

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

**DISSERTAÇÃO**

**Efeito da Vaporização e Impregnação de Nanopartículas nas variáveis do processo  
de secagem da madeira de *Eucalyptus pellita* F Muell**

**José Henrique Camargo Pace**

**2016**



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

**AIS**

**Efeito da Vaporização e Impregnação de Nanopartículas nas variáveis do processo  
de secagem da madeira de *Eucalyptus pellita* F Muell**

**José Henrique Camargo Pace**

Sob a Orientação do Professor

**. Dr. João Vicente de Figueiredo Latorraca**

e

Co-orientação do Professor

**Dr. Alexandre Monteiro de Carvalho**

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

Seropédica, RJ

Fevereiro 2016

674.38

P115e Pace, José Henrique Camargo, 1989-

T Efeito da vaporização e impregnação de nanopartículas nas variáveis do processo de secagem da madeira de *Eucalyptus pellita* F Muell / José Henrique Camargo Pace. - 2016.

56 f.: il.

Orientador: João Vicente de Figueiredo Latorraca.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, 2016.

Bibliografia: f. 42-49.

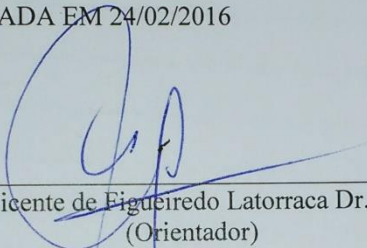
1. Madeira - Secagem - Teses. 2. Nanotecnologia - Teses. 3. *Eucalyptus pellita* - Teses. I. Latorraca, João Vicente de Figueiredo, 1962- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais. III. Título.

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

**JOSÉ HENRIQUE CAMARGO PACE**

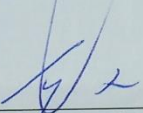
Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências, no curso de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Produtos Florestais.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 24/02/2016



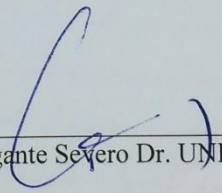
---

João Vicente de Figueiredo Latorraca Dr. UFRRJ  
(Orientador)



---

Edy Eime Pereira Baraúna Dr. UFMG



---

Elias Taylor Durgante Severo Dr. UNESP



---

Edva Oliveira Brito Dr. UFRRJ

## **Dedicatória**

“Dedico primeiramente a Deus por sempre me mostrar os melhores caminhos e me dar força e fé nas piores e melhores horas.”

“Dedico a minha família por acreditar em mim incansavelmente dando sempre o maior amor que já senti.”

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar queria agradecer unicamente a Deus, pelos caminhos que me disponibilizou para seguir e chegar onde estou sempre com amor, coragem e fé.

Queria agradecer ao apoio de Deborah Regina, Carlos Henrique, Stella Camargo e Lucas Magno, pois como uma família que se ama, ali estava, incansavelmente, sempre ao meu lado, nas horas tristes e felizes, me dando cada vez mais orgulho de ser quem eu sou e saber da onde eu vim.

Queria agradecer a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pelos títulos que me proporcionou. E com imensa felicidade que digo que sou seu filho, sou um Ruralino.

Queria agradecer ao PPGCAF pela oportunidade e confiança que me deram para que concluísse minha pesquisa.

Queria agradecer a orientador Prof. João V. F. Latorraca, pois com seus ensinamentos no dia-a-dia, e com alguns puxões de orelha vem me ensinando como ser um profissional mais crítico, especialmente comigo mesmo. Mas, uma frase sua que ecoa na minha cabeça é: “Zé, eu cansei de te falar!!”

Queria agradecer ao meu co-orientador Prof Alexandre Monteiro de Carvalho, por ser um amigo e sempre deixar as portas de seu laboratório abertas pra mim.

Agora queria agradecer a comissão de frente, ao meu amor e as minhas amigas irmãs, que conseguiram e me ajudaram muito. Agradeço a Victória M. M. Mendonça pelas horas de amizade e compreensão que se transformaram em um beijo, e que hoje eu posso escrever: “Te amo minha baixinha!!”. Agradeço de olhos fechados e pulsos atados as minhas amigas irmãs, Ana Carolina de Souza (baby), Sabrina Magna (feiticeira) e Maria Amélia (doutora), que moram e moravam comigo, me aturando o tempo todo com as bobagens e as conversas de perde a hora. Sim eu pertencço a República Alpha Dogs !!!!!

Queria agradecer aos meus amigos fieis que sempre estavam presentes ou pelo menos perto nesse período, Ananias Junior (eterno coorientador (rsrsrsrs)), Daniel (Flint), encaminhando alguns pensamentos pela sua experiência de doutor, Carlos Eduardo (Dudu), prolongando bons momentos de amizade da graduação à pós-graduação.

Agradeço aos amigos do Núcleo de Pesquisa da Qualidade da Madeira (NPQM), porque com a mistura de nossas experiências, construímos alguns amigos: Leonardo David (Léo), Jair, Juliana, Letícia, Leif, Ana.

Quero agradecer a Profa. Angélica de Cássia Oliveira Carneiro, por abrir as portas de seu laboratório e disponibilizar seus orientados Fabi, Ana, Fagner e Paulo para me ajudar no período que fui ate Viçosa-MG.

Quero agradecer os momentos divididos nas disciplinas cursadas aonde tive a oportunidade de conhecer melhor meus amigos de classe do mestrado: Cadu, Pablo, Carol, Marcelly, e Danielle

E termino com eles, que foram fundamentais para a conclusão de meu trabalho na correia doida do final, são os técnicos de laboratórios: Tiago (NPQM), Dinaldo (LPM), Zé (LQM).

Quero agradecer aos meus eternos amigos de Campo Grande que sempre estão a disposição quando preciso.

Peço desculpas se esqueci de alguém mais saiba que sou grato a ti da mesma forma. Muito obrigado a todos pela enorme ajuda.

## Resumo

PACE, José Henrique Camargo. **Efeito da Vaporização e Impregnação de Nanopartículas nas variáveis do processo de secagem da madeira de *Eucalyptus pellita* F Muell.** 2016.64p Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Floresta, Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ,2016.

O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito da vaporização e da impregnação de nano partículas de prata nas variáveis do processo de secagem da madeira de *E. pellita*. O efeito dos tratamentos foi avaliado na madeira de três distintas regiões radiais (Cerne Interno (CIN), Cerne Intermediário (CIT) e Externa (TCA). Dois tempos de vaporização (12 e 24 hs) e imersão da madeira em solução de nanopartículas de prata com e sem aplicação prévia de vácuo foram estudados. O efeito desses tratamentos foram avaliados através de análises anatômicas (área e diâmetro de vaso), químicas (teor de extrativos totais) e físicas (densidade e permeabilidade a gás) da madeira. O processo de secagem se deu em ambiente climatizado com temperaturas de  $20^{\circ}\text{C} \pm 2$  e umidades relativas de  $65\% \pm 5$ . A análise da taxa de secagem foi realizada em faixas de umidade antes e depois do ponto de saturação das fibras (PSF). Os resultados mostram que os tratamentos não afetaram a densidade e a área e diâmetro dos vasos. A vaporização por 24 h promoveu um decréscimo no teor de extrativos e um aumento na permeabilidade á gás dentro e entre as três regiões radiais da madeira. Esse resultados contribuiu para que ganhos na taxa de secagem antes e depois do PSF fossem obtidos. Em geral a impregnação de nanopartículas de prata na madeira, através dos dois métodos de imersão, não produziram resultados significativos na taxa de secagem, exceto quando combinada com a aplicação prévia de vapor (24 hs) e vácuo na região radial mais externa.

**Palavras chave:** Taxa de Secagem da madeira, nanotecnologia, permeabilidade, fluxo de umidade.



## Abstract

PACE, José Henrique Camargo. **Effect of Vaporization and Impregnation of Nanoparticles on the variables of the drying process of *Eucalyptus pellita* F Muell.** 2016.64p Dissertation (Master in Forest and Environmental Science). Instituto de Floresta, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ,2016.

