráficos adotou-se cores frias, como o azul e o verde, para os menores valores de ME, e cores quentes, como o amarelo, o laranja e o vermelho, para os maiores valores de ME.

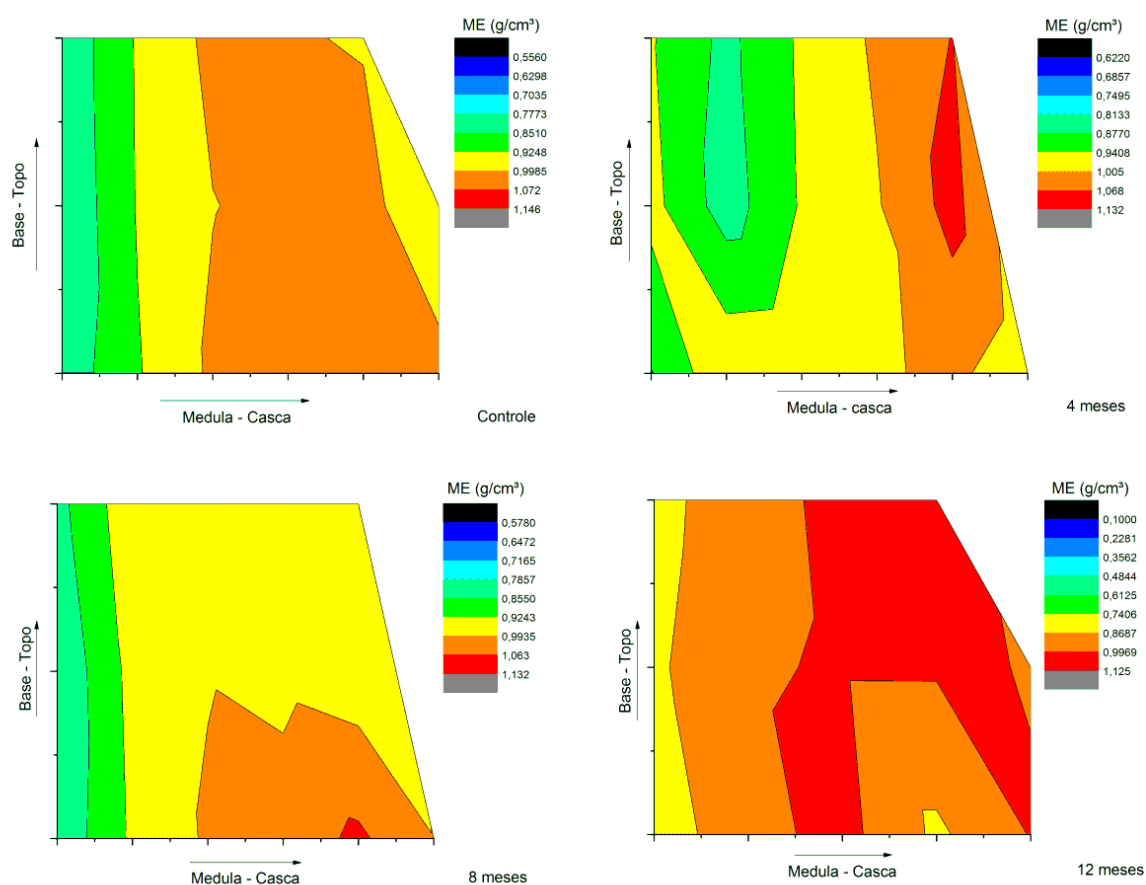


Figura 26 - Massa específica aparente (ME) das amostras controle e encharcadas observada na madeira da espécie *Corymbia citriodora*, no sentido medula-casca e base-topo, observada nos diferentes tratamentos.

Com base em análise visual da figura 26, observou-se que para a madeira da espécie *Corymbia citriodora* as cores amarelo e laranja aparecem nas amostras controle e que as cores amarelo, laranja e vermelha (maiores ME) são encontradas nas amostras do T₄, na região próxima a casca e ao topo, nas amostras do T₈, com maior densificação próxima à casca e a base, e nas amostras do T₁₂, altamente densificadas e homogêneas na região da base ao topo e da medula à casca. Os resultados obtidos mostram que ocorre densificação na madeira encharcada e que esta é diretamente proporcional ao tempo de tratamento.

Ainda na figura 26, pode ser verificado o crescimento intensificado da ME na direção da medula para à casca, conforme indicado na literatura (CARMO, 1996; GATTO et al., 2010; RIBEIRO et al., 2011; LOURENÇON et al., 2013).

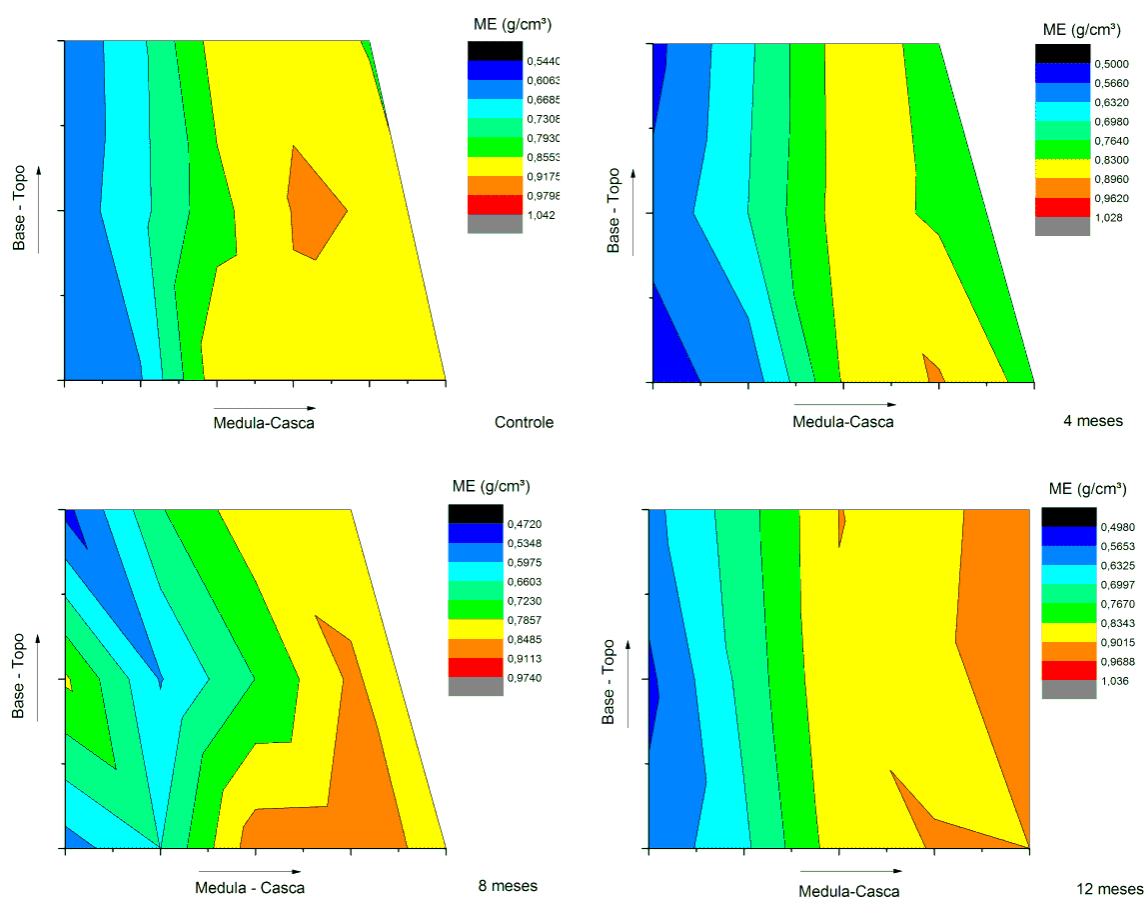


Figura 27 - Massa específica aparente (ME) das amostras controle e encharcadas observada na madeira da espécie *Eucalyptus grandis*, no sentido medula-casca e base-topo, nos diferentes tratamentos.

Quanto a análise visual da massa específica aparente da madeira da espécie *E. grandis* na figura 27, observou-se a ocorrência de crescimento da ME no sentido da medula para a casca, porém, com intensidade bem menor do que o ocorrido na espécie *C. citriodora*. Além disto, também, é possível observar que a maior concentração e homogeneização da ME ocorreu no tratamento T₁₂ em região próxima a casca indo da base ao topo.

Os resultados obtidos demonstram que o processo de encharcamento possibilita o crescimento da massa específica aparente e que a intensidade desta está relacionada a espécie de madeira tratada.

Conforme Burger e Richter (1991), a ME reflete a composição química e o volume de matéria lenhosa por peso e é, talvez, a característica tecnológica mais importante da madeira, pois dela dependem estreitamente outras propriedades. Como o comportamento apresentado pelas duas espécies testadas quanto à ME pode ser

relacionado a possíveis alterações na composição química da madeira, devido ao processo de encharcamento, este será revisto mais adiante, no item de discussão das propriedades químicas.

- Molhabilidade

A figura 28 exemplifica o comportamento típico ocorrido na superfície da madeira no cerne e alburno em função do tratamento.

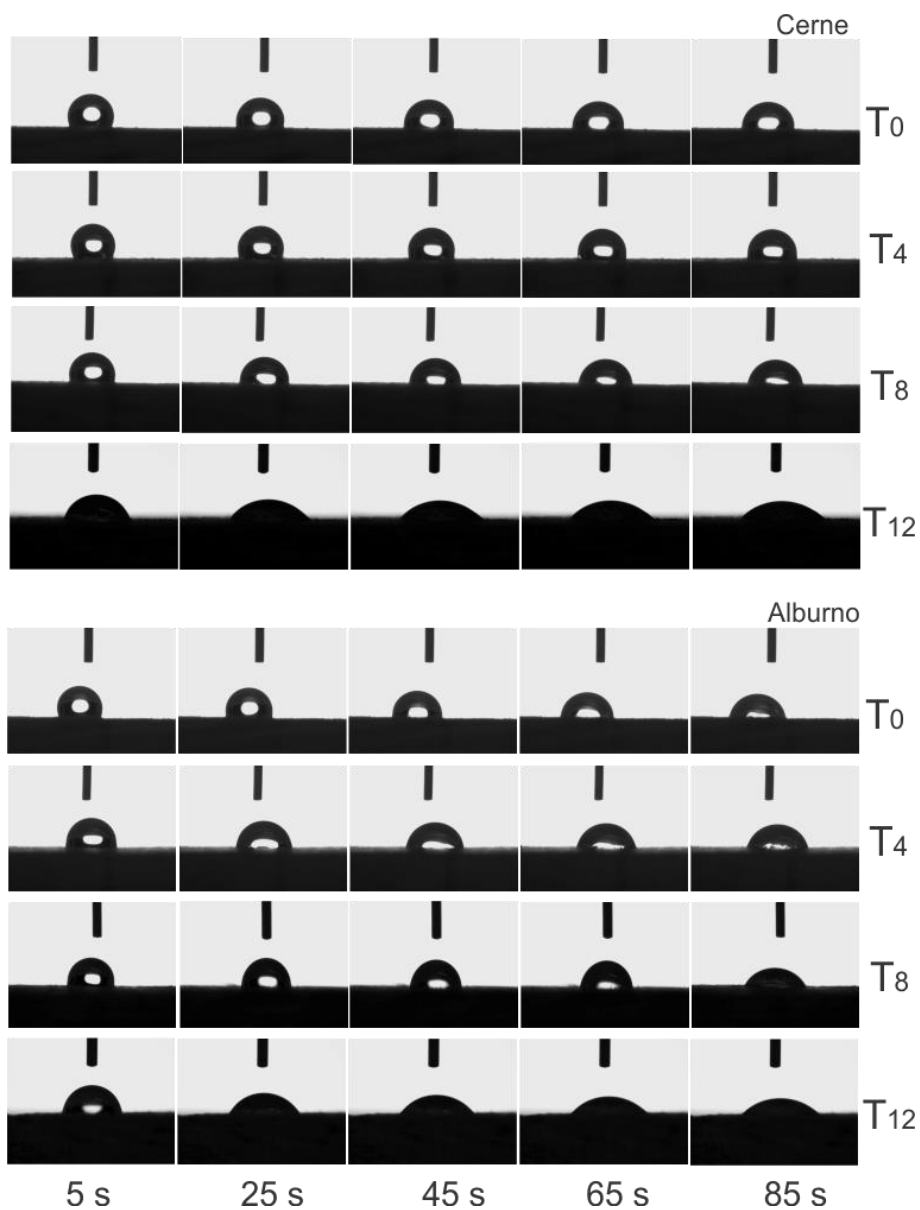


Figura 28 - Comportamento típico da gota na superfície da madeira de cerne e alburno em função do tratamento realizado.

Através de uma análise visual do comportamento típico da gota na superfície da madeira, por meio da figura 28, observa-se que em todos os casos a gota decresce com o decorrer do tempo e que em ambos os lenhos do T₁₂ ocorre um espalhamento da gota bastante visível.

Os resultados referentes ao ângulo de contato e volume da gota estão resumidos na figura 29, para as madeiras testadas da espécie *Corymbia citriodora*, e na figura 30, para as madeiras da espécie *Eucalyptus grandis*.

