

Avaliação de propriedades termoquímicas e físico-mecânicas de três espécies florestais de rápido crescimento

Evaluation of thermochemical and physico-mechanical properties of three fast growing forest species

Henrique Römer Schulz¹, Andrey Pereira Acosta¹, Ezequiel Gallio¹, Kelvin Techera Barbosa², Darci Alberto Gatto²

¹ UFPel - Universidade Federal de Pelotas, Centro de Desenvolvimento Tecnológico (CDTec), Rua Gomes Carneiro, 1, CEP: 96010-610, Campus Anglo, Pelotas, Rio Grande do Sul, Brasil.

² UFPel - Universidade Federal de Pelotas, Centro de Engenharias (CEng), Rua Benjamin Constant, CEP: 96010-020, Campus Cotada, Pelotas, Rio Grande do Sul, Brasil.

e-mail: henriqueschulz09@hotmail.com, egeng.florestal@gmail.com, andreysvp@gmail.com, darcigatto@yahoo.com

RESUMO

As madeiras apresentam propriedades tecnológicas distintas, por ser material orgânico e heterogêneo, sendo necessário uma avaliação para o uso adequado. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi a avaliação de propriedades tecnológicas, sendo elas: massa específica básica, massa específica aparente a 12%, teor de umidade de equilíbrio, flexão estática (MOE e MOR), compressão paralela as fibras (Fc e Ec), análise colorimétrica, termogravimetria (TGA e DTG) e fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), das espécies de *Corymbia maculata*, *Eucalyptus grandis*, *Pinus elliottii*. Determinaram-se as propriedades tecnológicas conforme descrito nas normas ASTM D 2395-17 (2017) e ASTM D 143-94 (2014). Em relação as propriedades físico-mecânicas, as espécies apresentaram diferenças significativas baseadas em análises estatísticas, possuindo destaque a espécie de *Corymbia maculata*. Em relação a análise colorimétrica, foi verificado que a espécie *Corymbia maculata* possui uma coloração marrom-avermelhado, a espécie de *Pinus elliottii* amarelo com tonalidade clara, enquanto o *Eucalyptus grandis* avermelhada com tonalidade clara. Para o FT-IR foi constatado picos semelhantes entre as espécies, porém com intensidades distintas, sendo estes referentes as vibrações moleculares características dos componentes orgânicos da madeira. Por meio da análise termogravimétrica percebe-se que as espécies de *Pinus elliottii* e *Corymbia maculata*, apresentaram maior estabilidade térmica, quando comparadas ao *Eucalyptus grandis*, possuindo um menor percentual de perda de massa e um retardo de temperatura em relação ao pico máximo de degradação (DTG), próximo aos 400°C, sendo essas propriedades analisadas com testes ANOVA com significância de 5%. Sendo assim destaca-se uma heterogeneidade entre as espécies avaliadas nesse estudo, tanto do ponto de vista físico, mecânico, térmico e químico, fazendo-se necessário a caracterização de tais propriedades para o emprego correto destes materiais.

Palavras-chave: Degradação térmica, FT-IR, *Eucalyptus*, *Pinus*, Dureza.

ABSTRACT

The woods have distinct technological properties, as they are organic and heterogeneous material, requiring an assessment for proper use. Therefore, the objective of this work was the evaluation of technological properties, which are: basic density, apparent density at 12%, equilibrium moisture content, static flexion (MOE and MOR), parallel compression of the fibers (Fc and Ec), colorimetric analysis, thermogravimetry (TGA and DTG) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), of the species of *Corymbia maculata*, *Eucalyptus grandis*, *Pinus elliottii*. The technological properties were determined as described in the ASTM D 2395-17 (2017) and ASTM D 143-94 (2014) standards. Regarding the physical-mechanical properties, the species showed significant differences based on statistical analysis, highlighting the species of *Corymbia maculata*. Regarding the colorimetric analysis, it was found that the species *Corymbia maculata* has a reddish-brown color, the *Pinus elliottii* species loves it with a light shade, while the *Eucalyptus grandis* reddish with a

light shade. For FT-IR, similar peaks were found between species, but with different intensities, these being related to the molecular vibrations characteristic of the organic components of wood. Through thermogravimetric analysis, it can be seen that the species of *Pinus elliottii* and *Corymbia maculata*, presented greater thermal stability when compared to *Eucalyptus grandis*, having a lower percentage of mass loss and a delay in temperature in relation to the maximum peak of degradation (DTG), close to 400 °C, and these properties were analyzed with ANOVA tests with 5% significance. Thus, there is a heterogeneity among the species evaluated in this study, both from a physical, mechanical, thermal and chemical point of view, making it necessary to characterize these properties for the correct use of these materials.

Keywords: Thermal degradation, FT-IR, *Eucalyptus*, *Pinus*, Hardness.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do Brasil no cultivo de madeira reflorestada especialmente os gêneros *Eucalyptus* e *Pinus* tem sido amplamente estudado e utilizado pelo setor industrial madeireiro. Neiva [1] e Ballesteros [2], constatam que as utilizações da madeira podem ser, para uso estrutural, móveis, madeira serrada, dormentes, uso energético, celulose e papel.

A madeira por ser um material heterogêneo, necessita da avaliação de suas propriedades tecnológicas, sendo estas, propriedades físicas, mecânicas, químicas, térmicas. Muller [3] e Lahr [4], constatam que a caracterização das propriedades físico-mecânicas é de grande importância para o uso estrutural. As propriedades da madeira que determinam a sua qualidade (por exemplo, propriedades físicas e químicas) são o resultado do crescimento e formação da árvore [5]. Conforme estas variações citadas ocorrem há alterações em determinadas propriedades na madeira, podendo ser térmicas, colorimétricas e mecânicas. Mori [6], cita que a cor está ligada a qualidade do material e questões estéticas ao qual vai ser empregado, sendo que há variação entre espécies. Para Carneiro [7], a análise térmica se faz necessário visto que a madeira é empregada no uso para geração de energia, sendo que a madeira é um material de origem orgânica e um material sólido inflamável.

Uma técnica que facilita a caracterização da madeira é o FT-IR (espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier), conforme Gallio [8], relata que a espectroscopia FT-IR é uma importante ferramenta para avaliação de componentes orgânicos na madeira, visto que, cada molécula vibra em um número de onda específico. Ainda Ojeda & Dittrich [9], destaca que cada material apresenta diferentes intensidades de ligações ou estrutura, portanto, exibirá um espectro diferente na espectroscopia FTIR.