The aim of this study was to evaluate the effect of steaming and impregnation of nano silver particle, the drying rate of *Eucalyptus pellita*. The effect of the treatments was evaluated on wood in three different radial regions (inward heartwood (CIN), Intermediate heartwood (CIT) and external (TCA)). Two steaming time (12 and 24h) and soaking the wood in nanoparticle solution silver with or without application of vacuum were investigated. The effect of these treatments were assessed using the anatomical analysis (area and vessel diameter), chemical (content of extractives) and physical (density and permeability to gas) of the timber. The drying process was carried out in a climatized room with a temperature of  $20^{\circ} \text{C} \pm 2$  and relative humidity  $65\% \pm 5$ . The analysis rate of drying was targets in humidity levels before and after the fiber saturation point (FSP). The results show that the treatments did not affect the density and area and vessel diameter. The vaporization for 24 h caused a decrease in the extractives content and an increase in permeability to gas within and between three radial regions of the wood. This results contributed to that gains in drying rate before and after the FSP were obtained. In general, the impregnating silver nanoparticles in the timber, through the two immersion methods have not yielded significant results in drying rate, except when combined with the prior application of steam (24 hours) and vacuum in the outer radial region.

**Keywords:** wood drying rate, nanotechnology, permeability, moisture flux.

## Lista de figura

Figura 1. Esquema de um capilar e das tensões superficiais com o movimento de capilaridade. ....	5
Figura 2. Ilustra o ângulo de contato $\theta$ que o líquido faz com a parede (força de adesão). ....	6
Figura 3. Movimentação da água impregnada na parede celular e as três rotas possíveis do fluxo. 1 (lúmen-parede), 2 (parede-parede) e 3 (lúmen). ....	6
Figura 4. Demonstração do fluxo pelo corpo-de-prova. ....	9
Figura 5. Estrutura anatômica tridimensional das folhosas (FONTE: Lepage, 1986). ..	12
Figura 6. Esquema das 7 etapas do desdobro inicial, seccionamento da prancha radial ate o corpo de prova final, e sua localização em vermelho. ....	16
Figura 7. Divisão da peça em amostras para as análises químicas, anatômicas e físicas. ....	16
Figura 8. Autoclave horizontal utilizada na vaporização e a distribuição dos termopares tipo “J” ....	18
Figura 9. Suporte para impregnação de nano partícula de Ag na câmara de acrílico auxiliado pela bomba de vácuo. ....	19
Figura 10. Esquema utilizado para obtenção do volume das amostras através do deslocamento de massa do Mercúrio(Hg) ....	20
Figura 11. Dimensões do corpo-de-prova em mm (Fonte: Silva, 2007) ....	21
Figura 12. Aparelhagem do teste de permeabilidade. ....	21
Figura 13. Média da área de vaso por posição radial ....	23
Figura 14. Médias de frequência e diâmetro de vaso por posição radial. ....	24
Figura 15. Médias dos efeitos da vaporização e da impregnação de nano partículas em relação à testemunha para diâmetro de vaso ....	25
Figura 16. Médias dos efeitos da vaporização e da impregnação de nano partículas em relação à testemunha para área de vaso. ....	25
Figura 17. Diferença na obstrução dos vasos cerne e alburno. (A) Posição externa. (B) Posição intermediária. (C) Posição da medula. ....	26
Figura 18. Formas de obstrução por tiloses (A, B e C.). ....	26
Figura 19. Densidade básica e aparente a 12%, para cada posição radial. ....	28
Figura 20. Efeito dos tratamentos de impregnação e vaporização na densidade básica da madeira. ....	29
Figura 21. Comportamento da permeabilidade a gás da madeira de E. pellita F Muell. no perfil radial. 1 = CIN; 2 = CIT; 3 = TCA. ....	30
Figura 22. Imagem de MEV mostrando vasos localizados na região do cerne obstruídos por tilose. ....	31
Figura 23. Imagem de MEV mostrando vasos obstruídos por tilose da madeira do cerne vaporizada. ....	32
Figura 24. Taxa de secagem (verde – 15%) por posição radial da madeira. ....	35
Figura 25. MEV mostrando Nanopartículas de Ag. (A) Impregnadas na parede do vaso. (B e C) Impregnadas na parede das fibras. ....	37
Figura 26. Taxa de secagem da madeira para região externa (TCA). Impregnação com vácuo inicial (CV), sem vácuo (SV), vaporização por 12h (V12) e vaporização por 24h (V24) ....	38
Figura 27. Taxa de secagem da madeira para região intermediária (CIT). Impregnação com vácuo inicial (CV), sem vácuo (SV), vaporização por 12h (V12) e vaporização por 24h (V24) ....	38

Figura 28 Taxa de secagem da madeira para região interna (CIN). Impregnação com vácuo inicial (CV), sem vácuo (SV), vaporização por 12h (V12) e vaporização por 24h (V24) .....	39
---	----

### Lista de tabela

Tabela 1. Informações dendrométricas das três árvores.....	15
Tabela 2. Delineamento dos tratamentos de vapor e nano partículas.....	17
Tabela 3. Variação em porcentagens, dos teores de extrativos nas madeiras vaporizadas e não vaporizadas para as diferentes posições. ....	26
Tabela 4. Permeabilidade longitudinal média por posição radial da madeira de <i>E. pellita</i> para cada tratamento. ....	31
Tabela 5. Valores médios de permeabilidade longitudinal a gás, para madeira impregnada com nanopartículas de Ag precedida de aplicação de vapor (12 e 24 hs) nas três posições radiais. ....	33
Tabela 6. Valores médios do teor de umidade inicial da madeira por posição radial. ...	34
Tabela 7. Taxa de secagem nos três segmentos de umidade da madeira para os tratamentos realizados. ....	35
Tabela 8. Valores médios da Taxa de secagem, para madeira impregnada com nanopartículas de Ag precedida de aplicação de vapor (12 e 24 hs) nas três posições radiais. ....	39

## Sumário

<b>1.Introdução geral .....</b>	<b>2</b>
<b>2. Objetivo geral.....</b>	<b>3</b>
2.1    Objetivos específicos .....	3
<b>3.Revisão bibliográfica .....</b>	<b>4</b>
3.1 <i>Eucalyptus pellita</i> F. Muell.....	4
3.2    Aspectos Gerais da Secagem da Madeira .....	4
3.2.1    Movimentação de água na madeira .....	4
3.2.2    Qualidade da Secagem .....	7
3.2.3    Taxa de Secagem.....	7
3.3    Processo de Vaporização da Madeira .....	8
3.4    Fluxo e permeabilidade da madeira .....	9
3.4.1    Permeabilidade da madeira .....	9
3.4.2    Fatores inerentes a madeira que afetam à Permeabilidade .....	11
3.5    Nanopartículas .....	13
3.5.1    Nano-Tecnologia .....	13
3.5.2    Nano partícula de Prata .....	14
3.5.3    Nano partícula e a Madeira .....	14
<b>4. Materiais e métodos.....</b>	<b>15</b>
4.1    Coleta e preparo da Madeira .....	15
4.2    Delineamento experimental .....	17
4.3    Vaporização da Madeira .....	17
4.4    Impregnação por nano partículas de prata .....	18
4.5    Análises anatômicas .....	19
4.6    Análises de Teor de extrativos Totais.....	19
4.7    Processo de secagem das amostras .....	20
4.8    Densidade básica e aparente .....	20
4.9    Permeabilidade ao ar.....	20
4.10    Taxa de Secagem .....	22
4.11    Análises estatísticas .....	22
<b>5. Resultado e discussão .....</b>	<b>23</b>
5.1    Análises Anatômicas.....	23
5.1.1    Área, diâmetro e Frequência de Vaso .....	23
5.1.2    Conteúdo vascular .....	25
5.2    Teor de extrativos totais.....	26
5.4    Densidade básica.....	28
5.5    Permeabilidade ao ar.....	29
5.6    Taxa de secagem .....	34
<b>6. Conclusão .....</b>	<b>40</b>
6.1    Conclusões Gerais.....	41
6.2    Recomendações finais.....	41
<b>7. Referências bibliográficas.....</b>	<b>42</b>
<b>Anexo I.....</b>	<b>50</b>

## 1.Introdução geral

A madeira é uma matéria prima renovável e sua utilização ocorre entre os mais diversos ramos. Segundo Associação Brasileira de Produtores Florestais (ABRAF) em 2013, no território brasileiro são quase 7 milhões de ha plantados sendo o eucalipto responsável por 77% desse montante.