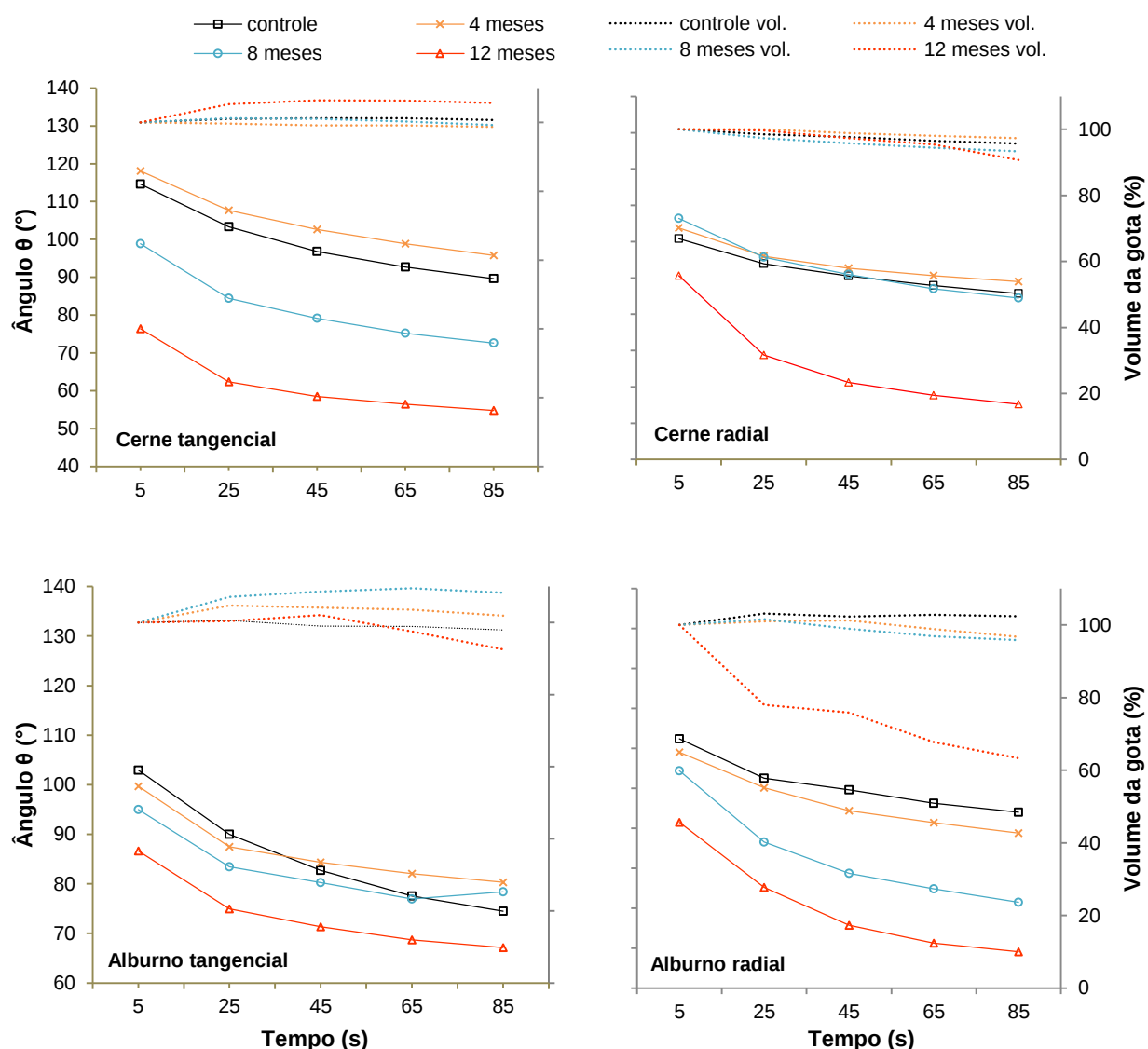


Figura 29 - Análise da molhabilidade da madeira da espécie *Corymbia citriodora*, a partir da determinação do ângulo de contato e volume da gota em função do tempo de submersão em água.

Os quatro casos observados na figura 29 mostraram-se bastante similares quanto ao ângulo de contato para o T₁₂, o qual apresentou menor ângulo durante toda

cinética de molhabilidade, quando comparado ao controle e demais tratamentos, conforme já visualizado na figura 28.

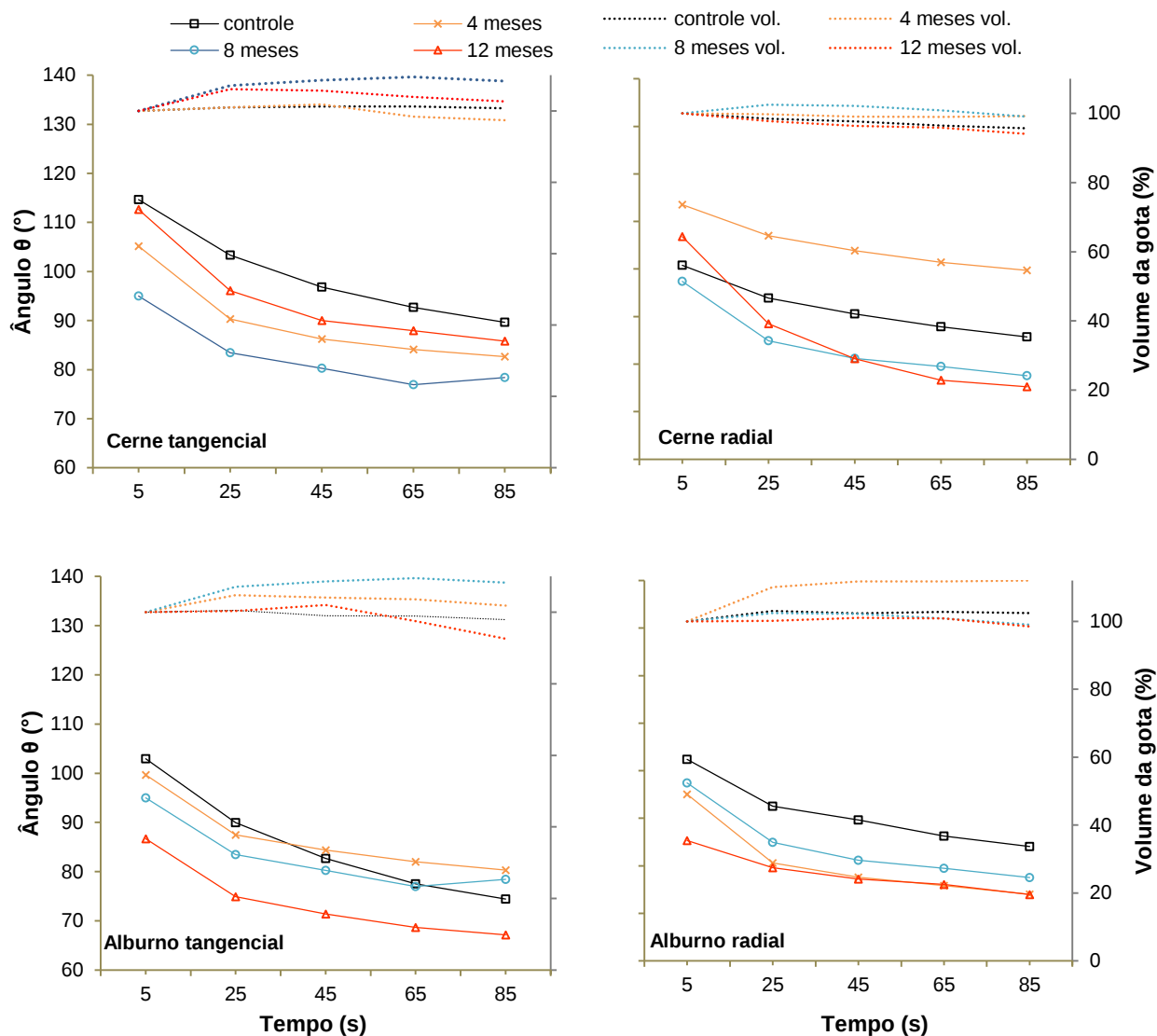


Figura 30 - Análise da molhabilidade da madeira da espécie *Eucalyptus grandis*, a partir da determinação do ângulo de contato e volume da gota em função do tempo de submersão em água.

No gráfico da figura 30, percebe-se que o ângulo de contato para o último tratamento T₁₂, no albarno em ambas seções anatômicas, foi sempre menor que as amostras controle e demais tratamentos.

Para o material controle do cerne tangencial, de ambas espécies (Figura 29 e 30), observa-se a presença de caráter hidrofóbico, que refere-se ao ângulo superior a 90°, (POGORZELSKI et al., 2013), comportamento também observado para o cerne

radial até metade da cinética. No alburno controle, de ambas espécies e seções anatômicas, o comportamento é em um primeiro momento hidrofóbico, porém o ângulo baixa de 90° com o tempo, devido a característica hidrofílica natural da madeira (HAKKOU et al., 2005; CADEMARTORI et al., 2013). Estes resultados mostram que ambas espécies quando avaliadas sem tratamento, principalmente no cerne, apresentam naturalmente alta hidrofobicidade superficial.

O volume da gota, em todos os casos analisados, para ambas espécies, mostrou-se constante no cerne em ambas seções anatômicas. No alburno ocorreram pequenas variações durante a cinética de molhabilidade, justificada pela menor estabilidade anatômica deste lenho, todavia, na seção anatômica radial do alburno, as variações do volume foram mais acentuadas, e este comportamento explica-se devido a menor homogeneidade anatômica nesta superfície (BRISOLARI, 2008).

Apesar da diminuição do ângulo θ com o tratamento aplicado, em todos os casos testados, ocorreu estabilidade do volume da gota ao longo da cinética de molhabilidade, ou seja, a diminuição do ângulo justifica-se pelo espalhamento da gota na superfície da madeira e não pelo aumento de absorção pela mesma. Tais fatos podem ser justificados pelo aumento da massa específica aparente das madeiras encharcadas e, conseqüente, redução da porosidade (MARRA, 1992).

- Teor de extrativos

A figura 31 apresenta o teor de extrativos solúveis em etanol/tolueno das amostras controle e encharcadas das espécies *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus grandis*. O cerne e o alburno da madeira foram separados para que se pudesse analisar o comportamento do teor de extrativos em função do tempo nos dois tipos de lenho, os quais são bastante distintos (BERTAUD; HOLMBOM, 2004; WIEDENHOEFT, 2010; MONTEOLIVA et al., 2012).

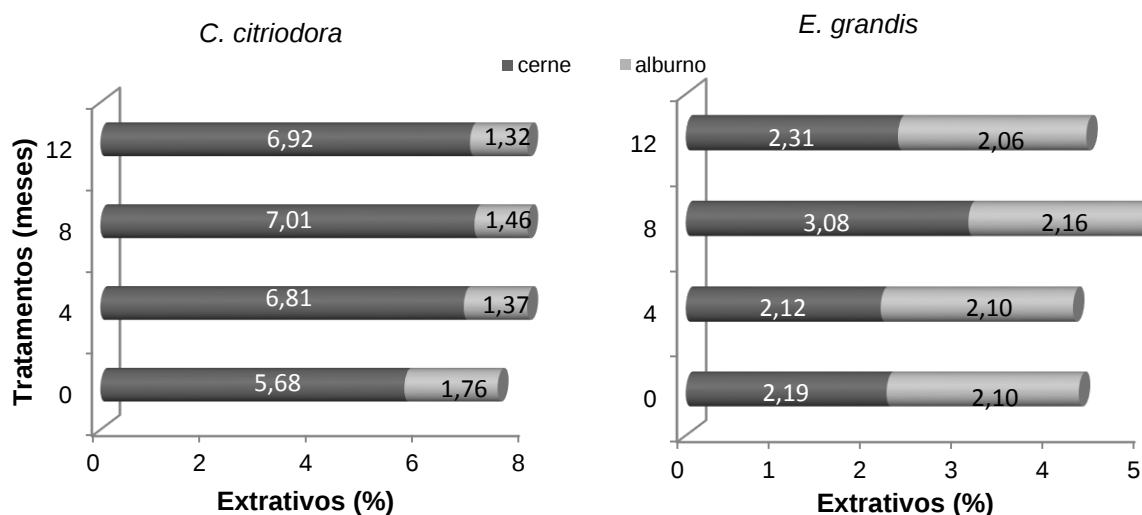


Figura 31 - Teores de extrativos solúveis em etanol/tolueno do cerne e alburno para as espécies *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus grandis*, em função do tempo de submersão em água.

Analisando-se na figura 31 os extrativos das amostras controle da madeira de *Corymbia citriodora* observa-se que estes se apresentam com 5,68% para o cerne e 1,76% para o alburno. Os valores de extrativos dessas amostras mostram-se distintos aos encontrados em outros estudos realizados utilizando os mesmos solventes, sem distinção de lenho, tais como 12,1%, (OLIVEIRA et al., 2005) e 2,43% (MAGALHÃES et al., 2012), confirmam a heterogeneidade e complexidade deste material. Já para as amostras controle da espécie *Eucalyptus grandis* o teor de extrativos foi de 2,19% no cerne e 2,10% no alburno. Situação semelhante aos valores encontrados em trabalhos com os mesmos solventes e espécie, porém sem distinção de lenhos (BARBOSA et al., 2005; SILVÉRIO, 2008; BATISTA, 2012).