Devido a necessidade de avaliação das propriedades tecnológicas de madeiras de reflorestamento com potencial, o presente trabalho teve como objetivo analisar as propriedades, massa específica básica, massa específica aparente a 12%, teor de umidade de equilíbrio, flexão estática (Mor e Moe), compressão paralela às fibras (F_c e E_c), análise colorimétrica, análise termogravimétrica (TGA e DTG) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), para as espécies *Corymbia maculata*, *Eucalyptus grandis* e *Pinus elliottii*, que são madeiras de reflorestamento com grande potencial no setor madeireiro.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Seleção e Obtenção do Material

As espécies utilizadas foram, *Corymbia maculata*, *Eucalyptus grandis*, *Pinus elliottii*, sendo as espécies com idade de 22 anos aproximadamente. Posteriormente, das tábuas provenientes das espécies selecionadas, foram confeccionados os corpos de prova (CP), de acordo com a tabela 1:

Tabela 1: Dimensões dos corpos de prova (CP) para as análises tecnológicas.

| ANÁLISES | PLANO ANATÔMICO - DIMENSÕES (mm) | | | NÚMERO DE AMOSTRAS POR ESPÉCIE |
|---------------------------------|----------------------------------|--------|--------------|--------------------------------|
| | TANGENCIAL | RADIAL | LONGITUDINAL | |
| Flexão Estática | 20 | 20 | 330 | 6 |
| Compressão Paralela | 20 | 20 | 80 | 6 |
| Dureza Janka | 20 | 20 | 80 | 6 |
| Massa específica básica | 20 | 20 | 100 | 6 |
| Massa específica aparente a 12% | 20 | 20 | 100 | 6 |
| FT-IR | Amostras moídas | | | Unitário |
| TGA | Amostras moídas | | | Unitário |

Depois de dimensionados, os corpos de prova foram acondicionados em câmara climatizada (temperatura de 20°C e 65% de umidade relativa) até massa constante e um teor de umidade de 12%.

2.2 Amostras na condição seca

Para certas análises as amostras tinham que estar nas condições de seca, ou seja, teor de umidade próximo de 0%, para essa condição ser atendida as amostras foram colocadas na estufa de escala laboratorial (capacidade de 100 litros e temperatura máxima de 300°C), primeiramente a 50°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) e alcançando a temperatura de 100°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) por um período de 48 horas.

2.3 Caracterização das Propriedades físicas

2.3.1 Massa específica básica e massa específica aparente a 12%

A massa específica básica ($\rho_{\text{Bás}}$) e aparente a 12% ($\rho_{12\%}$) foi determinada por meio da adaptação da normatização da American Society for Testing and Materials D 2395 [10]. Utilizaram-se 10 corpos de prova os quais foram mensurados com auxílio de um paquímetro digital (com resolução de 0,01mm) e balança analítica (com resolução de 0,001g), foram medidas as dimensões e massa dos corpos de prova e posteriormente por meio das equações (1 e 2), caracterizou-se as mesmas.

$$\rho_{\text{Bás}} = \left(\frac{M_0}{V_{\text{Saturado}}} \right) \quad (1)$$

$$\rho_{12\%} = \left(\frac{M_{12\%}}{V_{12\%}} \right) \quad (2)$$

Em que: $\rho_{\text{Bás}}$ = massa específica básica (g/cm³); M_0 = massa seca em estufa a 100°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) (g); V_{Saturado} = volume com a amostra saturada (cm³); $\rho_{12\%}$ = massa específica aparente a 12% de teor de umidade (g/cm³); $M_{12\%}$ = massa a 12% (g); $V_{12\%}$ = volume a 12% (cm³).

2.3.2 Teor de Umidade de Equilíbrio

O teor de umidade de equilíbrio foi mensurado, com auxílio de uma balança analítica (com resolução de 0,001g), utilizou-se a adaptação da normatização ASTM D 2395 [10]. Utilizaram-se 10 corpos de prova, os quais foram medidos as massas dos corpos de prova com teor de umidade de aproximadamente 12% e nas condições de amostras secas, por meio da equação (3), caracterizou se a mesma.

$$\text{TU}_{\text{Equilíbrio}} = \left(\frac{M_{12\%} - M_0}{M_0} \right) * 100 \quad (3)$$

Em que: $M_{12\%}$ = massa na condição de 12 % de Teor de Umidade (g); M_0 = massa seca em estufa a 100°C ($\pm 3^\circ\text{C}$) (g); $\text{TU}_{\text{Equilíbrio}}$ = Teor de umidade de equilíbrio (%).

2.4 Caracterizações das Propriedades mecânicas

Para as propriedades mecânicas foram utilizados 10 corpos de prova por caracterização em uma máquina universal de ensaios EMIC, com capacidade de carga de 300kN, sendo baseado em técnicas normativas ASTM D143-94 [11]. As leituras de carga e propriedades referentes a resistência para cada teste, foram obtidas através de um sistema informatizado de aquisição de dados e transferidas para uma planilha eletrônica (Software Tesc).

O teste de flexão estática da madeira foi realizado, através da aplicação de uma força no centro da amostra que estava bi apoiada, deste teste foram obtidos a módulo de ruptura e módulo de elasticidade. O ensaio foi conduzido com velocidade de 1,3mm/ min e a célula de carga que possui capacidade para 3 toneladas, sendo o vão 14 vezes o eixo anatômico radial.

O teste de Dureza Janka da madeira foi realizado com a verificação do esforço, necessário para introduzir uma semiesfera de aço com 1,13 cm² de diâmetro, sendo feito uma leitura em cada face, sendo elas, tangencial, radial e topo.

O teste de compressão paralela às fibras da madeira foi realizado com a verificação do esforço, em Mpa, de um cabeçote plano no topo das amostras, obtendo os valores de módulo de ruptura (F_c) e elasticidade (E_c).

2.5 Análise colorimétrica

Para a colorimetria, efetuaram-se seis leituras para cada corpo de prova (três na superfície radial e três na tangencial, utilizando-se 6 amostras para cada espécie analisada). Para a análise, fez-se uso de um colorímetro Konica Minolta, modelo CR-400, com fonte iluminante D65 e ângulo de observação de 10°.