A madeira é um material higroscópico e sofre uma influencia direta da umidade relativa do ar. A secagem da madeira tem por objetivo alcançar um teor de umidade de equilíbrio de modo que seja mínima a variação dessa entrada e saída de umidade na madeira. Segundo Oliveira (1998), o conhecimento das propriedades higroscópicas é, sem dúvida, a ferramenta importante para a utilização bem-sucedida da madeira.

A secagem convencional em estufa apresenta algumas vantagens em relação à secagem natural, o principal seria o tempo desse processo e um controle na taxa de secagem, acelerando a perda de umidade da madeira com a menor incidência de defeitos possíveis, gerando um produto de maior qualidade (REZENDE et al 2015)

A madeira de eucalipto, por apresentar fortes tensões e contrações na secagem, sofre a incidência de defeitos como as rachaduras e colapsos, sendo eles, fenômenos de grande ocorrência, gerando um maior volume de resíduos.

De acordo com Ponce e Watai (1985) os principais tipos de defeitos causados pelas contrações são: fendilhamento, colapso, fendas superficiais, empenamentos e fendas internas (Favo de mel). Os processos e programas adotados para essa espécie tentam minimizar esses fenômenos, que estão diretamente ligados a estrutura anatômica das madeiras, a disposição das fibras e tensões internas. (ANDRADE, 1961)

Calonego & Severo (2007) destacam que, a difícil secagem da madeira de eucalipto ocorre por causa da baixa permeabilidade, a qual é responsável pelo acentuado gradiente de umidade e consequente formação de tensões de secagem.

Duas alternativas que tem sido utilizada para minimizar os defeitos e as tensões de secagem é a remoção da maior quantidade de água livre possível antes do processo de secagem ou um aumento do fluxo desse vapor de água pela madeira.

De acordo com Siau (1971) e Severo (2000), há um grande número de pré-tratamentos como: pré-vaporização, pré-congelamento, pré-compressão e vários tratamentos químicos facilitam esse fluxo de umidade.

Segundo Rozas Mellado (1993) e Tomaselli (2001), definem a vaporização como a aplicação de vapor na madeira, promovendo um aumento simultâneo de calor e umidade, é uma técnica que tem sido explorada para uma grande variedade de propósitos, esterilização da madeira, o aumento da permeabilidade e a melhoria na estabilidade dimensional (REZENDE et al 2015), além disso essa técnica necessita de pouca ou nenhuma mudança no processo em termos de equipamentos básicos utilizados na indústria. (SEVERO, 2000)

Segundo Silva (2007), uma característica física importante a ser considerada na madeira de *Eucalyptus* é a permeabilidade. Alexiou et al (1990), relata que a otimização do processo de secagem com o tratamento a vapor é devido ao aumento da permeabilidade decorrente das desobstruções das pontuações e vasos obstruídos. Esta propriedade esta associada ao equilíbrio da entrada e saída de água da madeira e a facilidade na entrada dos fluidos

Outra tecnologia que pode ser utilizada para melhorar o uso desse material é o tratamento de madeira com nano particulas de prata (NPs de prata) que podem ocasionar ao material característica, tais como: aumento da durabilidade; diminuição da higroscopicidade, e catalisador na secagem da madeira (DASHTI et al. 2012,

TAGHIYARI 2013, 2014) e evitando a proliferação de micro-organismos (PINTO, 2008).

Na secagem o calor é transferido para a secção interna de madeira, principalmente por difusão, condução e convecção através dos vasos e paredes, neste contexto, os fluidos de transferência de calor comuns, com pequenas quantidades de nano partículas metálicas, tais como prata e de óxido de zinco podem facilitar a transferência de calor para a parte mais profunda das amostras de madeira facilitando a secagem (TAGUIYARI, 2012 a e 2012 b).

A madeira de Eucalipto possui certas restrições para sua utilização, quase todos ligados à sua baixa permeabilidade. Este estudo teve como finalidade levantar informações sobre o comportamento da taxa de secagem da madeira de eucalipto quando é impregnado nano partículas de prata (Ag), com vácuo inicial e sem vácuo, e também como a vaporização pode alterar esse processo, utilizando uma análise de propriedades físicas e características químicas e anatômicas.

## **2. Objetivo geral**

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da vaporização e impregnação de nano partículas de prata na taxa de secagem e propriedades da madeira de *Eucalyptus pellita*.

### **2.1 Objetivos específicos**

- a) Avaliar a taxa de secagem da madeira durante os processos de capilaridade e difusão de massa de água frente aos processos de vaporização e impregnação de nano partículas de prata;
- b) Avaliar o comportamento do processo de transferência de massa de água em três regiões radiais da madeira frente aos processos de vaporização e impregnação de nano partículas de prata;
- c) Avaliar o efeito do tempo da vaporização na taxa de secagem, propriedades físicas, químicas e anatômicas da madeira;
- d) Avaliar o efeito da impregnação de nano partículas por dois métodos de imersão nas propriedades físicas da madeira;
- e) Avaliar o efeito da posição radial da madeira na permeabilidade da madeira;
- f) Avaliar o efeito dos processos de vaporização e impregnação de nano partículas na permeabilidade da madeira.

## 3.Revisão bibliográfica

### 3.1 *Eucalyptus pellita* F. Muell

A espécie *Eucalyptus pellita* F. Muell, pertencente a família das Myrtaceae, as plantas são rústicas com um rápido crescimento, apresentando uma altura média superando os 30 m de altura e alcançando mais de 1m de DAP. Com excelente forma de fuste. Nativa de Queensland, Austrália, com uma abrangência variando entre as altitudes do nível do mar até 800m (LORENZI et al, 2003).

Com a crescente preocupação em preservar as florestas nativas, esta ocorrendo uma maior utilização das madeiras de reflorestamento, na maior parte do gênero *Eucalyptus* sp, devido a maior divulgação do conhecimento de suas propriedades e também por apresentar um valor comercial competitivo (GARCIA et al, 2014). ABRAF (2013), concluiu que a espécie mais plantada no Brasil, no ano anterior a pesquisa, foi o *Eucalyptus* sp.. Segundo Andrade (1961), existe mais de 600 espécies de eucaliptos identificadas com um grande número de variedades de híbridos.

Sua madeira tem características como a coloração vermelha escuro do cerne e vermelho pálido ou acinzentado no alburno, a grã é ligeiramente entrelaçada, com uma textura moderada a grossa e é de fácil trabalhabilidade aceitando bons acabamentos e apresenta boa durabilidade, muito utilizada em construções e estruturas. (LORENZI et al, 2003; QUIQUIET et al 2001; SHIMIZU & CARVALHO, 2000;)

Tomazello Filho (1985) fez a caracterização anatômica da espécie *Eucalyptus pellita*, onde a mesma apresenta segundo o autor vasos pouco numerosos (9/mm<sup>2</sup>) em cadeia oblíquas ou dispersos, com diâmetros tangenciais variando de tamanho, de muito pequeno à médio, 44µm a 139µm, respectivamente, predominando em medias os de 90µm com um contorno ovalado. Raios numerosos (13/mm) distribuídos dispersamente, muito finos, com um número médio de 20 células por raio, sendo eles classificados de uniserriados ou multiserriados, predominando o primeiro. O parênquima da espécie é mediamente abundante, confluentes aliforme e vasicêntrico, difuso ao acaso. Apresenta fibras libriformes e fibrotraqueídeos.

Segundo Charria (2014), a espécie apresenta um bom crescimento e sanidade, chegando à valores de incremento de volume entre 25 e 40 m<sup>3</sup>/há. Tendo ela uma madeira muito pesada. Segundo Severo (2000), a maioria das espécies de eucaliptos possui uma densidade básica entre 500 e 800 kg/m<sup>3</sup> e são consideradas relativamente impermeáveis e de secagem complicada. Em teores de umidade acima do ponto de saturação das febras (PSF), há uma grande incidência de defeitos como fendas e colapso com o aumento da temperatura, dificultando o processo de secagem.

Outro aspecto que limita o uso da madeira de eucalipto é a sua baixa permeabilidade, que é baseada na dificuldade da passagem de fluidos através do material. Segundo Silva (2007) a presença de tiloses nos vasos e o tamanho reduzido da abertura das pontoações são fatores que caracterizam a madeira de *Eucalyptus spp* como impermeável.