Comparando-se a quantidade de extrativos nos diferentes lenhos verifica-se, que, em ambas espécies, o cerne apresenta um percentual de extrativos maior que o alburno, (BATISTA, 2012; MORAIS; PEREIRA, 2012). As quantidades de extrativos encontradas na espécie *Corymbia citriodora* são, em média, 50% maiores que as encontradas na espécie *Eucalyptus grandis*.

Ao analisar-se o comportamento das madeiras em função do tempo de encharcamento, observa-se que para a espécie *Corymbia Citriodora*, no cerne, ocorreu um aumento gradativo do percentual de extrativos, chegando a 17,9% mais no T₁₂ quando comparado ao T₀, e no alburno é observado o inverso, ou seja, para os três tratamentos ocorreu menor percentual de extrativos do que os da amostra controle. O decréscimo máximo observado foi de 25% no tratamento T₁₂ em relação

ao T₀. Com relação a espécie *Eucalyptus grandis* percebe-se pouca alteração nas quantidades de extrativos, excetuando as amostras do tratamento T₈ que sofreram um acréscimo de 28,9% em relação as da amostra controle (T₀).

Os resultados obtidos demonstram que o processo de encharcamento aumentou a quantidade de extrativos na madeira da espécie *Corymbia citriodora* e pouco alterou a quantidade destes na madeira da espécie *Eucalyptus grandis*. Considerando que os extrativos conferem durabilidade natural a madeira (WIEDENHOEFT, 2010), pode-se concluir que o processo de encharcamento utilizado melhorou as condições de vida útil da madeira da espécie *Corymbia Citriodora* e pouco influenciou nesta condição para a madeira da espécie *Eucalyptus grandis*.

- Teor de lignina insolúvel em ácido

A quantificação de lignina insolúvel em ácido sulfúrico 72% está apresentada na figura 32, para as duas espécies estudadas.

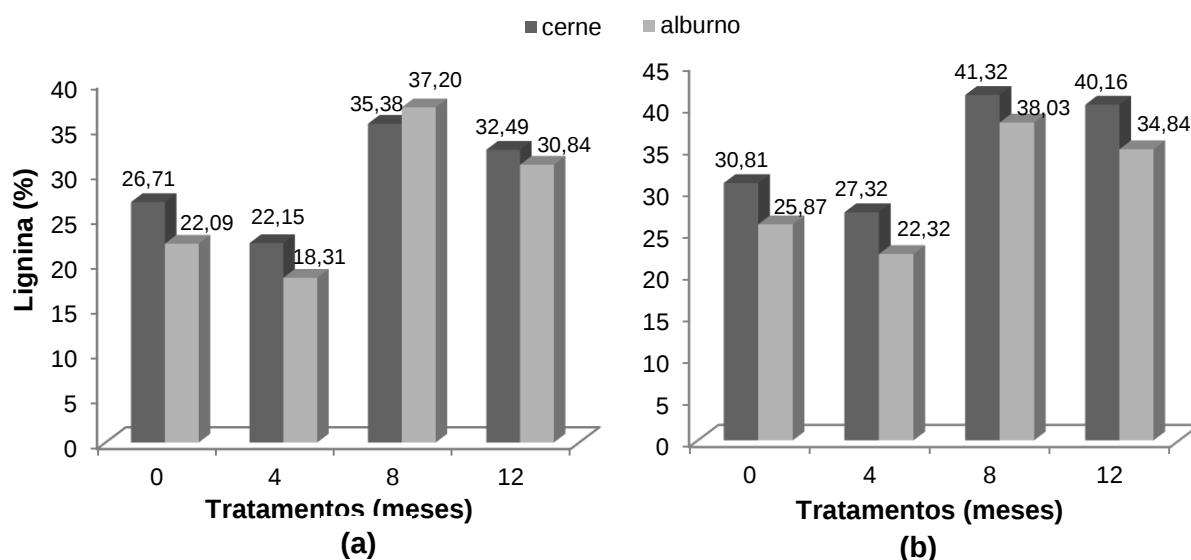


Figura 32 - Teor de lignina insolúvel em ácido do cerne e alburno das espécies de madeira *Corymbia citriodora* (a) e *Eucalyptus grandis* (b), em função do tempo de submersão em água.

Como demonstrado nos gráficos da figura 32, em ambas espécies, o percentual de lignina foi sempre maior no cerne que no alburno, exceto para as amostras do tratamento T₈ do cerne da espécie *C. citriodora*. Os resultados obtidos reafirmam a característica deste componente químico nos lenhos da madeira já observados por outros autores (FENGEL; WEGENER, 2003; BERTAUD; HOLMBOM, 2004).

Com base na figura 32 observa-se que tanto o cerne quanto o alburno de ambas espécies, inicialmente, apresentaram uma queda nos valores de lignina seguido de posterior aumento a partir do tratamento T₈. O maior percentual de lignina apresentado nos dois últimos tratamentos (T₈ e T₁₂) está relacionado a redução de valores de outros componentes da madeira passíveis de serem extraídos com a água, tais como sais, carboidratos simples, polissacarídeos e algumas substâncias fenólicas (SILVÉRIO, 2008). Dessa forma, se o conteúdo de carboidratos (apresentado posteriormente), apresenta menores valores em função do tratamento, a proporção de lignina, a qual é justamente uma substância complexa, amorfa e difícil de extrair (CHAKAR; RAGAUSKAS, 2004), apresenta maiores valores, suprimindo em proporção a redução. Em madeiras tratadas termicamente, o aumento proporcional da lignina devido à queda de holocelulose já foi observado em trabalhos de Esteves et al. (2011) e Mohareb et al. (2012).

- Solubilidade em hidróxido de sódio (NaOH) a 1%

A figura 33 apresenta os valores de solubilidade em NaOH a 1% para as espécies estudadas.

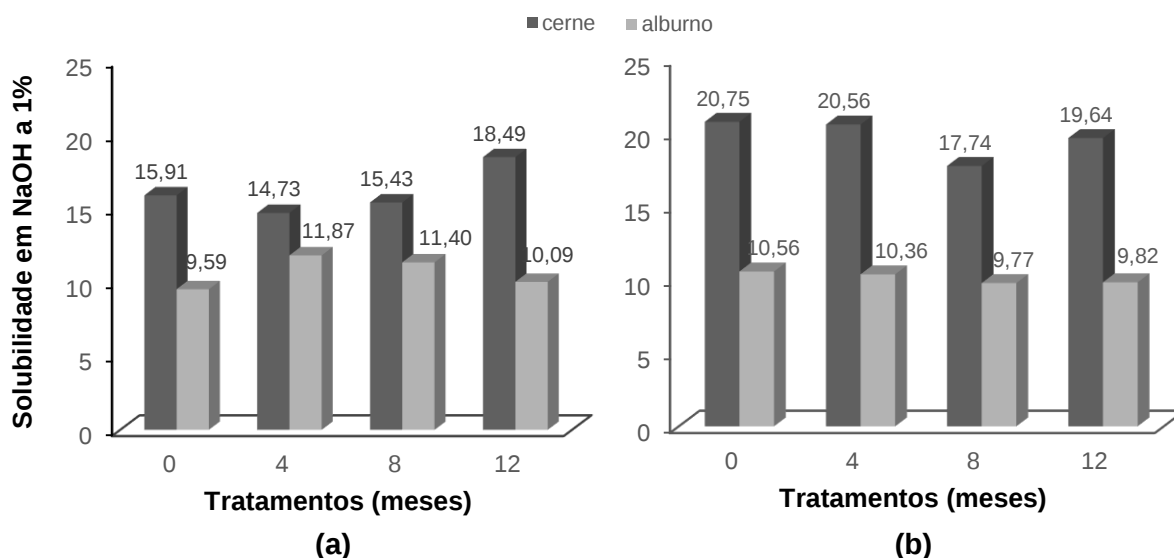


Figura 33 - Solubilidade em hidróxido de sódio a 1% para cerne e alburno das espécies de madeira *Corymbia citriodora* (a) e *Eucalyptus grandis* (b), em função do tempo de submersão da madeira em água.

Em análise visual comparativa das amostras sem tratamento (T_0) de ambas espécies estudadas, nos gráficos da figura 33, notou-se maiores percentuais para a madeira da espécie *Eucalyptus grandis*, tanto no cerne quanto no alburno, o que pode ser justificado pelo maior conteúdo de glucose encontrado para esta espécie (verificado em análise dos açúcares por HPLC) e consequente maior solubilidade em NaOH a 1%.

A solubilidade em hidróxido de sódio a 1% no cerne das amostras de madeira da espécie *Corymbia citriodora* (Figura 33a) apresenta pequena variação, exceto para as amostras do tratamento T_{12} , cujo aumento no percentual pode representar uma fragilização ou degradação das hemiceluloses devido ao tempo de submersão em água (Tappi 212 om-98, 1998). Para esta espécie, no alburno, ainda que pequeno, os três tratamentos apresentaram maiores percentuais de solubilidade em NaOH a 1%, comparado as amostras controle, também caracterizando maior degradação das hemiceluloses.

Já para a espécie *Eucalyptus grandis* (Figura 33b), tanto no cerne quanto no alburno, não houve aumento de solubilidade da madeira em NaOH a 1% ao longo do tempo de tratamento. A tendência foi de diminuição com redução mais acentuada nas amostras do tratamento T_8 . Com estes resultados pode-se dizer que não ocorreu degradação das hemiceluloses em função do tratamento de submersão em água para a espécie *E. grandis*.

- Solubilidade em água quente

Em análise comparativa da solubilidade em água quente de todas amostras das espécies *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus grandis*, como visualizado nos gráficos da figura 34, observou-se maiores percentuais para a espécie *Corymbia citriodora*, comportamento este também verificado para os extrativos solúveis em etanol/tolueno.

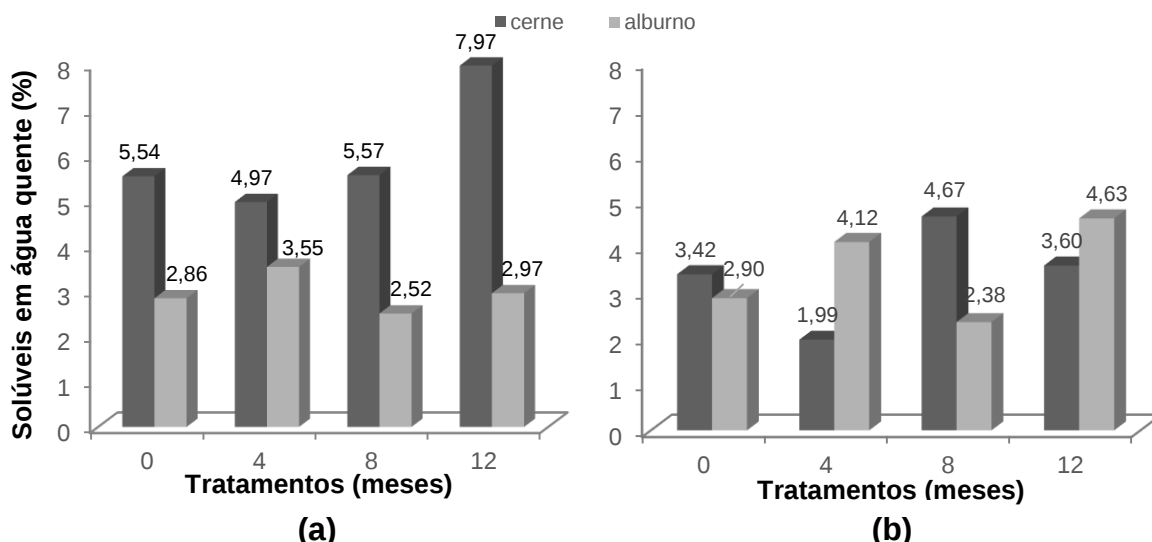


Figura 34 - Solubilidade em água quente do cerne e alburno das espécies de madeira *Corymbia citriodora* (a) e *Eucalyptus grandis* (b), em função do tempo de submersão da madeira em água.

O comportamento de solubilidade em água quente da madeira da espécie *C. citriodora* (Figura 34a), nos diferentes tratamentos e nas duas secções anatômicas, não apresentou nenhuma tendência. Porém, no cerne das amostras do tratamento T₁₂ ocorreu um aumento no percentual de solubilidade que em proporção pode caracterizar a diminuição de outras classes de extrativos ou, ainda, esses valores podem representar além dos extrativos polares, alguma fração de extrativos solúveis em solventes orgânicos (os quais apresentaram maior percentual no cerne do T₁₂), conforme já explanado.

Para a madeira da espécie *Eucalyptus grandis* (Figura 34b), nos dois lenhos, o percentual de solubilidade em água quente ficou dentro dos valores encontrados na literatura, que é de 0,36 a 8,30% (BARBOSA et al., 2005; BATISTA 2012). Para esta espécie, pode-se observar que ocorreu uma variação ao longo do tempo de tratamento. No cerne houve um aumento de cerca de 5% de solubilidade em água quente ao final do tratamento em relação a amostra controle, exceto para as amostras do tratamento T₄, e no alburno o aumento foi de 37% ao final do tratamento, exceto para as amostras do tratamento T₈.