O aparelho forneceu os seguintes parâmetros colorimétricos: luminosidade (L*), coordenada vermelho-verde ou matriz vermelho (a*), coordenada azul-amarelo ou matriz amarelo (b*), saturação da cor (c*) e o ângulo de tinta (h*), baseados no sistema de cor CIELA*b* 1976. Para determinar as alterações de cor, foi utilizada a Equação (4).

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (4)$$

Em que: ΔE – variação total da cor das madeiras; ΔL – variação do gradiente de claridade; Δa – variação do gradiente da coordenada vermelho-verde; Δb – variação do gradiente da coordenada azul-amarelo.

2.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A análise de FT-IR, via ATR, foi feita através do equipamento modelo FT/IR-4100, com 32 varreduras por espécie analisada, com um número de onda de 2000 a 800 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , a velocidade do scanner de 2mm/sec, filtro de 30000 Hz.

2.7 Análise termogravimétrica (TGA) e (DTG)

Foi efetuada a análise termogravimétrica no equipamento NAVAS TGA 1000, com uma análise para cada uma das três espécies estudadas, com uma vazão constante de 2L.min⁻¹. As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de 30 °C até a temperatura máxima de 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Para tanto foi avaliada a curva termogravimétrica (TGA) perda de massa em função da temperatura e posteriormente foi utilizada a primeira derivada da curva (DTG).

2.8 Análise estatística dos resultados das propriedades

Primeiramente foram coletados os dados obtidos através dos testes físicos normatizados e posteriormente foram feitas análises descritivas, sendo estas: médias, desvio padrão, coeficiente de variação, sendo as médias comparadas, posteriormente, por meio do teste LSD de Fisher, com 5% de probabilidade de erro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 2 traz parâmetros de massa específica aparente a 12%, massa específica básica e teor de umidade das três espécies estudadas. Nota-se que para ambas massa específica, a espécie de *C. maculata* obteve valores superiores, sendo esses significativos. Tal espécie apresentou uma superioridade de 93,47% quando comparado ao *E. grandis* e de 71,15% quando comparado ao *P. elliotii* para a $\rho_{\text{Bás}}$, sendo semelhante para a $\rho_{12\%}$.

Tabela 2: Estatística descritiva para massa específica aparente a 12%, massa específica básica e Teor de umidade de equilíbrio.

| AMOSTRAS | MASSA ESPECÍFICA APARENTE A 12 % (g/cm ³) | | MASSA ESPECÍFICA BÁSICA (g/cm ³) | | TEOR DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO (%) | |
|--------------------|---|-------|--|------|-----------------------------------|------|
| | MÉDIA | CV | MÉDIA | CV | MÉDIA | CV |
| <i>C. maculata</i> | 0,89 c (0,03) | 3,76 | 0,76 c (0,01) | 1,63 | 10,65 a (0,09) | 0,82 |
| <i>E. grandis</i> | 0,46 a (0,05) | 10,15 | 0,40 a (0,04) | 8,54 | 10,56 a (0,11) | 1,02 |
| <i>P. elliotii</i> | 0,52 b (0,04) | 6,92 | 0,45 b (0,03) | 6,18 | 11,39 a (0,06) | 0,50 |
| F | 207,09 * | - | 274,50 * | - | 137,45 * | - |

Em que: Valores entre parênteses = Desvio Padrão na unidade da medida de cada propriedade; Letras diferentes, nas colunas, indicam diferenças significativas entre as espécies, conforme o teste LSD Fisher, em 95% de confiança; CV = coeficiente de variação (%); * - significativo em 5% de probabilidade de erro, pelo teste F (p < 0,05).

Essa superioridade nos valores médio esta associado a espécie de *C.maculata* possuir maior quantidade de material lenhoso por unidade de volume , quando comparado as demais.Martins [12] ao analisar a madeira de *C. maculata* aos 21 anos de idade, obteve valores para densidade básica em torno de 0,805 g/cm³, valor pouco superior ao encontrado no presente estudo, isto pode ser justificado pela posição em que se foi extraído os corpos de prova. A massa específica básica média do *Eucalyptus grandis* foi de 0,40 g/cm³, Gonçalves et al. [13]. Silva et al. [14] e Batista [15], ao analisar espécies do gênero *Eucalyptus* encontraram valores próximos de 0,45 g/cm³ para a massa específica.

Para a madeira de *P.elliottii* percebe-se que o valor encontrado no presente estudo (0,45 g/cm³) vai de acordo com o encontrado por Vidaurre [16] ao analisar a madeira do gênero *Pinus* com 15 anos de idade obteve valores médios de 0,459 g/cm³.

Os valores médios de dureza Janka para as espécies analisadas (tabela 3), apresentaram diferença significativa nas diferentes faces das amostras entre as espécies, possuindo a *C.maculata* o maior valor, sendo significativo, com cerca de 168% para a face tangencial, 148% aproximadamente para radial e 122% para transversal, quando comparado a amostra de *P.elliottii* que obteve o menor valor médio.

Tabela 3: Estatística descritiva para dureza Janka nas diferentes faces das amostras.

| AMOSTRAS | DUREZA JANKA TANGENCIAL TENSÃO MÁXIMA (MPa) | | DUREZA JANKA RADIAL TENSÃO MÁXIMA (MPa) | | DUREZA JANKA TRANSVERSAL TENSÃO MÁXIMA (MPa) | |
|--------------------|---|-------|---|-------|--|-------|
| | MÉDIA | CV | MÉDIA | CV | MÉDIA | CV |
| <i>C. maculata</i> | 57,08 b (3,31) | 5,80 | 56,04 b (3,31) | 9,53 | 55,52 c (2,96) | 5,34 |
| <i>E. grandis</i> | 21,10 a (5,14) | 24,38 | 22,56 a (5,14) | 16,56 | 36,00 b (6,38) | 17,72 |
| <i>P. elliotti</i> | 21,29 a (2,27) | 10,65 | 18,29 a (2,27) | 6,11 | 24,93 a (3,76) | 15,09 |
| F | 181,47 * | - | 158,48 * | - | 58,50 * | - |

Em que: Valores entre parênteses = Desvio Padrão na unidade da medida de cada propriedade; Letras diferentes, nas colunas, indicam diferenças significativas entre as espécies, conforme o teste LSD Fisher, em 95% de confiança; CV = coeficiente de variação (%); * - significativo em 5% de probabilidade de erro, pelo teste F (p < 0,05).