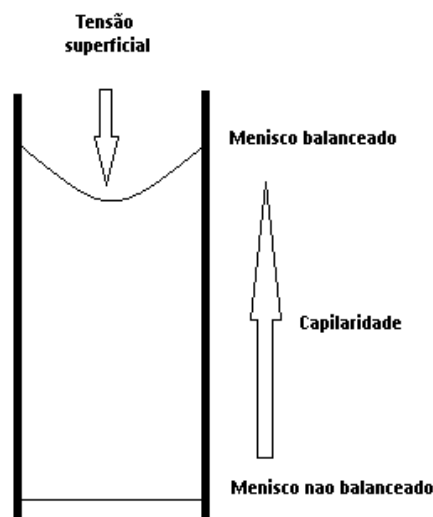
## 3.2 Aspectos Gerais da Secagem da Madeira

### 3.2.1 Movimentação de água na madeira

O teor de umidade inicial de uma árvore pode apresentar um variação de 30%, à mais de 200% de umidade em relação a seu peso seco ( PONCE e HATAI, 1985). A secagem da madeira, onde sendo está diretamente relacionada na movimentação dessa umidade (REZENDE, 2014).

De acordo com Siau (1971) a movimentação do fluxo de água pode se dividir em dois movimentos: acima do ponto de saturação das fibras (PSF) dado pela capilaridade e abaixo do PSF feito por difusão.

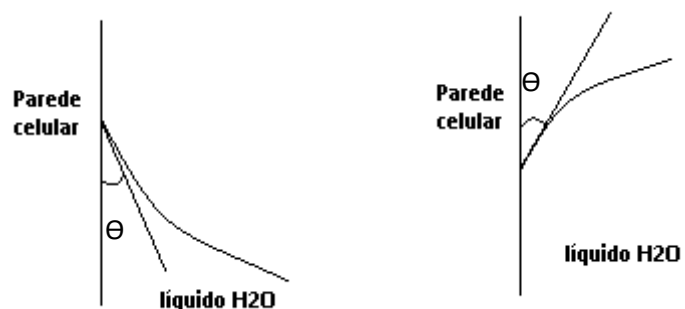
Segundo Kollmann e Cotê (1968) e Siau (1971) a movimentação da água capilar do interior para a superfície se dá através das leis de Poiseuille. Sendo um capilar cheio de um líquido, a movimentação desse líquido é dada pela diferença das forças de tensão existente na superfície do menisco dentro do capilar (Figura 1). A ascensão do líquido induzida pela curvatura do menisco na interfase líquido-gás. Considere um menisco balanceado e um não balanceado, a pressão de vapor sobre o balanceado é menor. Resultando em uma movimentação ascendente em função do gradiente de pressão gerado pela evaporação da água na superfície do menisco. Ferreira (2004) afirma que as superfícies de um líquido e de um sólido com o qual o líquido está em contato, formam entre si um ângulo designado por “ângulo de contato”. O valor deste ângulo depende do somatório entre as forças de coesão (líquido-líquido) e as forças de adesão (líquido-sólido).



**Figura 1.** Esquema de um capilar e das tensões superficiais com o movimento de capilaridade.

Segundo Ferreira (2004), as forças de tensão superficial que o líquido exerce nas paredes dos capilares, estão sobre a linha de contato do líquido com o recipiente. O ângulo de contato ( $\theta$ ) formado nessa ligação pode ser superior a  $90^\circ$ , ou inferior a  $90^\circ$ . Quanto menor o ângulo de contato da parede com o líquido maior a facilidade da água se desprender da parede.

Durante a secagem toda a água livre que sai acarreta somente em uma perda de peso sem afetar nenhuma propriedade da madeira. (BRAZ et al 2015; SEVERO, 1989).





**Figura 2.** Ilustra o ângulo de contato  $\theta$  que o líquido faz com a parede (força de adesão).

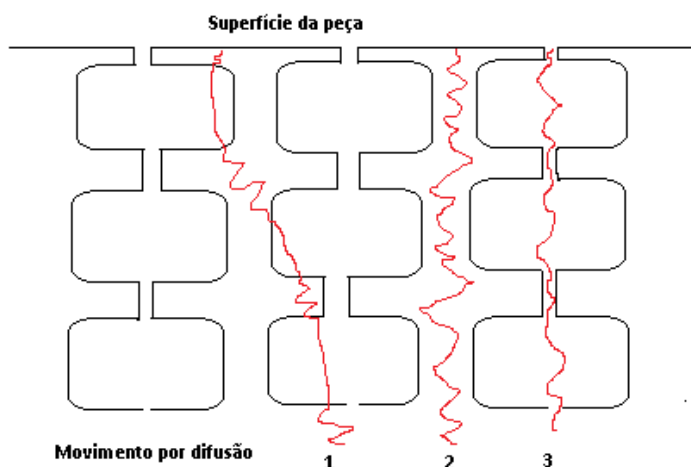
A facilidade com que o água livre movimentada-se até a superfície, sob o efeito da tensão superficial, depende principalmente da permeabilidade, que esta relacionada a estrutura anatômica da madeira (JANKOWSKY e GALINA, 2013). O ponto que os lumens celulares não mais contem água capilar ou livre, e só se encontra água impregnada na parede da célula, entende-se que a madeira atingiu o ponto de saturação das fibras (PSF), segundo Jankowsky e Galvão (1985), o PSF na grande maioria das madeiras encontra-se entre as faixas de 25% à 32% de umidade da madeira.

Para Severo (1989) o conhecimento do PSF é de grande importância, devido as modificações no comportamento que ocorrem na madeira a parti desse ponto, alterando a resistências mecânicas, aumentando as contrações e outras propriedades físicas. O autor explica que essas alterações são provenientes da retirada da água presente nos espaços submicroscópicos da parede celular, aproximando as micelas umas das outras, conferindo-lhes maior rigidez.

A movimentação de água abaixo do PSF é dada por um fenômeno de difusão das moléculas de água. Também conhecida por água de adesão, pois a mesma esta ligada por forças de adesão das moléculas de água com a parede celular através de pontes de hidrogênio (REZENDE, 2014). Essa água move-se através das paredes celulares, respeitando um gradiente de umidade (SEVERO, 1998; JAWKOLSKY E GALVÃO, 1985), em três rotas distintas como ilustra a Figura 3. (SIMPSON, 1991).

- 1) Difusão combinada e água higroscópica e vapor d'água (lúmen-parede)
- 2) Difusão água higroscópica (parede celular)
- 3) Difusão de vapor (lúmen)

Segundo Simpson (1991), a maior parte da remoção dessa umidade da parede celular é através da primeira rota, envolvendo lúmen e parede celular.



**Figura 3.** Movimentação da água impregnada na parede celular e as três rotas possíveis do fluxo. 1 (lúmen-parede), 2 (parede-parede) e 3 (lúmen).

Segundo Stamm (1964) apud Severo (1998), a passagem da água através da parede celular, é conhecida como “pulo-molecular ao acaso”, visto que as moléculas pulam de um local com maior adsorção de água, para um outro com menor adsorção subsequente. De acordo com Hart (1966) apud Resende (2015), a água de adesão

evapora devido ao gradiente de umidade, atravessa toda a cavidade celular por meio das forças atraentes geradas pelo gradiente de pressão de vapor até a outra parede onde condensa novamente para atravessar a parede, para posteriormente evaporar na cavidade celular subsequente. O pulo molecular é considerado positivo quando obedece a um gradiente de umidade dentro do material.

Braz et al (2015) e Siau (1971) afirma que a difusão é um processo mais lento e complexo quando comparado a capilaridade, pois esse fluxo varia no tempo e espaço. Severo (1998) relatou que o movimento do vapor d'água da difusão ocorre através das cavidades celulares, abertura da membrana e espaços intracelulares, quando grande parte das forças capilares se sessam.