- Teor de açúcares por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC)

Na figura 35 encontram-se os resultados da análise de cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) para os açúcares principais da madeira de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus grandis* nos dois lenhos ao longo do tempo de submersão em água. O líquido resultante do processo de lignina Klason, foi utilizado para esta análise.

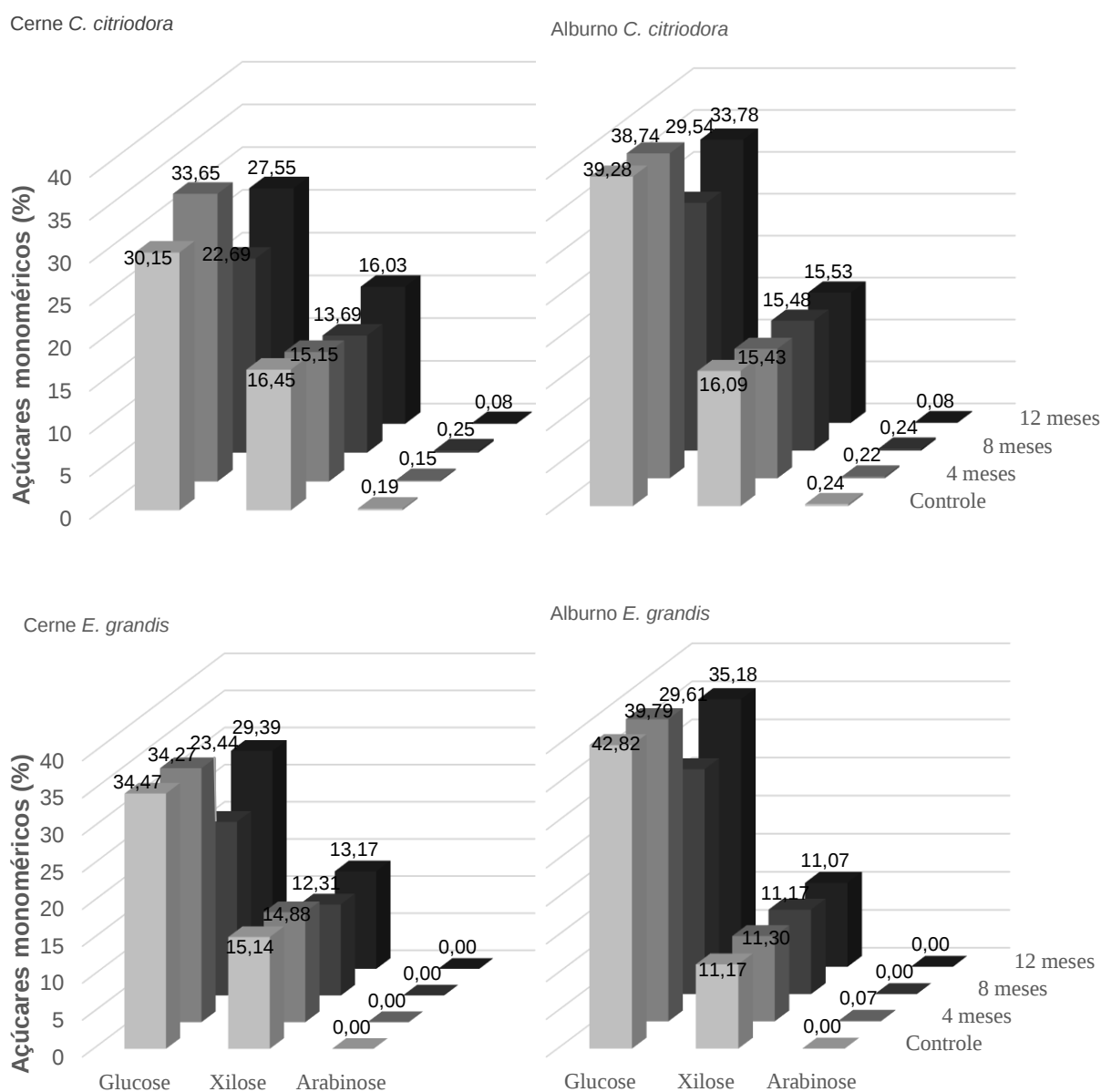


Figura 35 - Açúcares monoméricos no cerne e alburno das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus grandis*.

Ao observar os dados das duas espécies, tem-se que os açúcares tiveram um decréscimo com o tratamento em todos os casos, tanto para o cerne quanto para o alburno. Em ambos os lenhos, ocorreu um decréscimo mais acentuado no T₈ (principalmente para glucose) e uma recuperação para T₁₂, ainda que abaixo da amostragem controle. Esses dados justificam os menores valores de MOE e MOR para o T₈, pois perda de açúcares diminuem propriedades mecânicas da madeira (CURLING et al., 2001), as quais também recuperaram em T₁₂ mas não chegaram aos valores originais.

O período crítico em 8 meses (T₈) também justifica o aumento na lignina, a qual apresentou maiores valores devido a degradação da hemicelulose, ou seja, pela proporção de constituintes. A maioria dos resultados, químicos, físicos, mecânicos e biológicos são coerentes quanto a este dado e comprovam tal afirmação.

Na figura 35, observa-se que o maior conteúdo de açúcares, principalmente glucose, encontra-se no alburno (BERTAUD; HOLMBOM, 2004), este lenho é a porção de condução ativa no tronco em que as células do parênquima ainda estão vivas e metabolicamente ativas (BURGUER; RICHTER, 1991; WIEDENHOEFT, 2010), neste contexto o alburno possui maior quantidade de açúcares (BERTAUD; HOLMBOM, 2004) que são passíveis de se degradarem na água.

- Análise dos extrativos por pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectroscopia de massas (Pi-CG/EM)

As figura 36 e 37 apresentam os cromatogramas dos extrativos solúveis em etanol/tolueno para as madeiras das espécies estudadas.

No tocante a madeira da espécie *Corymbia citriodora*, dentro de um critério de seleção em que compostos com área total menor que 1% foram descartados e dentre os compostos que passaram, o mínimo de probabilidade de certeza considerado foi 70%, doze picos principais com áreas totais relevantes foram selecionados. Os cromatogramas dos extrativos do cerne e do alburno desta espécie (Figura 36) nos tratamentos extremos, controle (T₀) e tratamento de 12 meses (T₁₂) foram analisados.

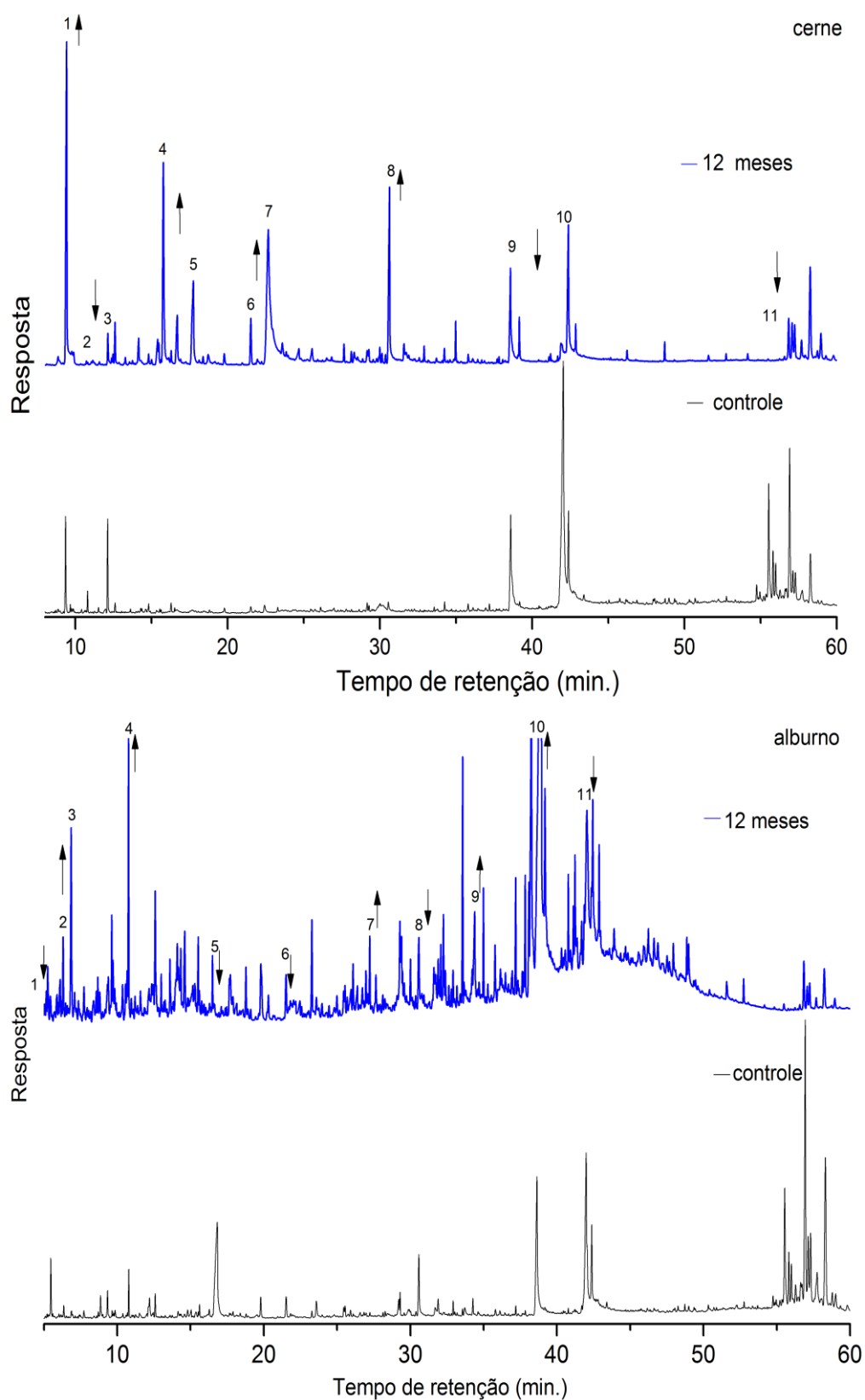


Figura 36 - Cromatogramas dos componentes dos extrativos da madeira da espécie *Corymbia citriodora* no cerne e alburno para as amostras controle (T₀) e tratamento de 12 meses (T₁₂).

Em uma primeira análise visual da figura 36, notou-se um número maior de picos no alburno do T₁₂, ou seja, picos que não estavam presentes na amostragem controle, passaram a estar e, justamente no lenho que constitui a parte mais externa da tora de madeira o qual é o primeiro a ser atacado biologicamente. Porém, as afirmações de mudanças entre tratamentos foram feitas através de uma análise criteriosa. Nesse contexto, tem-se como principais mudanças entre os tratamentos, o aumento da maioria dos compostos fenólicos e polifenólicos (picos 1, 4, 6, 7 e 8) de T₀ para T₁₂ no cerne (Figura 36 e Tabela 5), enquanto no alburno (Figura 36 e Tabela 6), ocorreu uma redução desta classe de compostos (picos 6 e 8). O pico do limoneno teve uma redução no cerne (pico 2) de T₀ para T₁₂ e um acréscimo no alburno (pico 4).

Os compostos supracitados estão dentre os materiais de proteção da madeira contra agentes xilófagos (COSTA et al., 1997a; MOSSI et al. 2010). Assim, por um lado, o alburno perde tal resistência devido a redução dos fenólicos, porém, com a elevação do terpeno (limoneno) ganha resistência biológica.

Tabela 5 - Compostos químicos presentes nos extrativos do cerne da madeira de *C. citriodora*, retirados com etanol/tolueno e identificados por meio de Pi-CG/EM

Pico	TR	Composto	% Área	
			T ₀	T ₁₂
1	9,6-9,4	Fenol	2,56	8,75
2	10,8	Limoneno	0,49	0,04
3	12,12	Fenol, 4-metil	2,41	0,66
4	15,78	Benzenodiol	0	5,76
5	17,75	2- ácido propenoico, 2-metil-, 2-metilpropil éster	0	3,43
6	21,52	Fenol, 2,6-dimetoxi	0,32	1,14
7	22-23	1,2,4-Benzenotriol	0,18	9,65
8	30,55	Fenol, 3,4,5-trimetoxi-	0,39	5,13
9	38,58	Ácido n-hexadecanoico	6,36	3,28
10	42,38	Ácido octadecanoico	20,8	4,50
11	55,53	Piramide-2,4,6(1H,3H,5H)-trione, 5-[3-[2-(4-tert-butilfenoxi)etoxi]benzilidene]-Fluocinonide	4,99	0

Obs.: TR - Tempo de retenção (s); T₀ - amostras controle; T₁₂ - tratamento de 12 meses.