Xavier [17], em seu estudo analisando a tensão máxima do teste de dureza Janka no plano tangencial, constatou valores de 25,32 MPa, e 47,40 MPa, para as espécies de *Eucalyptus grandis* e *Corymbia citriodora* respectivamente, o que sugere valores próximos ao encontrado. Modes [18], constatou que os valores médios de dureza Janka da face transversal são geralmente maiores que os da face tangencial e radial. Isso ocorre devido à disposição dos elementos anatômicos que constituem a madeira, sendo esse fator determinante para a madeira de *C.maculata* possuir maior valor quando comparada as demais.

A Tabela 4 apresenta os resultados médios dos ensaios de flexão estática e compressão paralela às fibras, para as três espécies estudadas. Tais valores apresentam diferença significativa estatisticamente, sendo a espécie de *C.maculata* os maiores valores médios, MOE (103%), MOR (119%), E_c (84%) e F_c (75%), quando comparado a espécie de *E.grandis* que apresentou os menores valores médios.

Tabela 4: Estatística descritiva para Flexão estática e compressão paralela às fibras.

| AMOSTRAS | FLEXÃO ESTÁTICA | | | | COMPRESSÃO PARALELA ÀS FIBRAS | | | |
|--------------------|------------------------|-------|-------------------|-------|-------------------------------|-------|----------------------|-------|
| | MOE (MPa) | CV(%) | MOR (MPa) | CV(%) | E _c (MPa) | CV(%) | F _c (MPa) | CV(%) |
| <i>C. maculata</i> | 18001,2 b (1674,06) | 9,30 | 149,0 b (8,78) | 5,89 | 25664,0 c (3298,55) | 12,85 | 67,27 b (5,00) | 7,43 |
| <i>E. grandis</i> | 8867,45 a (752,84) | 8,49 | 68,02 a (8,70) | 12,79 | 13161,6 a (1963,42) | 14,92 | 38,42 a (2,43) | 6,32 |

| | | | | | | | | |
|--------------------|------------------------|-------|-------------------|------|------------------------|-------|-------------------|-------|
| <i>P. elliotti</i> | 9811,69 a (1354,48) | 13,80 | 74,46 a (9,27) | 9,27 | 17542,3 b (3786,49) | 21,58 | 39,35 a (3,94) | 10,02 |
| F | 87,27 * | - | 152,66 * | - | 20,10 * | - | 104,20 * | - |

Em que: Valores entre parênteses = Desvio Padrão na unidade da medida de cada propriedade; Letras diferentes, nas colunas, indicam diferenças significativas entre as espécies, conforme o teste LSD Fisher, em 95% de confiança; CV = coeficiente de variação; MOE = Módulo de elasticidade; MOR = Módulo de Ruptura; E_c = Elasticidade a compressão; F_c = Resistência a compressão; * - significativo em 5% de probabilidade de erro, pelo teste F ($p < 0,05$).

Verifica-se que os resultados obtidos para a espécie de *E. grandis* estão de acordo com Gonçalves et al. [19], ao analisarem a madeira de *E. urophylla* × *E. grandis*, com cerca de 6 anos de idade, observaram resistência à flexão estática variando de 82,95 a 83,21 MPa, e módulo de elasticidade entre 9652 e 9798 MPa, o que vai de acordo com o observado no presente estudo. Gonzales [20] ao analisar a madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* com cerca de 22 anos de idade observou para o ensaio de flexão estática 83,77 MPa (MOR) e 7526,67 MPa (MOE).

Veiga [21] notou ao analisar a madeira de *Corymbia maculata* com 7 anos de idade com uma densidade básica de 0,705 g/cm³ um módulo de elasticidade de 9116 MPa, valor muito inferior ao encontrado no presente estudo, isso se justifica pela diferença de idade, sendo a espécie aqui analisada com 22 anos de idade.

Leite [22] analisando a madeira de *Corymbia maculata* com 24 anos de idade obteve valores de 127 Mpa até 129 MPa para o Módulo de ruptura e 22120 MPa até 25614 Mpa de módulo de elasticidade, sendo estes valores mais aproximados ao presente estudos, ressaltando a influência da idade nas propriedades mecânicas da madeira.

Percebe-se que tanto para o E_c quanto para F_c , quando analisado ao teste de compressão paralela às fibras, a madeira de *C. maculata* possui destaque quando comparado as demais espécies estudadas, isto está associado diretamente a densidade básica do material. Haselein et al. [23] e Lobão [24], constatam que a densidade tem influência direta com as propriedades mecânicas do material.

Lima & Garcia [25] ao avaliar a madeira de *E. grandis* aos 21 anos de idade para o F_c , verificaram valores que variaram de acordo com a densidade e posição em que os corpos de provas foram extraídos da árvores entre 35,23 para menor densidade e 61,09 MPa para maior densidade, valores esses que vão de acordo com o observado no presente estudo.

Serpa [26] ao avaliar a madeira de *P.elliottii* em relação ao F_c encontrou um valor médio de 50 Mpa. Leite [22], ao analisar a madeira de *C. maculata* com cerca de 24 anos de idade observou um F_c de 59 Mpa.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros estatísticos colorimétricos nos planos anatômicos tangencial e radial sucessivamente, nota-se uma variação entre as três espécies da coordenada L* (luminosidade), onde *P. elliottii* demonstrou maior valor e *C. maculata* o menor valor. Para as demais variáveis colorimétricas analisadas (a*, b*, C*, h e ΔE), também se constatou variações significativas, aonde a maior variação de cor (ΔE) foi observada entre *P. elliottii* (considerada espécie controle) e *C. maculata*.