### **3.2.2 Qualidade da Secagem**

Dentre as fases do processamento, a secagem é fundamental, pois pode interferir na qualidade física e mecânica da madeira. Segundo Guina Luís (2014) e Severo (1998), por meio da secagem da madeira, muitos benefícios são obtidos, sendo estes: a redução na movimentação dimensional, melhor aceitação de acabamentos superficiais, redução de custos de transporte, melhoria no processamento, aumento da resistência mecânica e proteção de ataque de fungos apodrecedores e/ou manchadores

A secagem da madeira é considerada um processo dispendioso. Portanto, a redução no tempo de secagem da madeira com a finalidade de poupar no consumo de energia e conseqüentemente, nos custos da secagem, torna-se um grande desafio para as indústrias (DASHTI *et al.* 2012). O período de tempo de secagem é afetado por vários fatores com a difusividade térmica, propriedades mecânicas relacionadas com a tensão de secagem é a permeabilidade da madeira (ELEOTÉRIO, 2009; CAI, 2006).

Calonego & Severo (2007) destacam que a difícil secagem da madeira de eucalipto ocorre por causa da baixa permeabilidade a qual é responsável pelo acentuado gradiente de umidade e conseqüente formação de tensões de secagem. Segundo Eleotério *et al.* (2014) é evidente, que o nível de tensões impacta diretamente na qualidade e no volume de madeira serrada, havendo necessidade do uso de métodos e programas de secagem que reduzam os defeitos provocados pelas tensões.

Uma das soluções para diminuir esses defeitos seria o emprego de programas de secagem convencionais, caracterizados como suaves, os quais promovem a secagem lenta e conseqüentemente uma redução dos defeitos (CALONEGO *et al* 2006). Rozas Mellado (1993) afirma que a secagem em estufa convencional para a espécie de *Eucalyptus* deve seguir um processo suave com temperaturas iniciais de 45°C para a retirada de toda a água capilar. Porém programas de secagem suaves acarretam em um aumento do tempo de secagem o que é prejudicial ao processo produtivo. (CALONEGO *et al* 2006, SIMPSON, 1991)

### **3.2.3 Taxa de Secagem**

De acordo com Muniz (2002) a taxa de secagem é uma relação da quantidade de água evaporada, em um intervalo de tempo, pela área de evaporação da peça.

Segundo Santini & Haselein (2002) a taxa de secagem é uma variável importante que fornece informações sobre o comportamento da madeira no processo de secagem e tem influência direta do método empregado para a remoção da massa de água na madeira.

O emprego de altas velocidades do ar e temperatura, nas estufas de secagem, resulta em um aumento da taxa de transferência de calor para a madeira ocasionando

maiores taxas de secagem. (GUINA LUIS, 2014; SANTINI & HASELEIN, 2002; SEVERO, 1989).

Severo et al (2001), pré-vaporizaram a madeira de *E. dunnii*, durante um período de 3 horas à uma temperatura de 100°C, e constataram um aumento na taxa de secagem de 6% acelerando o processo de secagem. Foi constatado que a pré-vaporização da madeira de cerne de *cicuta ocidental*, implicou em um aumento na taxa de secagem (KOZLIK & MISSOULA, 1970).

Alexiou et al. (1990), relataram que o emprego de vaporização a 100°C durante 3 horas após 1 hora de aquecimento inicial na madeira de *Eucalyptus pilulares*, reduziu o gradiente de umidade além de proporcionar uma aumentou na taxa de secagem de ate 16%.

### 3.3 Processo de Vaporização da Madeira

Segundo Rozas Mellado (1993), a aplicação de vapor na madeira é uma técnica que tem sido explorada para uma grande variedade de propósitos, sendo um desses o aumento da permeabilidade e a melhoria na estabilidade dimensional. Segundo DASHTI *et al.* (2012), a vaporização pode ajudar no aumento dos coeficientes de transferência de massa e, conseqüentemente, aumentar a taxa do processo de secagem.

Este tratamento provoca a plastilização das paredes celulares da madeira tornando-as mais maleáveis, permitindo possíveis restaurações de sua forma original (KOLLMANN & CÔTÉ, 1968; SIAU, 1971; SIMPSON, 1991). Para diversas espécies a temperatura próxima da zona de transição vítrea da madeira (60 a 90°C), é onde ocorre o amolecimento dos principais polímeros termoplásticos lignocelulósicos melhorando teoricamente a permeabilidade da madeira (DIAS JUNIOR et al. 2013).

Chen et al (1998) relataram um aumento na permeabilidade de 130% para cerne de *Jungles nigra*, mais não obteve nenhum aumento para o alburno, utilizando um período de 4 horas à uma temperatura de 100°C

A vaporização sem nenhuma pressão adicional, antes da secagem, tem promovido um aumento na permeabilidade da madeira (SEVERO & TOMASELLI, 2001). Alexiou et al (1990) descobriram que a pré-vaporização em madeiras de *E. pillularis*, pode aumentar significativamente a permeabilidade longitudinal da madeira.

Estudando a pré-vaporização da madeira de *E. dunnii* por 3 horas, os autores reportam uma alteração na densidade básica, mais não apresentou diferença significativa com a testemunha. Além de promover melhorias na permeabilidade a vaporização melhorou a estabilidade dimensional, recuperação do colapso, diminuição nos teores de extrativos (SEVERO, 1998; DASHITI et al 2012).

Chen & Workman (1980) reportaram que a pré-vaporização da madeira de *Junglas nigras*, por um período de 2 e 16 horas acarretou em um decréscimo de 9% no teor de extrativos.

Latorraca et al (2015) obteve uma menor incidência de defeitos nas tábuas vaporizadas de *E. pellita*, submetidas a secagem severa. A vaporização diminuiu significativamente os defeitos no processo de secagem, como as rachaduras em *E. dunnii*, com resultados de ate 48% menos rachaduras comparadas com as amostras controle.(SEVERO, 1998).

Avramidis & Oliveira (1993), após a vaporização da madeira de Hem-fir à 100°C por 5, 10 e 20 horas reportaram um melhoria na estabilidade dimensional e uma redução de 80% no gradiente de umidade.

Segundo Guina Luis (2014) a vaporização de *E. saligna* por 12 e 24 horas promoveu uma ganho no tempo de secagem, na recuperação do colapso e na diminuição

dos teores de extrativos. A técnica de vaporização promove melhorias nas propriedades mecânicas, químicas e físicas e estéticas na madeira

### 3.4 Fluxo e permeabilidade da madeira

#### 3.4.1 Permeabilidade da madeira

A permeabilidade na madeira pode ser para qualquer fluido por causa da sua porosidade. A permeabilidade representa a facilidade com que um fluido tem para passar pelos sólido através de seus poros respeitando um gradiente de pressão (SIAU, 1971; BRISOLARI, 2008). Essa propriedade é importante para diversos ramos da tecnologia. Compreender a permeabilidade da madeira é de extrema importância, pois tem grande impacto sobre a sua utilização tais como: preservação de madeira, secagem de madeira, celulose e papel (CHEN *et al* 1998; ALBUQUERQUE & LATORRACA, 2000; DERMÖE *et al* 2012; TAGHIYARI, 2013).

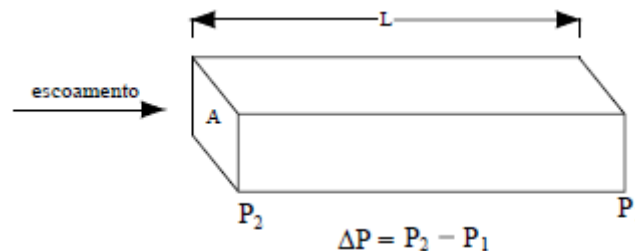
Condições homogêneas para o escoamento dos fluidos pela madeira obedecem à lei de Darcy. Quando fluxo e gradiente são constantes em espaço e tempo, temos então uma condição fixa de permeabilidade (SIAU, 1971 e SILVA, 2007, TAGHIYARI, 2013). Logo a lei de Darcy conclui que a permeabilidade é igual a razão entre o fluxo e o gradiente de pressão (Equação 1).

$$k = \frac{\text{Fluxo}}{\text{Gradiente}} = \frac{VL}{tA\Delta P} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

- k = permeabilidade, cm<sup>3</sup> (líquido) cm/dina seg;
- V = volume do líquido fluindo através da amostra, cm<sup>3</sup>;
- L = comprimento da amostra na direção do fluxo, cm;
- t = tempo do fluxo, seg;
- A = área da seção transversal da amostra perpendicular para direção do fluxo, cm<sup>2</sup>;
- ΔP = diferença de pressão entre a entrada e a saída final da espécie, dina/cm<sup>2</sup>.