Tabela 6 - Compostos químicos presentes nos extrativos do alburno da madeira de *C. citriodora*, retirados com etanol/tolueno e identificados por meio de Pi-CG/EM

Pico	TR	Composto	% Área	
			T ₀	T ₁₂
1	5,47	Furfural	1,14	0
2	6,32	p-xileno	0,28	0,35
3	6,86	Estireno	0,21	1,02
4	10,79	Limoneno	0,79	1,01
5	16,8-16,6	2 -furanocarboxaldeído, 5 - (hidroximetil)	6,88	0,16
6	21,53	Fenol, 2,6-dimetoxi	0,55	0,29
7	27,24	Pentadecane	0,12	0,35
8	30,58	Fenol, 3,4,5-trimetoxi-	1,72	0,54
9	34,27-34,4	Ácido tetradecanoico	0,37	0,91
10	38,6-38,9	Ácido n-hexadecanoico	6,41	9,53
11	42	Ácido octadecanoico	8,51	3,50

Obs.: TR - Tempo de retenção (s); T₀ - amostras controle; T₁₂ - tratamento de 12 meses.

Os ácidos graxos, presentes nos picos 9 e 10 do cerne (Figura 36 e Tabela 5), apresentaram área reduzida do T₀ para T₁₂. No alburno (Figura 36 e Tabela 6), os ácidos graxos correspondentes aos picos 9 e 10 apresentam-se maiores no T₁₂, enquanto o ácido octadecanoico (pico 11) baixou, como no cerne. Esta diminuição da maioria dos ácidos graxos pode ser explicada pelo fato de que são bastante instáveis e participam de reações de adição ou se oxidam rapidamente (KLOCK et al., 2005).

Ao comparar classes de componentes presentes no cerne e alburno, independente de tratamento, percebe-se a maior quantidade de fenólicos e polifenólicos no cerne. Esta é uma característica conhecida da madeira e conforme Oliveira et al. (2005), tais compostos são os principais responsáveis pela durabilidade natural deste material (a qual é maior no cerne) e são normalmente formados durante a transformação do alburno em cerne.

O acréscimo da área de fenólicos e polifenólicos no cerne da madeira tratada, constatado nesta análise qualitativa, justifica o acréscimo observado nos extrativos solúveis em etanol/tolueno, no cerne tratado, bem como o decréscimo encontrado no alburno.

Com o mesmo critério de seleção dos compostos na espécie acima descrita, foram selecionados 18 picos principais no cerne e 12 no alburno, com áreas totais relevantes, para a madeira da espécie *Eucalyptus grandis*. Os extrativos do cerne e

do alburno (Figura 37) controle (T_0) e do tratamento de 12 meses (T_{12}) foram analisados.

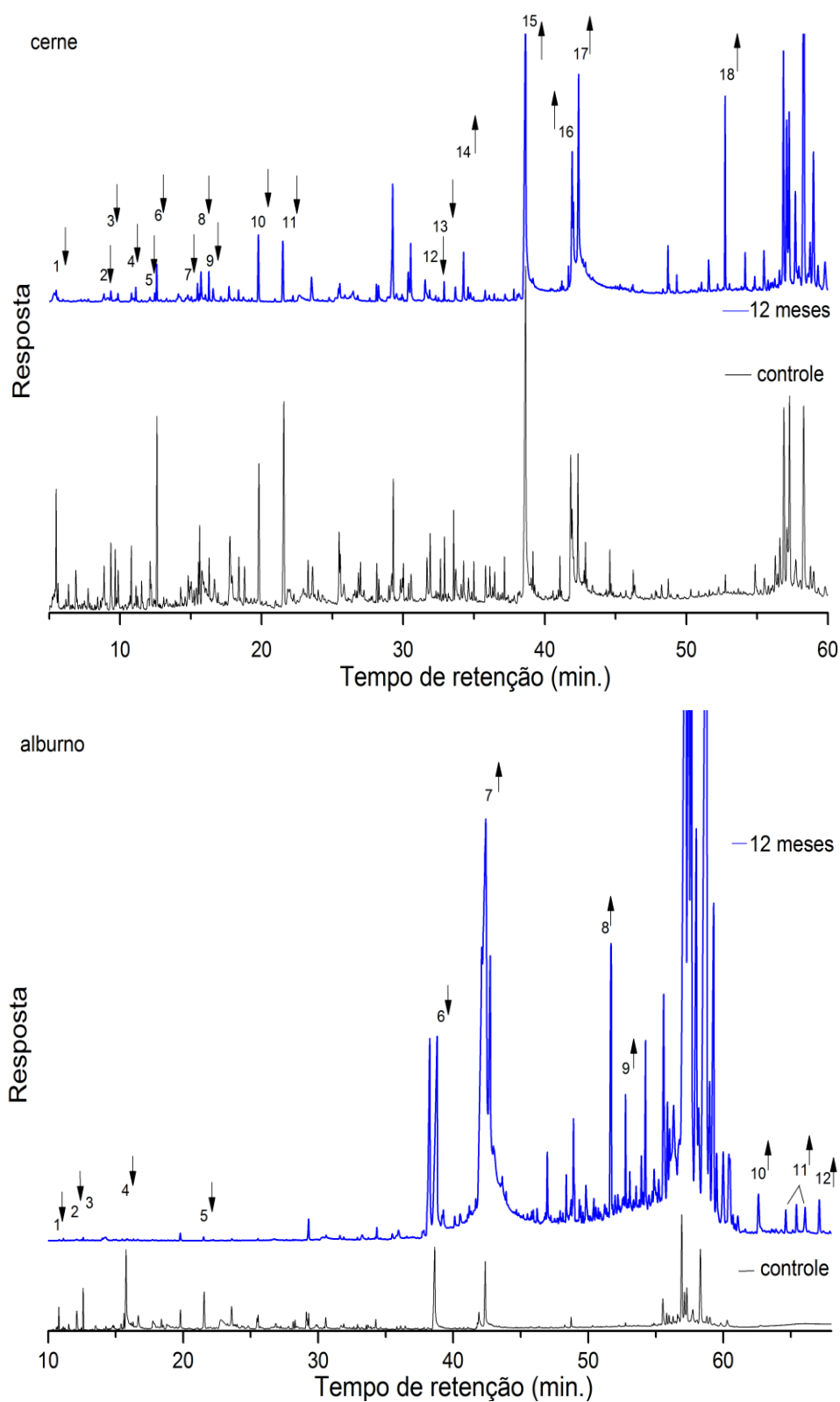


Figura 37- Cromatogramas dos componentes dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* no cerne e alburno para as amostras controle (T_0) e tratamento de 12 meses (T_{12}).

Em uma primeira análise dos componentes extraídos em etanol/tolueno, dos dois lenhos da madeira para a espécie *Eucalyptus grandis*, observa-se a maior quantidade de compostos fenólicos no cerne, característica já comentada para a espécie anterior.

Através dos cromatogramas da figura 37 e das tabelas 7 e 8, observa-se que no cerne desta espécie, os compostos fenólicos (picos 3, 5, 6, 7, 8, 10, 11 e 13) e o limoneno (pico 4) diminuíram no tratamento de T₁₂. Já os picos correspondentes aos ácidos graxos (14,15, 16 e 17) apresentaram áreas maiores no T₁₂.

No alburno, os compostos fenólicos (picos 2, 3 e 5) diminuíram no T₁₂, mesmo fato para o terpeno (pico 1) e polifenólico (pico 4). Os ácidos graxos (picos 7, 8 e 9, exceção para o 6) aumentaram no T₁₂ e foi evidenciado acréscimo para o esterol (pico10).

Notou-se que para esta espécie, os compostos fenólicos, não aumentaram em nenhum dos lenhos. Já os ácidos graxos aumentaram suas áreas com o tratamento, nos dois lenhos. Assim, ainda que não detectada a maior presença de compostos responsáveis pela durabilidade da madeira, em função do tratamento em água, observaram-se variações destes componentes. A resistência a biodegradação da madeira foi testada através de ensaio acelerado com fungos e discutida posteriormente.

Tabela 7 - Compostos químicos presentes nos extrativos do cerne da madeira de *E. grandis*, retirados com etanol/tolueno e identificados por meio de Pi-CG/EM

Pico	TR	Composto	% Área	
			T ₀	T ₁₂
1	5,48	Furfural	1,13	0,18
2	8,86	2-Furancarboxaldeído, 5-metil-	0,61	0,18
3	9,35	Fenol	0,82	0,16
4	10,8	D-limoneno	0,5	0,13
5	12,11	Fenol, 4-metil-	0,51	0,10
6	12,6	Fenol, 2-metoxi-	1,68	0,39
7	14,8	Fenol, 2-etil-	0,5	0,16
8	15,62	Fenol, 2-metoxi-4-metil-	0,68	0,09
9	16,28	Benzofurano, 2,3-dihydro-	0,47	0,35
10	19,8	2-Metoxi-4-vinilfenol	1,90	1,03
11	21,5	Fenol, 2,6-dimetoxi-	3,11	1,03
12	31,9	Benzaldeído, 4-hidroxi-3,5-dimetoxi-	0,89	0,19
13	32,9	Fenol, 2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)-	0,58	0,21
14	34,27	Ácido Tetradecanoico	0,5	0,75
15	38,65	Ácido n-Hexadecanoico	7,8	9,73
16	41,93	Ácido oleico	2,25	4,44
17	42,4	Ácido octadecanoico	2,33	7,1
18	52,75	Esqualeno	0,19	1,93

Obs.: TR - Tempo de retenção (s); T₀ - amostras controle; T₁₂ - tratamento de 12 meses.

Tabela 8 - Compostos químicos presentes nos extrativos do alburno da madeira de *E. grandis*, retirados com etanol/tolueno e identificados por meio de Pi-CG/EM

Pico	TR	Composto	% Área	
			T ₀	T ₁₂
1	10,8	D-limoneno	0,60	0
2	12,12	Fenol, 4-metil-	0,87	0,01
3	12,59	Fenol, 2-metoxi-	1,15	0,01
4	15,8-16,5	1,2-Benzenodiol	5,75	0,02
5	21,5	Fenol, 2,6-dimetoxi-	1,92	0,02
6	38-40	Ácido n-hexadecanoico	5,88	4,07
7	42,4-43,4	Ácido octadecanoico	4,81	10,05
8	51,7	ác. Succinico, decil 5-metoxi-3-metilfenil éster	0,07	1,89
9	52,76	2,6,10,14,18,22-Tetracosahexaeno, 2,6,10,15,19,23-hexametil-, (all-E)-	0	0,55
10	62,6	.beta.-Sitosterol	0	0,33
11	64,6-66	Estigmasta-3,5-dien-7-ona	0	0,30
12	67,1	Friedelan-3-ona	0	0,20

Obs.: TR - Tempo de retenção (s); T₀ - amostras controle; T₁₂ - tratamento de 12 meses.

Dentre os compostos observados, a maior ocorrência é de ácidos graxos, o que mostra que estes são os principais constituintes dos extrativos da madeira de *E. grandis*, característica já encontrada em outros estudos (SILVESTRE et al., 2001; BARBOSA et al., 2005).

Tanto no cerne quanto no alburno dos extrativos controle, os ácidos graxos, ácido hexadecanoico e octadecanoico, foram as áreas de maior ocorrência corroborando outros estudos com esta mesma espécie (BARBOSA et al., 2005; KILULYA et al., 2012).

- Análise dos extrativos por espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (ATR-IR)

Aplicou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho por refletância total atenuada (ATR-IR) com o intuito de visualizar as modificações químicas ocorridas na estrutura dos extrativos solúveis em etanol/tolueno, devido aos diferentes tratamentos de submersão em água.

Os extrativos solúveis em etanol/tolueno, retirados das amostras de madeira das duas espécies estudadas, nos dois lenhos e para os tratamentos extremos (T_0 e T_{12}) podem ser analisados na figura 38.