Tabela 5: Resumo estatístico e valores médios para os parâmetros relacionados a colorimetria no eixo tangencial e radial.

| FACE TANGENCIAL | | | | | | |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| AMOSTRAS | L* | A* | B* | C* | H° | |
| <i>C. maculata</i> | 64,48 a (1,44) | 5,71 b (0,22) | 19,17 a (0,91) | 20,00 a (0,92) | 73,40 b (0,51) | 18,41 b (3,31) |
| <i>E. grandis</i> | 71,04 b (3,57) | 11,13 c (2,08) | 22,36 a (0,34) | 24,83 b (1,52) | 63,07 a (3,42) | 13,53 a (3,31) |
| <i>P. elliottii</i> | 81,89 c (3,24) | 3,71 a (0,43) | 24,47 c (1,70) | 24,80 b (1,77) | 81,29 c (1,00) | - |
| F | 109,78 * | 109,60 * | 61,13 * | 43,71 * | 217,78 | 179,22 |
| CV (%) | 10,78 | 3,40 | 11,73 | 11,70 | 10,78 | 77,52 |
| FACE RADIAL | | | | | | |
| AMOSTRAS | L* | A* | B* | C* | H° | |

| | | | | | | |
|---------------------|-------------------|-------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| <i>C. maculata</i> | 66,29 a (1,22) | 5,44 a (0,50) | 20,23 a (0,240) | 20,98 a (0,92) | 74,85 b (1,08) | 17,08 b (1,34) |
| <i>E. grandis</i> | 72,48 b (3,74) | 11,81 b (2,03) | 23,15 b (1,44) | 26,02 b (1,52) | 63,18 a (2,89) | 12,69 a (3,70) |
| <i>P. elliottii</i> | 81,20 c (2,30) | 5,09 a (0,76) | 27,12 a (3,20) | 27,60 b (1,77) | 79,38 c (0,92) | - |
| F | 97,12 * | 103,27 * | 32,51 * | 25,89 * | 243,42 | 182,53 |
| CV (%) | 9,15 | 45,29 | 14,75 | 14,38 | 10,78 | 77,29 |

Em que: valores entre parênteses junto às médias representam o desvio padrão do tratamento e letras diferentes, nas colunas, indicam diferenças significativas conforme o teste LSD Fisher, em 5% de probabilidade de erro; – variação dos testes de colorimetria; L* – claridade; a* – coordenada vermelho-verde; – coordenada azul-amarelo; C* – saturação da cor; h° ângulo de tinta; CV (%) – coeficiente de variação dos tratamentos; DP – desvio padrão dos tratamentos; * – apresenta diferença significativa pelo teste F ($p < 0,05$); ns – não apresenta diferença significativa pelo teste F ($p \geq 0,05$).

De acordo com a coordenada L* (luminosidade esta varia de 0 (preto) à 100 (branco), Já coordenada cromática a* (vermelho-verde) caracteriza madeiras com tonalidades vermelhas (+) ou com características de tonalidades verdes (-), onde as alterações nos valores dessa variável, quando comparadas com o grupo controle, indicam a diferenças da constituição química [27].

Para a coordenada a* (espectro do vermelho), observa-se pelas Tabelas 5 que a madeira de *P. elliottii* apresentou menores valores. Isso significa que esta espécie tende a ser mais esbranquiçada que as demais analisadas. Com significado inverso, observa-se que o maior valor da coordenada a* na espécie de *E. grandis*, caracterizando-a como uma espécie com uma tonalidade mais acentuada na tonalidade vermelha se comparado as demais analisadas. Analisando a coordenada azul-amarelo (b*), quando for sinal positivo indica madeiras com tonalidade amarela, enquanto o sinal negativo tende a tonalidade azul, a saturação – C* quanto menor o valor mais opaco e o ângulo de tinta – h° mais próximo a 0° tendência á vermelho e mais próximo de 90 ° á amarelo.

Nota-se que para a coordenada cromática b* apresenta maior valores para a espécie *P. elliottii* e o menor valor para *C. maculata*, o que retoma a espécie de *P. elliottii* uma tonalidade mais amarelada enquanto a *C. maculata* uma tonalidade marrom-escuro. Moura [28] e Modes [18], ao analisarem as propriedades colorimétricas damadeira de *Pinus* e *Eucalyptus*, constatou uma coloração no grupo controle de amarela-esbranquiçada para a madeira de *Pinus* e avermelhada com tonalidade clara para madeira de *Eucalyptus*.

Em relação a saturação C* (coordenada que corresponde a distribuição colorimétrica) os maiores valores também são demonstrados para a madeira de *P. elliottii* o que demonstra que esta possui maior homogeneidade colorimétrica, ou seja, melhor distribuição da cor, seguida por *E. grandis* e *C. maculata*. O ângulo de tinta h° é diretamente relacionado as coordenadas cromáticas a* e b*, visto que estas variaram entre as espécies então o ângulo de tinta h° tanto para o plano anatômico tangencial como radial demonstraram diferenças significativas.

Para o (variação total da cor das madeiras), foi utilizado como controle a espécie *P.elliottii* pois esta possui tendência visual em ser a madeira mais clara dentre as estudadas, observa-se que a maior variação em relação ao controle, se obteve com a espécie *C. maculata*, tal variação é dependente das coordenadas L*, a* e b*, visto que há uma maior variação entre as mesmas.

A análise dos espectros de FT-IR para a madeira, Figura 1, é melhor representada na região entre 1800 e 600 cm^{-1} , mais conhecida como impressão digital, em que cada vibração em um determinado número de onda, representa um tipo de ligação que se relaciona com os componentes químicos majoritários da madeira. Popescu et al. [29], indica que em regiões onde as vibrações predominantes são dos grupos OH e CH, entre elas a região entre 2000 e 800 cm^{-1} , onde há vibração de determinado grupo, pode então ser atribuída possivelmente a presença de maiores quantidades de grupos hidroxilas.

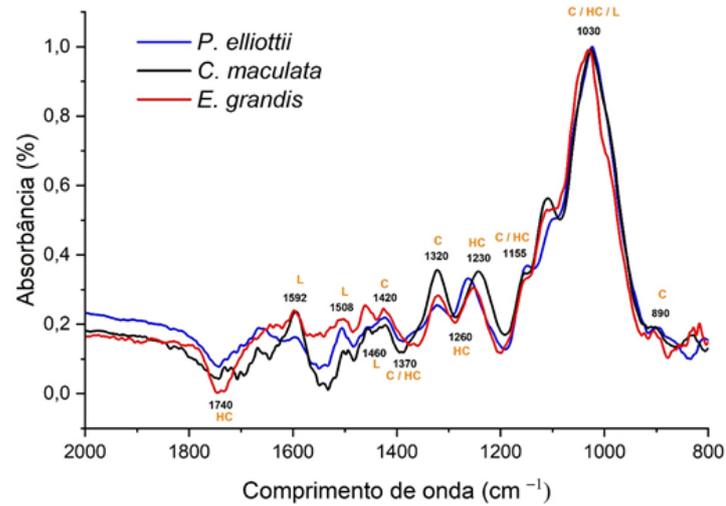


Figura 1: Espectros obtidos através de análise FT-IR.
Em que: C - celulose, HC - hemicelulose e L – lignina.