O fluxo é a razão do escoamento do fluido por unidade de área de seção transversal em um determinado gradiente de pressão e um intervalo de tempo (SILVA, 2007). (Figura 4)



**Figura 4.** Demonstração do fluxo pelo corpo-de-prova.

Para eliminar a influência do fluido, a permeabilidade específica é muito utilizada nos cálculos (LEPAGE, 1986). A permeabilidade específica é o produto da viscosidade pela permeabilidade. (Equação 2)

$$K = k \cdot \eta \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

K = permeabilidade específica, cm<sup>2</sup>;  
k = permeabilidade, cm<sup>3</sup> (fluido) cm/(dina seg);  
n = viscosidade do fluido, dina seg/cm<sup>2</sup>.

Ao se aplicar a lei de Darcy para o escoamento gasoso, as mudanças resultantes do gradiente ao longo da amostra de madeira e a expansão do gás devem ser consideradas. Logo se reescreve a lei de Darcy para um escoamento gasoso (SIAU, 1971 e SILVA, 2007). (Equação 3).

$$Kg = \frac{VLP}{tA\Delta P\bar{P}} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

Kg = permeabilidade a gás, cm<sup>3</sup> (cm<sup>3</sup>)/(cm.atm.seg)  
V = volume do fluxo de gás através da amostra, cm<sup>3</sup> (gás);  
P = pressão em que volume é medido, atm;  
L = comprimento da amostra na direção do fluxo, cm;  
 $\Delta P$  = diferença de pressão, atm;  
t = tempo, seg;  
 $\bar{A}$  = área de seção transversal, cm<sup>2</sup>;  
 $\bar{P}$  = média da pressão na amostra, atm.

Siau (1971) descreveu três métodos para medir a permeabilidade em madeira, que também foi mencionado por Silva (2007).

-O primeiro consiste no método de deslocamento de subida de água, de tal forma que se aplica um vácuo parcial na saída dos corpos de prova, que puxa o ar do tubo ocorrendo um deslocamento de água para cima do tubo, este método pode ser utilizado quando se tem madeiras com baixa permeabilidade e alta permeabilidade.

-O segundo método seria o deslocamento de descida de água, onde também se aplica um vácuo e a água inicialmente é puxada para cima do ponto P1 (Figura 4). Quando esse vácuo cessa o ar vai escoando através da madeira e permitindo que a água baixe. Esse método é indicado para qualquer nível de permeabilidade.

-O terceiro método utiliza um Rotâmetro (fluxômetro), no qual é utilizada a metodologia do primeiro método descrito, mas o tubo que vai registrar o deslocamento de água é substituído pelo rotâmetro. Esse método utiliza um estado estacionário de escoamento, tendo em vista que a taxa de fluxo e o gradiente sejam constantes. A equação de Darcy pode ser reescrita por esse método (Equação 4).

$$Kg = \frac{152QLPa}{A\Delta P_m(2P_a - \Delta P_m)} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

Kg = Permeabilidade  
Q = taxa de escoamento do gás, (cm<sup>3</sup>/seg);  
Pa = pressão atmosférica, cm de mercúrio;  
 $\Delta P_m$  = leitura inicial do manômetro, cm de mercúrio;  
L=comprimento da amostra.  
A = área da seção do corpo de prova (m<sup>2</sup>)

### 3.4.2 Fatores inerentes a madeira que afetam à Permeabilidade

Quando uma folhosa dicotiledônea apresenta vasos desobstruídos, os mesmos se comportam como capilares abertos por todo o comprimento do corpo de prova. Só leva em consideração a quantidade e tamanho dos raios dos vasos e a viscosidade do fluido. Os verdadeiros caminhos são negligenciados assumindo um modelo de continuidade dos capilares (SIAU, 1971 e SILVA, 2007).

Os elementos de vaso são os principais responsáveis pelo fluxo de fluidos e pela permeabilidade nas folhosas. (LEPAGE, 1986). Esses vasos também fazem ligações entre outros elementos que estão presentes em seu entorno, tais como células parenquimáticas, raios e até outros vasos, isso pode através das pontoações, que podem ser areoladas ou simples (SILVA, 2007).

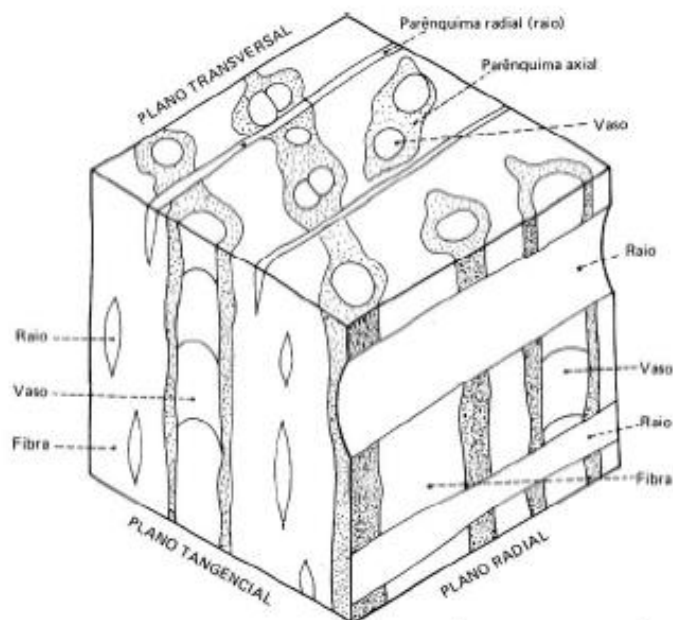
A condução de líquidos é realizada nos sentido radial, tangencial e longitudinal, através das placas de perfuração dos vasos e das pontoações, as quais unem os elementos estruturais (TAGHIYARI, 2012b; 2013). O transporte da água ou vapor d'água presente no lúmen da célula adjacentes é feito pelas membras das pontoações, onde a mesma é constituída apenas por parede primária e lamela média. A maioria das pontoações areoladas está localizada nas paredes radiais, quando comparadas às tangenciais associando a relação de contração da madeira ( $T > R > L$ ).

Segundo Silva (2007), a parede secundária sofre um afastamento formando um abaulamento em forma de círculo sobre a cavidade da pontoação, que é conhecido como câmara da pontoação, deixando um orifício no meio, chamado de Toro. No centro da câmara a parede primária junto com a lamela sofre um espessamento sustentado pelas microfibrilas, denominado de margo ou retículo de sustentação (local onde passa os líquidos) e no centro forma-se o toro.

De acordo com Lepage et al (1986), chama-se de placas de perfuração a ligação entre dos elementos de vaso, para que façam a comunicação entre si. Quanto a sua forma pode-se encontrar três diferentes placas, que chamamos como simples ou múltiplas( simples, escalariforme e reticulada) apresentando vazão diferente entre os tipos. (LEPAGE et al, 1986)

A permeabilidade do alburno é maior que a do cerne, por apresentar seus elementos axiais desobstruídos (Figura 5) e se realiza da mesma forma que nas coníferas (SIAU, 1971) A translocação de líquidos em folhosas é mais complexa que em coníferas por causa das projeções das paredes das células parenquimáticas dentro dos vasos formando os tilos e o grande acúmulo nos elementos de vasos por substâncias como resina, óleos e extrativos que conseqüentemente diminuem a permeabilidade.