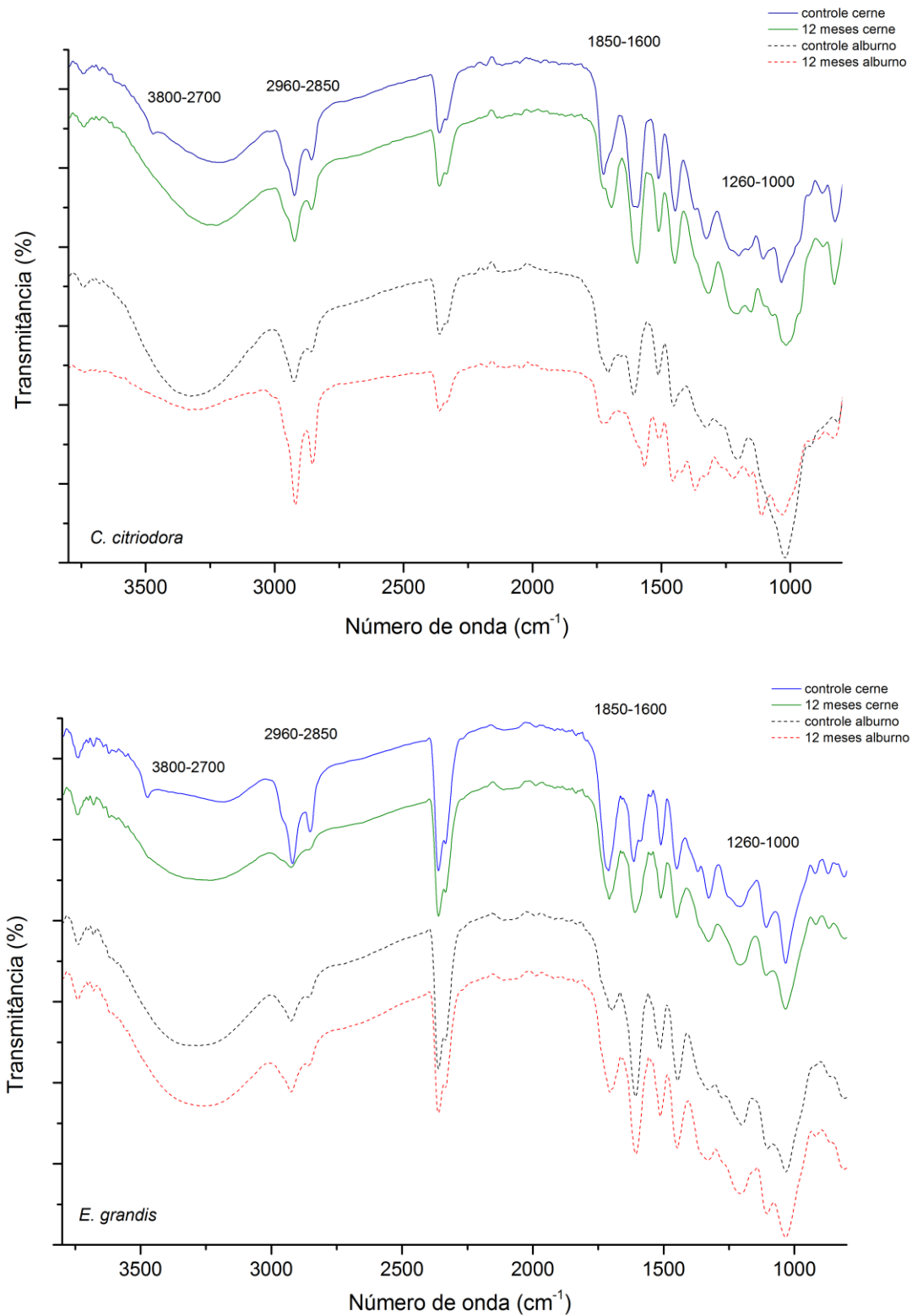


Figura 38 - ATR-IR dos extrativos solúveis em etanol/tolueno para os tratamentos extremos, nos dois lenhos e para as duas espécies.

Através desta análise, os extrativos foram separados em classes químicas correspondentes a determinadas bandas de transmitância. A identificação dos componentes foi realizada por meio do (Pi-CG/EM). A presente análise mostrou o comportamento dos grupos químicos presentes na maioria dos componentes dos extrativos.

Com base na figura 38, observa-se que na banda de 1260 a 1000 cm^{-1} há estiramento de ligação C-O de cadeia longa, carboidratos e compostos aromáticos (BARBOSA et al., 2005), e espectro de álcoois tem forte intensidade nessa região (SILVERSTEIN et al., 2005), nesse intervalo, percebe-se pico de maior intensidade para a madeira controle do alburno na espécie *C. citriodora*, a qual diminuiu no tratamento de 12 meses do alburno e nenhuma particularidade para *E. grandis*.

Na região do espectro de 1850 a 1600 cm^{-1} há estiramento de ligação C=O, correspondente a ácido carboxílico, aldeídos, ésteres e cetona (BARBOSA et al., 2005; SILVERSTEIN et al., 2005). Nessa banda, picos mais intensos são observados somente no cerne em *C. citriodora* e no alburno em *E. grandis*, independentemente de tratamento.

A banda de 2960 a 2850 cm^{-1} , revelou absorções correspondentes aos estiramentos de ligação CH (metil e metilenos) que são comuns em várias classes de compostos alifáticos como ácidos graxos e ésteres, álcoois de cadeia longa e esteroides (SÓCRATES, 1979; SILVERSTEIN et al., 2005; SILVÉRIO, 2008). Região de maior intensidade é observada no T₁₂ do alburno para *C. citriodora*. Confirmado pela análise de Pi-CG/EM em que os ácidos graxos (presentes na referida banda) diminuiram no cerne e aumentaram no alburno. Para a espécie *E. grandis* observa-se maior intensidade para o cerne controle, resultado coerente com o Pi-CG/EM, em que maiores concentrações de ácidos graxos foram encontrados neste lenho.

A banda de 3800 a 2700 é relativa ao estiramento da ligação OH e indicativa da presença de ácidos carboxílicos e álcoois (BARBOSA et al., 2005; SILVERIO, 2008), observa-se diminuição da intensidade dessa banda para o alburno de T₁₂ da espécie *C. citriodora*, indicação de diminuição de compostos hidroxilados, possivelmente removidos pela água (AJUONG; BREESE, 1998), durante o tratamento. Para a espécie *E. grandis* apenas observa-se que nessa banda a maior intensidade ocorre no alburno de ambos tratamentos analisados.

- Resistência a ataque de agentes xilófagos

Os dois tipos de lenhos para as duas espécies estudadas, em todos os tratamentos, foram submetidos a ensaio acelerado com os fungos *Trametes versicolor* (Tv) e *Gloeophyllum trabeum* (Gt) por um período de 4 meses. Os fungos escolhidos foram o de podridão parda (*Gloeophyllum trabeum*), o qual degrada preferencialmente os polissacarídeos da madeira e oxidam parcialmente a lignina, em angiospermas e gimnospermas (HAMMEL et al, 2002; AGUIAR e FERRAZ, 2011), e o de podridão branca (*Trametes versicolor*), o qual degrada principalmente carboidratos e lignina (XIAO et al., 2013) em angiospermas, ambos bastante utilizados em estudos similares (AGUIAR et al., 2013; VEK et al., 2013). O resultado desta análise pode ser observado na figura 39.

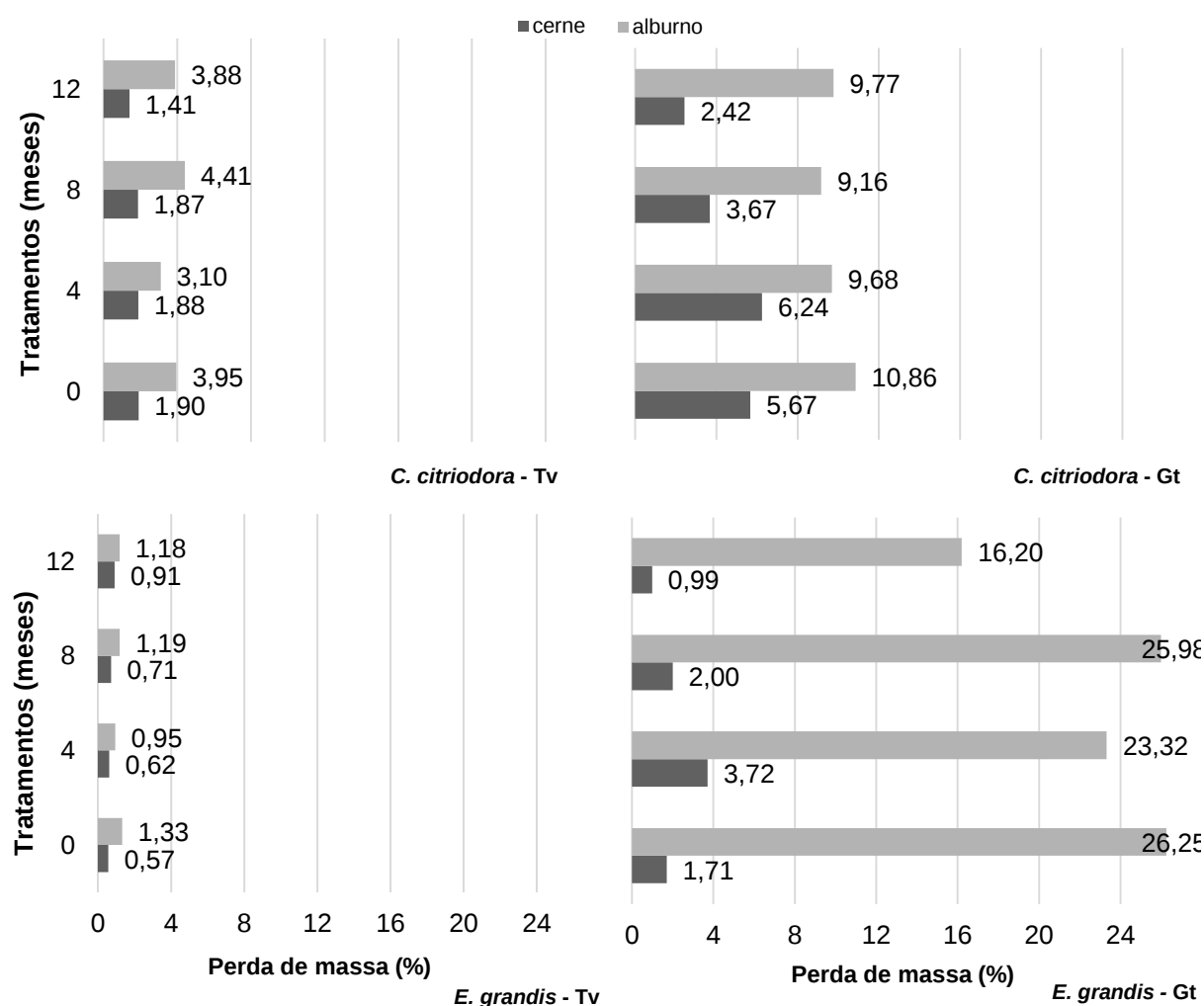


Figura 39 - Perda de massa das madeiras das espécies *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus grandis*, avaliados nos diferentes lenhos, atacadas pelos fungos *Trametes versicolor* (Tv) e *Gloeophyllum trabeum* (Gt).

Em uma primeira análise da figura 39, observa-se que as duas espécies foram mais suscetíveis ao fungo de podridão parda Gt. As maiores perdas para o Gt encontram-se no cerne do *C. citriodora* e no alburno do *E. grandis*.

Ao analisar a espécie *C. citriodora*, com o fungo Tv, no cerne, notou-se uma redução gradativa baixa do T_0 até o T_{12} , quanto a perda de massa, em que no último a redução é um pouco maior. Já no alburno, há uma redução de perda de massa do T_0 para o T_4 , porém com um posterior aumento seguido de uma nova redução em T_{12} . Esta espécie, avaliada com o fungo Gt, também apresentou menores perdas de massa no cerne (com melhor resultado aos 12 meses) e no alburno (ainda que a diferença no percentual seja pequena).

Tais resultados mostram que para a madeira de *C. citriodora*, submersa por um ano em água, o tratamento mostra-se satisfatório, com reduções no percentual de perda de massa, causada pelos fungos Tv e Gt.

Ao analisar a espécie *E. grandis*, observa-se que o cerne avaliado com o fungo Tv, foi o único que não apresentou redução de perda de massa, quando submetido ao tratamento em água e sim um aumento bastante pequeno, em que trata-se de uma escala inferior a 1%. No alburno, também em pequena escala, ocorreu o oposto.

A espécie supracitada, quando avaliada com o fungo Gt, apresentou redução somente no cerne do T_{12} , no alburno observa-se uma grande degradação da madeira controle seguido de reduções dessas perdas de massa, com os tratamentos, em que o resultado mais satisfatório também encontra-se aos 12 meses.

Em todos os casos, para as duas espécies e os dois fungos, observa-se a superioridade de perda de massa do alburno (KLOCK et al., 2005; MOTTA et al., 2013) e conseqüentemente melhor resistência biológica do cerne (COSTA et al., 2003; WIEDENHOEFT, 2010) devido principalmente aos extrativos presentes neste lenho.

Com exceção do *Eucalyptus grandis* submetido ao fungo Tv, que apresentou resultado insatisfatório no cerne (porém em uma escala menor que 1%), os demais casos comprovam a eficácia do tratamento testado quanto ao aumento da resistência da madeira, de angiosperma, a ataque de agentes xilófagos.

6 Conclusões

Com base no estudo realizado, pode-se concluir que:

- A resistência mecânica da madeira das duas espécies não diminui se o tratamento for de, no mínimo, 12 meses;
- A submersão por período prolongado (12 meses) promoveu uma densificação das madeiras testadas e homogeneização da ME no sentido base-topo e medula-casca, com relação direta ao tempo de submersão em água;
- Longos períodos de submersão da madeira em água resultaram na diminuição do ângulo de contato, principalmente aos 12 meses de encharcamento, porém não foi observado o fenômeno de absorção;
- O percentual de lignina aumentou, em ambas espécies e lenhos em função da diminuição dos açúcares;
- A análise qualitativa dos extrativos mostra variações de compostos devido ao período de encharcamento prolongado em água, principalmente com diminuição de ácidos graxos e aumento de compostos fenólicos, no cerne do *C. citriodora* e uma situação inversa no mesmo lenho do *E. grandis*;
- Quanto a resistência biológica das madeiras testadas, de maneira geral, após submersão da madeira em água ocorreu menor degradação, o que evidenciou a influência positiva da submersão prolongada com vistas o aumento da resistência a biodegradação da madeira.

7 Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Análise dos extrativos solúveis em água;
- A verificação da influência do tratamento na anatomia das madeiras;
- Que o tratamento seja testado em água de açude ou arroio em que a água utilizada no processo seja analisada;
- Que o tratamento testado neste estudo seja avaliado em madeiras de coníferas.

8 Referências

ABREU, H. S.; FIGUEIREDO. **Química e Bioquímica da Madeira**. UFRRJ, 2002
Seropédica: UFRRJ/IF/DPF, 2002. 108 p.