As maiores variações entre as espécies foram evidenciadas em destaque nas bandas de 1508 cm^{-1} , 1592 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} sendo estes picos caracterizados por C=C alongamento vibração em anel aromático, vibrações aromáticas com alongamento C=O, vibrações no grupo CH_2 e variação nas bandas de C=O do grupo carboxílico, sucessivamente [30, 31, 32, 33].

As bandas 1508 cm^{-1} e 1592 cm^{-1} , está relacionado ao componente químico majoritário da lignina, onde o maior pico é correspondente a espécie *E. grandis*. Segundo Evans [34] intensidades das bandas de vibração esqueléticas aromáticas encontradas em tais regiões. Analisando madeiras com menor resistência mecânica a banda a 1592 cm^{-1} é significativamente menos intensa do que a de 1508 cm^{-1} , nas madeiras com maior resistência mecânica, ocorre o contrário, indo de acordo com o presente estudo, que mostra um pico mais intenso para a madeira de *C. maculata* tendenciando que esta espécie possui ligações mais fortes nesta banda. -

Quando analisando a banda de 1320 cm^{-1} é predominante os picos para a espécie de *C. maculata* e menor absorvância para a espécie de *P. Elliottii* é caracterizada por maior frequência de ocorrência de ligações nos grupos das celulosas. A banda de 1740 cm^{-1} caracteriza maior frequência em ligações do grupo das hemicelulosas, conforme Chen [35] está banda, do ponto de vista mecânico, caracteriza uma relação entre a dureza, quanto maior a intensidade do pico maior será a dureza da mesma, justificando o apresentado na Tabela 2 onde a espécie com maior dureza foi a de *C. maculata*.

A banda de 1030 cm^{-1} é característica de ligações C–O alongamento e deformação de C–H na unidade de guaiacil, representando por mudanças nos grupos químicos da celulose, hemicelulosas e ligninas. Darwish et al. [36], esta banda possuir a maior absorvância é típico de todo tipo de madeira, considerando a maior frequência de ocorrência deste tipo de ligação de modo geral nas três espécies analisadas. Estas diferenças espectrais resultantes do FTIR, pode ser usadas para auxiliar a descrever características mecânicas de qualquer tipo de madeira [37].

As curvas termogravimétricas (TGA) trazem a representação da perda de massa, em porcentual, em relação a temperatura, enquanto as curvas DTG fazem correspondências à primeira derivada das curvas do TGA. Na Figura 2 são demonstradas as curvas termogravimétricas (TGA/DTG) das 3 espécies analisadas, na faixa de temperatura de 0 a 600 °C.

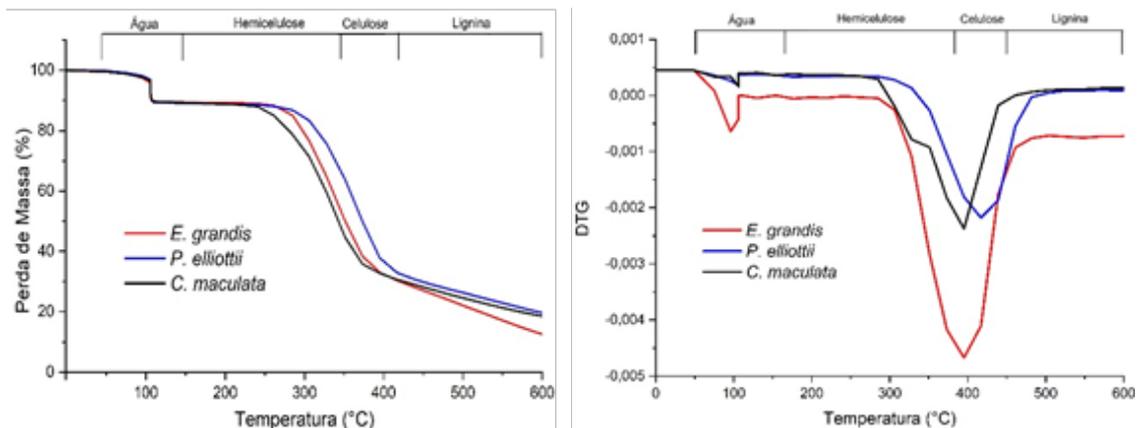


Figura 2: Curvas de análise termogravimétrica (TGA) e (DTG).

O percentual de perda de massa em relação a temperatura que esse ocorre é dividido em 4 faixas características, sendo estas: 40-150°C para remoção da água inter e intracelular presente na madeira, 150-380°C degradação das hemiceluloses, 380-420°C degradação das celulosas e 420°C em diante, degradação das ligninas presentes na madeira.

Em relação a faixa de degradação das hemicelulosas esse apresentou picos máximos de degradação nas faixas de 400°C, a espécie de *E. grandis* demonstrando o maior percentual de DTG. Pereira [38] ao analisar a estabilidade térmica de 6 clones do gênero *Eucalyptus*, notou uma degradação máxima na faixa dos 390 °C, isso ocorre em função das hemicelulosas serem os primeiros componentes majoritários da madeira a se degradarem [39].

A faixa de degradação das celulosas (faixa 400-450°C) demonstra maiores valores de pico para *E.grandis*, *P. elliotii* e *C. maculata* sucessivamente, o que indica que a madeira de *E. grandis* possui maior degradação da celulose que as demais espécies analisadas.

A lignina possui resistência térmica superior aos demais componentes da madeira. Sua degradação térmica está situada entre 225 °C e 450 °C. Em torno de 200 °C, segundo Schniewind [40], ocorrem reações de desidratação. Entre 150 °C e 300 °C ocorre o rompimento das ligações de carbono e, em torno de 300 °C, as ligações laterais alifáticas começam a romper fora do anel aromático. O pico com maior intensidade de degradação se deu na espécie de *E. grandis*, as espécies de *C. maculata* de *P. elliotii* mostraram resultados semelhantes em relação a degradação deste componente.