O alburno submetido à secagem apresenta-se 200 vezes mais permeável que o cerne (SIAU, 1971). Muito dessas diferenças podem ser pela deposição excessiva dos extrativos no cerne. Alguns autores encontraram uma quantidade no teor de extrativos maior no cerne que os encontrado no alburno de *E. grandis*, *E. dunni* e *E. globulus* e *E. saligna*. (MIRANDA et al 2007; ARANTES, 2010 e GUINA LUIS, 2014)



**Figura 5.** Estrutura anatômica tridimensional das folhosas (FONTE: LEPAGE, 1986).

O teor de extrativos afeta a permeabilidade, principalmente no cerne pela sua maior deposição. Segundo Paes et al (2013) os extrativos são considerados elementos químicos acidentais de origem orgânica, não sendo considerados elementos essenciais, se alojam nas paredes celulares apresentando um baixo peso molecular, sendo solúveis em solventes orgânicos neutros ou água. Os elementos anatômicos do cerne não apresentam atividades fisiológicas tendo em seus espaços vazios a deposição de extrativos e substâncias orgânicas. (JANKOWSKY & GALVÃO, 1985). Segundo Albuquerque & Latorraca (2000), na formação do cerne, os poros do alburno são lentamente obstruídos pelo depósitos de óleo, graxas e substâncias fenólicas decorrente de processos bioquímicos internos da planta, influenciando sua coloração, a higroscopicidade, a durabilidade e a perda da permeabilidade da madeira nessas regiões.

De acordo com Rocha (2011) e Trugilho (1988), a quantidade de teor de extrativos mantém uma relação direta com a densidade da madeira. Madeiras de altas densidades apresentam maior dificuldade na secagem e impregnação com soluções preservativas por apresentarem menor volume de espaços vazios para a circulação de fluidos (RESENDE, 2015)

Segundo Garcia (1995), a densidade da madeira é uma análise direta do material lenhoso, por unidade de volume, estando relacionada com muitas propriedades e características tecnológicas importantes para a produção e a utilização da madeira. A densidade básica ou massa específica é uma das mais importante entre as diversas propriedades físicas, pois afeta todas as demais propriedades da madeira. A densidade básica é uma característica resultante da interação entre as propriedades anatômicas e químicas da madeira (TRUGILHO, 1988). Portanto, as variações na densidade é o resultado das diferenças nas dimensões celulares, das interações entre esses fatores e pelo teor de extrativos presentes por unidade de volume (GONZALES et al 2009; OLIVEIRA & SILVA, 2003).

Garcia et al (2013) e Dias Junior et al (2013), salientam que a idade e a posição radial tem influência direta nos valores de densidade básica e teor de extrativos, mediante a presença no tronco de lenho juvenil, além das condições ambientais que elas são expostas.

No gênero *Eucalyptus* sp, a densidade pode variar com a idade, com o vigor, com o local onde crescem, com a taxa de crescimento, e na mesma árvore varia no sentido base-topo e na distância medula-casca. A variação da densidade básica no sentido medula-casca, geralmente é crescente, isto é, aumenta gradativamente do cerne para o alburno (FOELKEL et al., 1983).

## 3.5 Nanopartículas

### 3.5.1 Nano-Tecnologia

As nano partículas (NPs) são utilizadas há décadas pelo homem. O primeiro que concebeu a idéia de nanotecnologia foi o físico norte-americano Richard Feynman, considerado o criador do conceito da nanotecnologia, ao proferir uma palestra na Sociedade Americana de Física, com o título de “Há muito espaço lá em baixo” (There’s plenty of room at the bottom). (TOMA, 2009)

O “nano” é usado para expressar uma ordem de grandeza correspondendo a um bilionésimo de um metro. (PINTO, 2008) A nanociência e a nanotecnologia são produtos do avanço recente da ciência e engenharia. Tendo apresentado como motivo da produção e estudo, a elaboração de outros materiais para que possam possuir novas propriedades e maiores eficiências em suas funções, em todas as áreas da ciência (física, química, biológica). (GARNETT, 2006)

Em 1991, Sumio Iijima, da NEC Corporation, descobriu os nanotubos de carbono, nos quais o carbono assume a forma de tubos reticulados (GARNETT, 2006).

No mundo nano, a superfície da partícula é maximizada. Isto lhe dá propriedades distintas do mundo macro. A superfície nano faz com que, por exemplo, os átomos falem melhor entre si e passem a interagir em cooperação. (TOMA, 2009)

Uma característica dos coloides metálicos são as propriedades ópticas, que depende do formato da partícula e do tamanho. À medida que se modifica as dimensões, há uma mudança na coloração de gradativa a drástica dependendo da ocasião (PINTO, 2008 e GOSHO, 2007).

Entre todos os coloides de Nps, às que mais chamam a atenção da comunidade científica são a de ouro e prata, um pela capacidade óptica pelas diferentes formas químicas e o outro como material antibacteriano, respectivamente. (OZIN & ARSENAULT, 2005). O ouro nanométrico tem propriedades radicalmente diferentes do metal em seu estado normal. (GHOSH, 2007).

A metodologia existente no preparo de NPs baseia-se em dois métodos (PINTO, 2008; OZIM & ARSENAULT, 2005; GHOSH, 2007).

-Químico: utilizados desde o império romano, são os mais frequentes e usam sais metálicos reduzidos em solução com agentes estabilizantes, impedindo a agregação, podendo então ter o controle da forma e tamanho.

-Físico: é o mesmo princípio dos átomos metálicos na forma gasosa, ocorrendo um controle, pois há uma condensação em um ambiente controlado.

O uso de nano partículas como um material de enchimento tem sido incrementado recentemente. Com a mudança na combinação e estrutura dos materiais em escala nano, novos materiais são obtidos, apresentando propriedades únicas (DASHTI et al. 2012).



As nanotecnologias chamam a atenção das indústrias e da parte científica, por apresentarem propriedades inéditas e uma gama de utilidades em diversas áreas (CARNIEL, 2013). O mesmo autor cita que os materiais e dispositivos considerados nanotecnológicos devem possuir uma ou mais dimensões, porém tem que ter menos que 100nm.

As NPs apresentam uma alta superfície de contato o que infere tipicamente em maiores reatividades químicas, atividades biológicas e comportamentos catalíticos, comparando-as com particulados de maiores dimensões (GARNETT, 2006)

Segundo Agência Brasileira do Desenvolvimento industrial, ABDI (2010), só no Brasil já se desenvolveram mais de 10 produtos com nano partículas, tais como: Grafite (Faber Castel); Secador de cabelo (Nanox/TAIFF); Nanodosímetro molecular de uso pessoal (Ponto Quântico); Pigmentos especiais para tintas (Bunge); Língua eletrônica (Embrapa); Partículas de prata para evitar o odor (Diklatex); Sistema de liberação controlada de medicamentos (Nanocore); -Revestimentos (Nanox Tecnologia S.A.);Cosméticos para controle de sinais de envelhecimento (Boticário); Prótese arterial (Nano Endoluminal).

A impregnação das NPs metálicas em substratos sintéticos é um processo muito utilizado, entretanto o uso de substratos de origem natural não tem se desenvolvido muitos estudos. Logo, a utilização de biopolímeros como a celulose, o amido e o alginato, entre outros, apresenta uma grande relevância na área científica. (PINTO, 2012)

### **3.5.2 Nano partícula de Prata**

Segundo Pinto (2012), no mercado atual existe um interesse em materiais com Ag por causa da sua atividade antimicrobiana e ao aumento da resistência que as estirpes bacterianas têm desenvolvido em relação aos antibióticos convencionais.

As nano partículas de pratas têm inúmeras aplicações tais como: Antimicrobiana, nas embalagens alimentares, peles artificiais, tratamentos de água, curativos, também pode ser considerados biossensores, catalizadores, antifalsificação, na indústria de papel, odontológica, dentre outras (ABDI, 2010).

A citotoxicidade das NPs de prata é bem elevada, funcionando contra muitos micro-organismos tais como bactérias e fungos. (CARLSON *et al.* 2008)

As propriedades antimicrobianas dos metais prata e do cobre (tanto na forma de NPs ou na forma iônica) são amplamente difundidas, sendo a prata a mais utilizada.

O seu efeito (e respetivo mecanismo) contra fungos patogênicos é bastante recente e menos estudado em relação ao seu efeito antibacteriano (PINTO, 2012).O mesmo autor cita que o caso específico da prata, este metal é utilizado desde os Egípcios e bastante na medicina moderna desde o início do século XX.

Carniel (2013), cita que as NPs de prata tem um potencial na agricultura importantíssimo, pois seu uso é apropriado para todas as fases da agricultura, indo do plantio, fertilizantes, defensores agrícolas.

### **3.5.3 Nano partícula e a Madeira**

O tratamento de madeira com nano partículas vem se mostrando muito vantajoso, pois essa aplicação possui novas características, tais como: retardante de chamas; aumento da durabilidade; diminuição da higroscopicidade, diminuição da permeabilidade e catalisador na secagem da madeira (DASHTI *et al.* 2012, TAGHIYARI 2013, 2014).