ADLER, E. Lignin chemistry-Past, Present and Future. **Wood Science and Technology** 11(3):169-218. 1977.

AGUIAR, A.; FERRAZ, A. Effect of aqueous extracts from *Ceriporiopsis subvermispora*-biotreated wood on the decolorization of Azure B by Fenton-like reactions. **International Biodeterioration & Biodegradation**, n. 74, p. 61–66, 2012.

AGUIAR, A.; GAVIOLI, D.; FERRAZ, A. Extracellular activities and wood component losses during *Pinus taeda* biodegradation by the brown-rot fungus *Gloeophyllum trabeum*, **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 82, p. 187-191, Aug. 2013.

AJUONG, E.-M. A.; BREESE, M. C. Fourier Transform Infrared characterization of *Pai* wood (*Azalia africana* Smith) extractives. **Holz als Roh- und Werkstoff.**, v. 56, n. 2, p. 139-142, March 1998.

American Society for Testing and Materials (ASTM). **Standard methods of testing small clear specimens of timber**: ASTM: D5536-94. Annual Book of ASTM Standard. Philadelphia, 1999.

American Society for Testing and Materials (ASTM). **Standards methods of testing small clear specimens of timber**: ASTM: D143-94. Annual Book of ASTM Standard. Philadelphia, 2000. p.23-53.

Associação Brasileira das Indústrias de Madeira Processada Mecanicamente (ABIMCI). Artigo Técnico. n. 17, abril, 2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). NBR 7190: **Projeto de Estruturas de Madeiras**: Brasil, 1997.

ATALLA, R. H. **Steam Explosion Techniques: Fundamentals and Industrial Applications**; FOCHER, B.; MARZETTI, A.; CRESCENZI, V eds.; Gordon and Breach: Philadelphia, 1988. p. 97.

Australian Standard, 2003. **Timber-natural Durability Ratings**. AS 5604 e 2003. Standards Australia, Homebush, New South Wales, 29 pp.

BARBOSA, L. C. de; MALTHA, C. R. A.; CRUZ, M. P. Composição química de extrativos lipofílicos e polares de madeira de *Eucalyptus grandis*. **Revista Ciência & Engenharia**, Uberlândia, v. 2, n. 15, p. 13-20, 2005.

BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. **A madeira das espécies de eucalipto como matéria prima para a indústria de celulose e papel**. Brasília, PRODEPEF, 1976. 145p. (PNDU/FAO/IBDF/BRA-45. Série Divulgação, 13)

BATISTA, D. C. **Modificação térmica da madeira de *Eucalyptus grandis* em escala industrial pelo processo brasileiro VAP HolzSysteme®**. 2012. 338f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

BERTAUD, F.; HOLMBOM, B. Chemical composition of earlywood and latewood in Norway spruce heartwood, sapwood and transition zone wood. **Wood Sci Technol.**, v. 38, p. 245–256, 2004.

BRAND, M. A.; ANZALDO, J.; MORESCHI, J.C.; Novos produtos para o tratamento preservante da madeira: “Perspectivas de pesquisa e utilização”. **Floresta**, Curitiba, PR., v. 36, n.1, jan/abr. 2006.

BRISOLARI, A. **Estudo da molhabilidade em madeiras tropicais ou de reflorestamento por medidas de ângulo de contato e de permeabilidade**. 2008. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da Madeira**. São Paulo: NOBEL, 1991. 154p.

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

CANILHA, L.; MILAGRES, A. M. F.; SILVA, SILVIO S., ALMEIDA E SILVA, J. B., FELIPE, M. G. A., ROCHA, G. J. M., FERRAZ, ANDRÉ; CARVALHO, W. Sacarificação da Biomassa Lignocelulósica Através de Pré-Hidrólise Ácida Seguida por Hidrólise Enzimática: Uma Estratégia de “Desconstrução” da Fibra Vegetal. **Revista Analítica**, n. 44, 2010.

CARMO, A. P. T. **Avaliação de algumas propriedades da madeira de seis espécies de eucalipto**. 1996. 74 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1996.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. Uma Visão Sobre a Estrutura, Composição e Biodegradação da Madeira. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2191-2195, 2009.

Castelinho Caracol, Museu em Canela Rio Grande do Sul. Disponível em: <<http://www.castelinhocaracol.com.br/pt/historico>>. Acesso em: 10/10/2013.

CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of Current and Future Softwood Kraft Lignin Process Chemistry. **Ind. Crops Prod.**, v. 20, n. 2, p. 131-141, 2004.

CHOI, Y.-S; KIM, J.-J.; KIM, M.; IMAMURA, Y.; YOSHIMURA, T.; KIM, G.-H. Fungal biodegradation of CCA-treated wood and removal of its metal components, **Chemosphere**, v. 88, n. 6, p. 725-29, July 2012.

CHUDNOFF, M. **Tropical timbers of the world**. Agric. Handb. 607. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 1984. p. 464.

COMISSÃO DIRETIVA EUROPEIA (EC). PT **Official Journal of the European Communities**. v. 9. n. 1, 2003.

CONAMA - **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução 420, de 28 de dezembro de 2009. "Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas.", Diário Oficial (da República Federativa do Brasil), Brasília, DF nº249, de 30/12/2009, pg 81-84. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res09/res42009.pdf>

COSTA, M. M.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; FOELKEL, C. E. B. Produção de polpa solúvel totalmente isenta de cloro a partir de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 30., São Paulo, 1997. **Anais...**São Paulo, 1997a. p.115-125.

COSTA, C. G.; CALLADO, C. H.; CORADIN, V. T. R.; CARMELLO-GUERREIRO, S. M. Xilema. In: APPEZZATO-DA-GLORIA, B.; CARMELLO- GUERREIRO, S. M. (Eds.) Anatomia Vegetal. Viçosa: UFV, 2003. cap. 5, p. 129-154.

CURLING, S.N; CLAUSEN, CAROL A; WINANDY, J. E. The effect of hemicellulose degradation on the mechanical properties of wood during brown rot decay Paper prepared for the 32nd **Annual Meeting**. Nara, Japan. May 20-25th, 2001.

D'ALMEIDA, M. L.O. Composição química dos materiais lignocelulósicos. In: Celulose e Papel. 2. Ed. São Paulo, **IPT**, 1988. v. 1: Tecnologia de fabricação da pasta celulósica. Cap. 3, p. 45-106.

DESCH, H. E.; DINWOODIE, J. M.; **Timber: Structure, properties, conversion and use**. 7th ed., MacMillan Press: London, 1996.

Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1247634/>>. Acesso em: 01/12/12.

European Standard (1996) EN 113. Wood preservatives: method of test for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes-determination of the toxic values, CEN, technical committee TC 38.

EVANS, P. Emerging technologies in wood protection. **For Prod J**. v. 53, p. 14–22, 2003.

ESTEVES, B.; VIDEIRA, R.; PEREIRA, H. Chemistry and ecotoxicity of heat-treated pine wood extractives. **Wood Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 661-676, November 2011.

FARMER, R. H. **Chemistry in the utilization of wood**. Oxford: Pergamon, v. 9, 1967. 132 p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure**, Reactions. Berlin/New York: Walter de Gruyter, 2003.

GALVÃO, A. P.M.; MAGALHÃES W. L. E.; MATTOS, P. P. **Processos práticos para preservar a madeira**. Documentos 96, 2004.

GATTO, D. A.; HASELEIN, C. R.; BULIGON, E. A.; STANGERLIN, D. M.; MELO, R. R. M.; TREVISAN, R.; SANTINI, E. J. Estimativa da idade de segregação do lenho juvenil a adulto de *Carya illinoensis* (Wangenh) K. Koch por meio de parâmetros anatômicos da madeira. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 20, n. 4, p. 675-682, 2010.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* no Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GONZAGA, A. L. **Madeira: Uso e Conservação**. Brasília, DF: IPHAN/MONUMENTA, 2006. p. 246 (Cadernos Técnicos; 6).

GREENEMEIER, L. **Timber industry eyes logs under water** (2005). Disponível em: <http://www.msnbc.msn.com/id/9325560/ns/us_news-environment/t/timber-industry-eyes-logs-under-water/#.UL5F2OTAf4I>. Acesso em: 04/12/12.

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

HAMMEL, K. E.; KAPICH, A. N.; JENSEN, K. A.; RYAN, Z. C. Reactive oxygen species as agents of wood decay by fungi. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 30, p. 445–453, 2002.

HIGUCHI, T. **Lignin biodegradation: microbiology, chemistry, and potential applications**; Kirk, T. K.; Higuchi, T.; Chang, H.-M., eds.; CRC Press: Boca Raton, 1981.

HILL, C. A. S., **Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes**, 1st ed. Wiley, Chichester, England. 2006.

HILLIS, W.E. Formation of robinetin crystals in vessels of *Intsia* species. **IAWA Journal**, v. 17, n. 4, p. 405–419, 1996.

HOLMBOM, B. Extractives. In: SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. (Ed.). Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking. Heidelberg: Springer, 1999. p.125.

IZEKOR, D. N; FUWAPE, J. A; OLUYEGE, A. O. Effects of density on variations in the mechanical properties of plantation grown *Tectona grandis* wood. **Archives of Applied Science Research**, v. 2, n. 6, p. 113-120, 2010.

JALKANEN, A.; NYGREN, P. (Eds.) 2005. **Sustainable use of renewable natural resources – from principles to practices**. University of Helsinki Department of Forest Ecology publications 34. Capítulo 5.4: HYVÖNEN, A.; PILTONEN, P.; NIINIMÄKI, J.: Biodegradable substances in wood protection.

KILULYA, K. F.; MSAGATI, T. A.M.; MAMBA, B. B.; NGILA, J. C.; BUSH, T. Controlling the release of wood extractives into water bodies by selecting suitable eucalyptus species, **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 50–52, p. 217-223, 2012.

KIM, J.-J.; KANG, S.-M.; CHOI, Y.-S. KIM, G.-H. Microfungi potentially disfiguring CCA-treated wood, **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 60, n. 3, p. 197-201, 2007.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. Universidade Federal do Paraná. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Curitiba. (3ª. Edição revisada). 2005. p. 86.

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

LARSON, P.R., 1994. **The vascular cambium**. In: Timell, T.E. (Ed.), Development and Structure. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

LEBOW S.T.; WILLIAMS, R.S.; LEBOW, P, K. Effects of simulated rainfall and weathering on release of preservative elements from CCA treated wood. **Environ Sci Technol.**, v. 37, p. 4077–4082, 2003.

LE MOS, I. **Fontes Alternativas de Energia na Geração de Eletricidade e Aplicações e Perspectivas das Células Fotovoltaicas e Outras Fontes de Energia**. 2005. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização) - Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais – Brasil, 2005.

LOURENÇO, A; BAPTISTA, I.; GOMINHO, J. The influence of heartwood on the pulping of *Acacia melanoxylon* wood. **Journal of Wood Science**, v. 54, n. 6, p. 464-469, 2008.

LOURENÇON, T. V.; GATTO, A. D.; MATTOS, B. D.; DELUCIS, R. A. Propriedades físicas da madeira de *Corymbia citriodora* no sentido radial. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 41, n. 99, p. 369-375, set. 2013.

MA, L. **Plasticization of Wood by Benzylolation**. 2007. 114 f. Tese (Master of Science with major in Forests Products) - College of Graduate Studies, University of Idaho, 2007.

MACHADO, J. S.; LOUZADA, J. L.; SANTOS, A. J. A.; NUNES, L.; ANJOS, O.; RODRIGUES, J.; SIMÕES, R. M.S.; PEREIRA, H. Variation of wood density and mechanical properties of blackwood (*Acacia melanoxylon* R. Br.), **Materials & Design**, v 56, p. 975-980, April 2014.

MAGALHÃES, W. L. E.; MATTOS, B. D.; MISSIO, A. L. Field testing of CCA - treated Brazilian spotted gum. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 74, p. 124–128, October 2012.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/>> Acesso em: 02/07/2012.

MARCELO, C. R. **Determinação da relação siringila/guaiacila em ligninas de *Eucalyptus* spp. por pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas**. 2007. 78 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2007.

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

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE 1129 /2001. **Ministério do Meio Ambiente Decreto da lista dos resíduos mais comuns e de resíduos perigosos**. Disponível em: <<http://www.finlex.fi/en/laki/kaannokset/2001/en20011129.pdf>>. Acesso 08/09/12.

MOHAREB, A.; SIRMAH, P.; PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P. Effect of heat treatment intensity on wood chemical composition and decay durability of *Pinus patula*. **European Journal of Wood and Wood Products**, Berlin, v. 70, n. 4, p. 519-524, 2012.

MOKFIENSKI, A.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C. Importância da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira de eucalipto no desempenho da linha de fibras. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO. 2003, Viçosa. **Colóquio...** Viçosa: 2003. p15-38.

MONTEOLIVA, S.; CIGANDA, V.; IGARTÚA, D. V. Contenido de duramen y de albura en *Eucalyptus globulus* y *Acacia melanoxylon* implantadas en argentina. **Maderas: Ciencia y tecnología**, v. 14, n. 1, p. 53-63, 2012.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa*. Parte 1 – Estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.

MORAIS, M. C.; PEREIRA, H. Variation of extractives content in heartwood and sapwood of *Eucalyptus globulus* trees. **Wood Sci Technol.**, v. 46, p. 709–719, 2012.