Percebe-se que a espécie de *P.elliotii* *C.maculata*, se mostraram mais estável termicamente, quando comparada ao *E.grandis*, possuindo um menor percentual de perda de massa e um retardo de temperatura em relação ao pico máximo de degradação. Tal fator pode estar associado a madeira de *P.elliotii* ser uma conífera e portanto apresentar menores percentuais de holocelulose (hemicelulose + celulose), quando comparado a folhosas. Analisando a *C.maculata* por apresentar uma elevada densidade, possui maior percentual de massa por unidade de volume, portanto uma intensidade menor em relação ao pico máximo de degradação residual, quando comparado a espécie de *E.grandis*.

De acordo com Santos [41], a espessura de parede das fibras influencia indiretamente na conversão da madeira em carvão vegetal e diretamente para a massa específica, pois, uma madeira com fibras de parede celular espessa apresentará maior volume de biomassa para sustentar a degradação térmica da madeira. Figueroa [42], relata que o amplo conhecimento da perda de massa e das reações endotérmicas e exotérmicas em função da temperatura, possibilita considerar a variação da massa específica em função da temperatura e, também, as fontes de massa de geração de calor nas mesmas temperaturas que ocorrem as reações exotérmicas.

4. CONCLUSÕES

A partir dos valores médios das propriedades físicas e mecânicas das três espécies florestais analisadas, foi verificada variações significativas, onde a espécie com maior densidade (*C. maculata*) demonstrou melhor comportamento físico-mecânico.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) demonstrou ser uma ferramenta eficiente, quando analisado a variabilidade da composição química entre as três espécies florestais estudadas, com potencial para correlação entre as propriedades químicas e mecânicas.

Em relação ao TGA/DTG as espécies de *P.elliotii* e *C.maculata*, se mostraram mais estável termicamente, quando comparada ao *E. grandis*, possuindo um menor percentual de perda de massa e um retardo de temperatura em relação ao pico máximo de degradação.

Sendo assim, destaca-se uma heterogeneidade entre as espécies avaliadas nesse estudo, tanto do ponto de vista físico, mecânico, térmico e químico, fazendo-se necessário a caracterização de tais propriedades para o emprego correto das mesmas.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] NEIVA, D. *et al.* “Composição Química e Potencial de Polpação Kraft de 12 Espécies de *Eucalipto*”. *Culturas e Produtos Industriais*, v. 66, pp. 889-95, 2015.
- [2] BALLESTEROS, J.E.M., *et al.* “Evaluation of the Effect of Drying and Rewetting Cycles in *Eucalyptus* Pulps”. *International Journal of Engineering and Technology*, v. 7, n. 5, pp. 397-400, 2015.
- [3] MÜLLER, B.V., ROCHA, M.P., CUNHA, A.B., *et al.* “Avaliação das principais propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Eucalyptus benthamii* Maiden et Cambage”. *Floresta e Ambiente*, v. 21, n. 4, pp. 535-542, 2014.
- [4] LAHR, F.A.R., *et al.* “Cisalhamento e Módulo Longitudinal de Elasticidade em Madeira: relações baseadas em testes de flexão estática”. *Acta Scientiarum Technology*, v. 39, n. 4, pp. 433-437, 2017.

- [5] PYÖRÄLÄ, J. *et al.* Variability of wood properties using airborne and terrestrial laser scanning. *Remote Sensing of Environment*, v.235, pp. 14, 2019.
- [6] MORI, C.L.S.O., LIMA, J.T., MORI, F.A., *et al.* “Caracterização da cor da madeira de clones de híbridos de *Eucalyptus* spp”. *Cerne*, v. 11, n. 2, pp. 137-146, 2005.
- [7] CARNEIRO, A.D.C.O., SANTOS, R.C., CASTRO, R.V.O., *et al.* “Estudo da decomposição térmica da madeira de oito espécies da Região do Seridó, Rio Grande do Norte”. *Revista Árvore*, v. 37, n. 6, pp. 1153-1163, 2013.
- [8] GALLIO, E., ZANATTA, P., RIBES, D.D., *et al.* “Fourier transform infrared spectroscopy in treated woods deteriorated by a *white rot fungus*”. *Maderas Ciencia y tecnología*, v. 20, n. 3, pp. 479-488, 2018.
- [9] OJEDA, J.J., DITTRICH, M. Fourier transform infrared spectroscopy for molecular analysis of microbial cells. *Methods in molecular biology*, v.881, pp. 187-211, 2012.
- [10] ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D2395-17. “Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Wood and Wood-Based Materials”, Philadelphia, 2017.
- [11] ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D143-94: “Standard test methods for small clear specimens of timber”, Philadelphia, 2014.
- [12] MARTINS, M., SILVA, J.R.M.D., LIMA, J.T., *et al.* “Simulação em uso dos pisos de madeira de *Eucalyptus* sp e *Corymbia maculata*”. *Cerne*, v. 19, n. 1, pp. 151-156, 2013.
- [13] GONÇALEZ, J.C. *et al.* “Características Tecnológicas das madeiras de *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden e *Eucalyptus cloeziana* F. Muell visando ao seu aproveitamento na indústria moveleira”. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 16, n. 3, pp. 329-341, 2006.
- [14] SILVA, J.C. *et al.* “Variação da retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden, em função da idade e da posição radial no tronco”. *Revista Árvore*, Viçosa, v. 30, n. 5, pp. 803-810, 2006.
- [15] BATISTA, D.C., KLITZKE, R.J., SANTOS, C.V.T. “Densidade básica e retratibilidade da madeira de clones de três espécies *Eucalyptus*”. *Ciência Florestal*, v.20, n. 4, pp. 665-674, 2010.
- [16] VIDAURRE, G., LOMBARDI, L.R., OLIVEIRA, J.D.S., *et al.* “Lenho juvenil e adulto e as propriedades da madeira”. *Floresta e Ambiente*, v. 18, n. 4, pp. 469-480, 2011.
- [17] XAVIER, R.B.L. Avaliação da dureza janka, densidade e estabilidade quatro espécies de eucalyptus implantadas no estado do rio de janeiro. UFRJ. Monografia. Rio de Janeiro, Brasil, pp. 22, 2008.
- [18] MODES, K.S., SANTINI, E.J., VIVIAN, M.A., *et al.* “Efeito da termorreificação nas propriedades mecânicas das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*”. *Ciência Florestal*, v. 27, n.117, pp. 291-302, 2017.
- [19] GONÇALVES F. G, OLIVEIRA J.T.S, LUCIA R.M.D, SARTÓRIO R.C. “Estudo de algumas propriedades mecânicas da madeira de um híbrido clonal de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*”. *Árvore*, v. 33, n. 3, pp. 501-509, 2009.
- [20] GONÇALEZ, J. C., *et al.* “Influência do sítio nas propriedades da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*”. *Cerne*, v. 15, n. 2, pp. 251-255, 2009.
- [21] VEIGA, T.R.L.A., LIMA, J.T., MONTEIRO, T.C., *et al.* “Propriedades mecânicas de amostras individualizadas da madeira e do carvão de *Eucalyptus urophylla* e de *Corymbia citriodora*”. *Scientias Forestalis*, v. 46, n. 117, pp. 107-114, 2018.
- [22] LEITE, M. K. Caracterização tecnológica da madeira de *Corymbia maculata*, *Eucalyptus cloeziana* e *E. resinifera* para a aplicação no design de Produtos de Maior Valor Agregado (PMVA). Tese de D. Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil, pp. 135, 2013.
- [23] HASELEIN, C.R., BERGER, R., GOULART, M., *et al.* “Propriedades de flexão estática da madeira úmida e a 12% de umidade de um clone de *Eucalyptus saligna* Smith sob o efeito do espaçamento e da adubação”. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 12, n. 2, pp.147- 152, 2002.
- [24] LOBÃO, M.S. *et al.* “Caracterização das propriedades físico-mecânicas da madeira de *eucalipto* com diferentes densidades”. *Revista Árvore*, v. 28, n. 6, pp. 889-894, 2004.
- [25] LIMA, I.L., GARCIA, J.N. “Variação da densidade aparente e resistência a compressão paralela às fibras em função da intensidade de desbaste, adubação e posição radial em *Eucalyptus grandis* Hill Ex-Maiden”. *Árvore*, v. 34, n. 3, pp. 551-559, 2010.
- [26] SERPA, P.N. *et al.* “Evaluation of some properties of *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* and *Pinus elliottii*”. *Revista Árvore*, v. 27, n. 5, pp. 723-733, 2003.