MOSSI, A. J.; MAZUTTI, M. A.; CANSIAN, R. L.; OLIVEIRA, D.; OLIVEIRA, J. V.; DALLAGO, R.; LEONTIEV-ORLOV, O.; TREICHEL, H. Variabilidade química de compostos orgânicos voláteis e semivoláteis de populações nativas de *maytenus ilicifolia*. **Quim. Nova**, v. 33, n. 5, p. 1067-1070, 2010.

MOTTA, J. P.; OLIVEIRA, J. T. S.; PAES, J. B.; ALVES, R. C.; DAMBROZ, G. B. V. Resistência natural da madeira de *Tectona grandis* em ensaio de laboratório. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 43, n. 8, p.1393-1398, ago. 2013.

OLIVEIRA, J. T. S.; SOUZA, L. C.; DELLA LUCIA, R. M.; SOUZA JÚNIOR, W. P. Influência dos extrativos na resistências ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Rev. Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 5, out. 2005.

OGUNSANWO, O. Y.; AKINLADE, A. S. Effects of age and sampling position on wood property variations in nigerian grown *gmelina arborea*. **Journal of agriculture and social research (jasr)** v, 11, n. 2, 2011.

PANDEY, A.; SOCCOL, C.R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V.T. Biotechnological potential of agro-industrial residues: Sugarcane bagasse. **Bioresource Technology**. v. 74, p. 69-80, 2000.

PANSHIN, A. J; DE ZEEUW, C. **Textbook of wood Technology**. Vol.1 Fourth Edition, Mc Graw-Hill Book Company, 1980. 704 p.

PASTORE, T. C. M. **Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopia Raman (FT-Raman), de Refletância Difusa no infravermelho (DRIFT) e no visível (CIE-L*a*b*)**. 2004. 131 f. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Universidade de Brasília, 2004.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 435-448, 1993.

POGORZELSKI, S. J.; MAZUREK, A. Z.; SZCZEPANSKA, A. In-situ surface wettability parameters of submerged in brackish water surfaces derived from captive bubble contact angle studies as indicators of surface condition level, **Journal of Marine Systems**, v. 119–120, p. 50-60, June 2013.

RAMOS, L. P. The Chemistry Involved in the Steam Treatment of Lignocellulosic Materials; **Quim. Nova**, v. 26, p.863, 2003.

REIS, E.; GUARIENTI, A. F.; PEDRAZZI, C.; SOUZA, M. C. H.; ROSA, C. A. B.; CARDOSO, G. V.; FRIZZO, S. M. B.; FOELKEL, C. E. B. Estudo da composição química de madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus globulus* spp. maideni em diferentes regiões do tronco. In: 36 Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel, 2003, São Paulo-SP.

RIBEIRO, A. O.; MENDES, L. M.; MORI, F. A.; ZIECH, R. Q.; MENDES, R. F. Variação da densidade básica da madeira de *Toona ciliata* Roem cultivada em diferentes localidades. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 39, n. 91, p. 359-366, set. 2011.

ROWELL, R. M.; **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**, 1st ed., CRC Press: Madison, 2005.

RYDHOLM, S. A.; **Pulping processes**, Interscience: New York, US Department of Energy Genome Programs. 1965. p. 3.

SACON, V.; WEISSHEIMER, C. A. **Metodologia de lignina simplificada**. Nota Técnica: Riocell, n.1481, p. 6, 1996.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas - Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SCHULTZ, T. P.; NICHOLAS D. D. Totally organic wood preservative for exterior residential applications. In: Barnes HM (ed) Wood protection 2006. Forest Products Society, Madison, 2007. p. 289–294.

SCHULTZ, T. P.; NICHOLAS, D. D. Development of environmentally bening wood preservatives based on the combination of organic biocides with antioxidants and metal chelators. **Phytochemistry**. v. 61, p. 555-560. 2002.

SÓCRATES, G.; Infrared characteristic group frequencies. 2.ed. Canada: John Wiley e Sons, 1979. 300 p.

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

SILVÉRIO, F. O. **Caracterização de extrativos de madeira de *Eucalyptus* e epósitos de pitch envolvidos na fabricação de polpa e celulose**. 2008. 157 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SILVESTRE, A. J. D.; FREIRE, C. S. R.; PASCOAL-NETO, C.; BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS. 7 th. 2001. Belo Horizonte, MG. **Resumos ...** Belo Horizonte: Universidade Federal de Viçosa, 2001.

SILVERSTEIN, R.; FRANCIS W. **Spectrometric identification of organic compounds**. Wiley.com, 2006.

SIMPSON, W.T. Dry kiln operator's manual. Agric. Handb. AH-188. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, **Forest Service**, Forest Products Laboratory. p. 274. ed. 1991.

SINGH, T.; SINGH, A. P. A review on natural products as wood protectant. **Wood Sci Technol.**, 2011.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry**. Fundamentals and Applications, 2nd edition, Academic Press, San Diego, CA, USA, 1993. pp 293.

STRATEGIS. **Preservative Technology**. Disponível em: <<http://strategis.ic.gs.ca./epic/internet/infiiif/nsf/en/fb01463e.html>>. Acesso em: 05/05/2012.

Technical Association of Pulp and Paper Industry. TAPPI: T204 cm-97, Tappi Standard Methods: **Solvent Extractives of Wood and Pulp**. Atlanta: 1997.

Technical Association of Pulp and Paper Industry. TAPPI: T207 om-93, Tappi Standard Methods: **Water solubility of wood and pulp**. Atlanta: 1993.

Technical Association of Pulp and Paper Industry. TAPPI: T212 om-98, Tappi Standard Methods: **One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp**. Atlanta: 1998.

Technical Association of Pulp and Paper Industry. TAPPI: T222 om-98, Tappi Standard Methods: **Acid-insoluble Lignin in Wood and Pulp**. Atlanta: 1998.

Technical Association of Pulp and Paper Industry. TAPPI: T257 cm-85, Tappi Standard Methods: **Sampling and preparing wood for analysis**. Atlanta: 1996.

Technical Association of Pulp and Paper Industry. TAPPI: T264 cm-97, Tappi Standard Methods: **Preparation of wood for chemical analysis**. Atlanta: 1997.

TENENBAUM, D. J. Underwater Logging: Submarine Rediscovered Lost Wood. **Environ Health Perspect**, v. 112, n. 15, p. A892–A895, November 2004.

TOWNSEND, T.; DUBEY, B.; TOLAYMAT, T. SOLO-GABRIELE, H. Preservative leaching from weathered CCA-treated wood. **Journal of Environmental Management**. v. 75, n. 2, p. 105 – 113, 2005.

VAN DER KOOYE, R. **Eco Amazônia** (2011). Disponível em: <<http://www.oecoamazonia.com/br/reportagens/suriname/181-suriname-percebe-vantagens-nas-madeiras-inundadas>>. Acesso em: 30/07/2012.

VEK, V.; OVEN, P.; HUMAR, M. Phenolic extractives of wound-associated wood of beech and their fungicidal effect, **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 77, p. 91-97, Febr. 2013.

VIA, B. K.; SO, C. L.; SHUPE, T. F.; GROOM, L. H.; WIKAIRA, J. Mechanical response of longleaf pine to variation in microfibril angle, chemistry associated wavelengths, density, and radial position, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 1, p. 60-66, January 2009.

WALKER, J. C. F.; BUTTERFIELD, B. G.; LANGRISH, T. A. G.; HARRIS, J. M.; UPRICHARD, J. M.; **Primary Wood Processing**, 1st ed., Chapman and Hall: London, 1993.

WIEDENHOEFT, A. Structure and Function of Wood. In: BERGMAN, R. C., ZHIYONG; CARLL, CHARLIE G.; CLAUSEN, CAROL A.; DIETENBERGER, MARK A.; FALK, ROBERT H.; FRIHART, CHARLES R.; GLASS, SAMUEL V.; HUNT, CHRISTOPHER G.; IBACH, REBECCA E.; KRETSCHMANN, DAVID E.; RAMMER, DOUGLAS R.; ROSS, ROBERT J.; STAR (Ed.). **Wood Handbook: Wood as an Engineering Material**. Madison: U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2010. cap. 3, p.3.1 - 3.18.

WILLEMS, W.; GÉRARDIN, P.; MILITZ, H. The average carbon oxidation state of thermally modified wood as a marker for its decay resistance against asidiomycetes, **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 11, p. 2140-2145, nov. 2013.

XIAO, L.; SHI, Z.; BAI, Y.; WANG, W. ZHANG, X.; SUN, R. Biodegradation of lignocellulose by white-rot fungi: Structural characterization of water-soluble hemicelluloses. **Bioenergy Research**, v. 6, n. 4, p. 1154-64, 2013.

Apêndice A

Estatística descritiva dos valores médios e desvio padrão do Módulo de Elasticidade (MOE) e Tensão Máxima (MOR) de carga

Tabela 9 - Estatística descritiva dos valores médios e desvio padrão do Módulo de Elasticidade (MOE) e Tensão Máxima (MOR) de carga para a espécie *C. citriodora*

Espécie	Variável	Tratamento	Posição	μ (MPa)	DP (MPa)	Mín. (MPa)	Máx. (MPa)
<i>C. citriodora</i>	MOE	T ₀	Topo	19711,3	4995,32	12366,1	27072,7
			Int.	19221,2	5130,97	9165,67	27835,4
			Base	17708,0	5211,89	7096,15	27482,6
		T ₄	Topo	18332,9	4505,82	10523,2	24826,3
			Int.	17610,2	3759,75	9072,59	22665,5
			Base	15667,8	3074,12	8212,88	22068,0
		T ₈	Topo	15511,2	3073,86	8520,86	20572,7
			Int.	16951,7	3198,72	10247,3	22744,9
			Base	14129,2	3470,89	6008,54	19654,7
		T ₁₂	Topo	18521,1	4465,82	8566,87	25048,9
			Int.	18794,2	4233,13	8601,83	24962,9
			Base	17797,4	4298,35	7960,21	24921,2
	MOR	T ₀	Topo	166,389	30,7887	103,681	213,464
			Int.	158,746	37,7554	74,9742	213,507
			Base	158,733	42,4118	71,434	224,441
		T ₄	Topo	150,992	26,0151	92,4368	186,217
			Int.	149,532	30,6843	70,6219	188,95
			Base	151,953	26,8759	89,054	211,958
		T ₈	Topo	141,792	21,9609	95,23	177,16
			Int.	153,554	26,0642	98,07	196,34
			Base	127,918	29,6625	65,19	171,43
		T ₁₂	Topo	150,594	37,0451	63,1953	204,951
			Int.	158,32	31,387	74,9899	196,824
			Base	155,569	35,9811	76,1157	207,669

Obs.: μ média; DP – desvio padrão; Mín. – mínimo; Máx. – máximo; Int. – intermediário; T₀ – amostras controle; T₄ – tratamento referente a 4 meses; T₈ – tratamento referente a 8 meses; T₁₂ – tratamento referente a 12 meses.

Tabela 10 - Estatística descritiva dos valores médios e desvio padrão do Módulo de Elasticidade (MOE) e Tensão Máxima (MOR) de carga para a espécie *E. grandis*

Espécie	Variável	Tratamento	Posição	μ (MPa)	DP (MPa)	Mín. (MPa)	Máx. (MPa)
<i>Eucalyptus grandis</i>	MOE	T ₀	Topo	14604,1	4077,05	7305,57	20743,1
			Int.	13486,8	3815,91	5595,37	19885,8
			Base	12676,7	4159,11	6040,83	19019,6
		T ₄	Topo	10510,9	3124,76	5124,78	16571,2
			Int.	10761,4	3477,51	4171,59	17096,6
			Base	10058,8	3364,34	3732,07	15367,1
		T ₈	Topo	10647,3	3331,02	4764,77	15280,7
			Int.	10812,4	3355,6	4159,94	17063,4
			Base	9483,77	3238,3	4250,85	16028,9
		T ₁₂	Topo	12195,7	5223,78	4953,1	23735,1
			Int.	12734,1	4120,83	5987,52	18727,9
			Base	11873,9	4110,14	3624,17	18265,9
	MOR	T ₀	Topo	117,746	37,7605	57,5961	178,35
			Int.	106,982	38,5674	40,9223	163,288
			Base	105,244	33,1372	48,8511	143,701
		T ₄	Topo	91,2966	32,1056	44,3449	141,835
			Int.	89,8013	33,6667	39,3474	139,587
			Base	90,5817	28,1883	41,5534	123,8
		T ₈	Topo	87,2679	31,3244	42,88	132,79
			Int.	91,9516	33,9395	37,83	142,99
			Base	83,9342	28,858	41,72	130,39
		T ₁₂	Topo	98,3042	43,8934	30,5758	170,442
			Int.	101,81	37,3809	51,8939	163,779
			Base	98,2318	38,2578	29,5113	149,581

Obs.: μ média; DP – desvio padrão; Mín. – mínimo; Máx. – máximo; Int. – intermediário; T₀ – amostras controle; T₄ – tratamento referente a 4 meses; T₈ – tratamento referente a 8 meses; T₁₂ – tratamento referente a 12 meses.

Anexo A

Relatório Anual da Qualidade da Água 2012 (SANEP)