- [27] ZANUNCIO, A. J. V., DE SÁ FARIAS, E., DA SILVEIRA, T. A. “Termorretificação e colorimetria da madeira de *Eucalyptus grandis*”. *Floresta e Ambiente*, v. 21, n. 1, pp. :85-90, 2014.
- [28] MOURA, L. F., BRITO, J. O. “Effect of thermal rectification on colorimetric properties of *Eucalyptus grandis* and *Pinus caribaea* var. *hondurensis* woods”. *Scientia Forestalis*, v. 39, n. 89, pp. 69-76, 2011.
- [29] POPESCU, C., POPESCU, M., VASILE, C. “Characterization of fungal degraded lime wood by FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy”. *Microchemical Journal*, v.95, pp. 377–387, 2010.
- [30] POZO, C., DÍAZ-VISURRAGA, J., CONTRERAS, D., *et al.* “Characterization of temporal biodegradation of radiata pine by *Gloeophyllum trabeum* through principal component analysis-based two-dimensional correlation FTIR spectroscopy”. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 61, n. 2, pp. 2878-2883, 2006.
- [31] COSTA, M., COSTA, A. F., PASTORE, T. C. M., *et al.* “Caracterização do ataque de fungos apodrecedores de madeiras através da colorimetria e da espectroscopia de infravermelho”. *Ciência Florestal*, v.21, n.3, pp. 567-577, 2011.
- [32] SUN, B., HUANG, A., WANG, Y., LIU, J. “Natural bamboo (*Neosinocalamus affinis* Keng) fiber identification using FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy”. *Journal of Natural Fibers*, v. 12, n. 1, pp. 1-11, 2015.
- [33] ZHANG, X., WANG, F., KEER, L. M. “Influence of surface modification on the microstructure and thermo-mechanical properties of bamboo fibers”. *Materials*, v.8, pp. 6597-6608, 2015.
- [34] EVANS, P. A. “Differentiating “hard” from “soft” woods using Fourier transform infrared and Fourier transform spectroscopy”. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, v. 47, pp. 1441–1447, 1991.
- [35] CHEN, HUILUN *et al.* “Qualitative and quantitative analysis of wood samples by Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis”. *Carbohydrate polymers*, v. 82, n. 3, pp. 772-778, 2010.
- [36] DARWISH, S. S., EL HADIDI, N. M. N., MANSOUR, M. “The effect of fungal decay on *Ficus sycomorus* wood”. *International Journal of Conservation Science*, v. 4, n. 3, pp. 271-282, 2013.
- [37] TOIVANEN, T.J., ALEN, R. A. “FTIR/PLS method for determining variations in the chemical composition of birch (*Betula pendula*/B-pubeszens) stem wood”. *Appita Journal*, v. 60, pp. 155-160, 2007.
- [38] PEREIRA, C. B. L., CARNEIRO, A. C. O., CARVALHO, A. M. M. L., *et al.* “Estudo da degradação térmica da madeira de *Eucalyptus* através de termogravimetria e calorimetria”. *Revista Árvore*, v. 37, n. 3, pp. 567-576, 2013.
- [39] FTA - FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION. “ThermoWood® handbook”. *Helsinki*, pp. 66, 2003.
- [40] SCHNIEWIND, A. P. “Concise Encyclopedia of Wood and Wood-Based Materials”. *Nova York: Pergamon Press*, pp. 271-273, 1985.
- [41] SANTOS, R.C., CARNEIRO, A.C.O., CASTRO, A.F.M., *et al.* Correlações entre os parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de *eucalipto*. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, v. 39, n. 90, pp. 221-230, 2011.
- [42] FIGUEROA, M. J. M., DE MORAES, P. D. “Comportamento da madeira a temperaturas elevadas”. *Ambiente construído*, v. 9, n. 4, pp. 157-174, 2009.

ORCID

| | |
|------------------------|---|
| Henrique Römer Schulz | https://orcid.org/0000-0002-8162-7723 |
| Andrey Pereira Acosta | https://orcid.org/0000-0002-5074-3772 |
| Ezequiel Gallio | https://orcid.org/0000-0002-0603-1065 |
| Kelvin Techera Barbosa | https://orcid.org/0000-0001-9894-703X |
| Darci Alberto Gatto | https://orcid.org/0000-0002-6805-3243 |