Na secagem o calor é transferido para o interior da madeira, principalmente por difusão, condução e convecção através dos vasos; enquanto em amostras impregnadas com nano-metal, as nano partículas que estão espalhadas por todas as paredes celulares, vasos e pontoações, facilitam uma melhor transferência de calor no interior da madeira (TAGUIYARI, 2012). Neste contexto, os fluidos de transferência de calor comuns (condução e convecção), com a ajuda de pequenas quantidades de nano partículas metálica, tais como prata e de óxido de zinco podem facilitar a transferência de calor para a parte mais profunda das amostras de madeira (TAGUIYARI, 2012 e 2013).

Os resultados obtidos por Dashti *et al.* (2012), mostraram que o aumento na aplicação de nano partículas de argila, faz com que o coeficiente de difusão decrescesse significativamente funcionando como um isolante. Por outro lado, os resultados indicaram que as nano partículas prata tem muito efeito sobre o coeficiente de permeabilidade e transferência de calor (TAGHIYARI, 2014, TAGHIYARI, 2012).

## 4. Materiais e métodos

### 4.1 Coleta e preparo da Madeira

A madeira utilizada no experimento foi obtida de árvores de *Eucalyptus pellita*, de um povoamento localizado dentro do campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ).

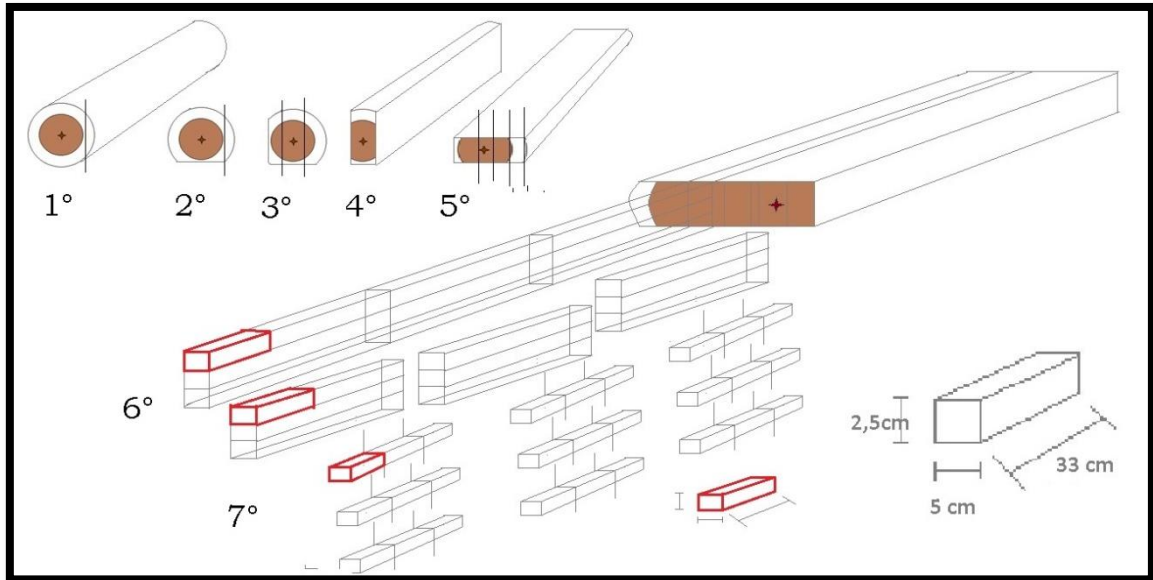
Para a obtenção das amostras foram abatidas três árvores, com idade de 22 anos, implantadas num espaçamento 3x2m. As características dendrométricas das três árvores encontram-se na Tabela 1.

**Tabela 1.** Informações dendrométricas das três árvores.

Árvore	CAP	DAP	Ht	Hc
A1	154	49,0	29	17
A2	165	52,5	30	19
A3	143	45,5	29	18

Tabela 1. CAP (circunferência na altura do peito); DAP ( Diâmetro na altura do peito); Ht (Altura total); Hc (Altura comercial);

Após o abate e seccionamento do tronco, a primeira tora de cada árvore com comprimento de 4,5m foi processada inicialmente através de uma Serra de Fita Vertical. O desdobro primário seguiu um sistema conduzido com dois tombos na tora para diminuir as tensões da madeira e facilitar a manipulação da mesma no carro porta toras, de modo que se retirou uma costaneira, em seguida deu um giro de 90° na tora, retirou outra costaneira e deu outro giro de 90°, e após os giros processou-se a tora com cortes sucessivos e paralelos, ate que se alcançar a peça radial (Figura 6).

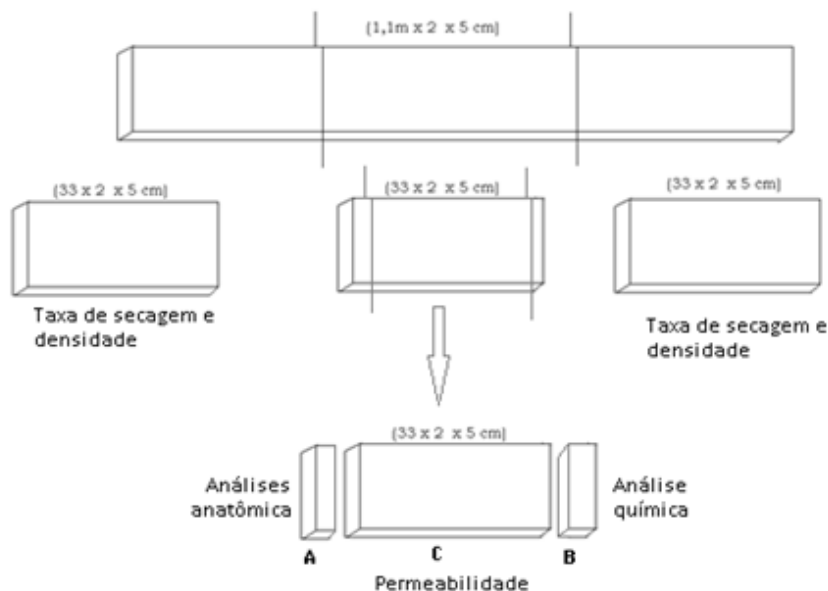


**Figura 6.** Esquema das 7 etapas do desdobro inicial, seccionamento da prancha radial ate o corpo de prova final, e sua localização em vermelho.

Após se concluir as quatro primeiras etapas, as pranchas radiais de 3'', foram seccionadas em peças com dimensões de 5 x 330cm (largura e comprimento), nas três posições radiais denominadas: Transição Cerne/Alburno (TCA), Cerne Intermediário (CIT) e Cerne Interno (CIN)

De cada região radial foram obtidas peças longitudinais com dimensões de 1,10 x 2,5 x 5 cm (comprimento x espessura x largura), que em seguida foram seccionadas em três amostras de 33 x 2,5 x 5 cm (comprimento x espessura e largura) que foram utilizadas nos tratamentos da madeira à vapor e impregnação com nano partículas. Esse procedimento foi necessário para que os corpos de prova adequassem as dimensões dos equipamentos utilizados para os dois tratamentos (vapor e nano partículas).

Após a realização de cada tratamento as amostras (corpos de prova) foram subdivididas para a realização das análises experimentais (Figura 7).



**Figura 7.** Divisão da peça em amostras para as análises químicas, anatômicas e físicas.

## 4.2 Delineamento experimental

O plano experimental pode ser observado na tabela 2. Nas amostras das três posições radiais (TCA, CIT e CIN), foram empregados tratamentos a vapor com dois tempos de vaporização (12 e 24 horas) e dois métodos de impregnação de nanopartículas de prata (imersão e vácuo imersão), analisando os efeitos independentes. Posteriormente a impregnação de nanopartículas precedida de aplicação de vácuo foi analisada na madeira. A tabela 2 ilustra os tratamentos de vapor e nano partículas com seus respectivos códigos e as diferentes análises que os tratamentos fizeram quando independentes e quando combinados.

**Tabela 2.** Delineamento dos tratamentos de vapor e nano partículas.

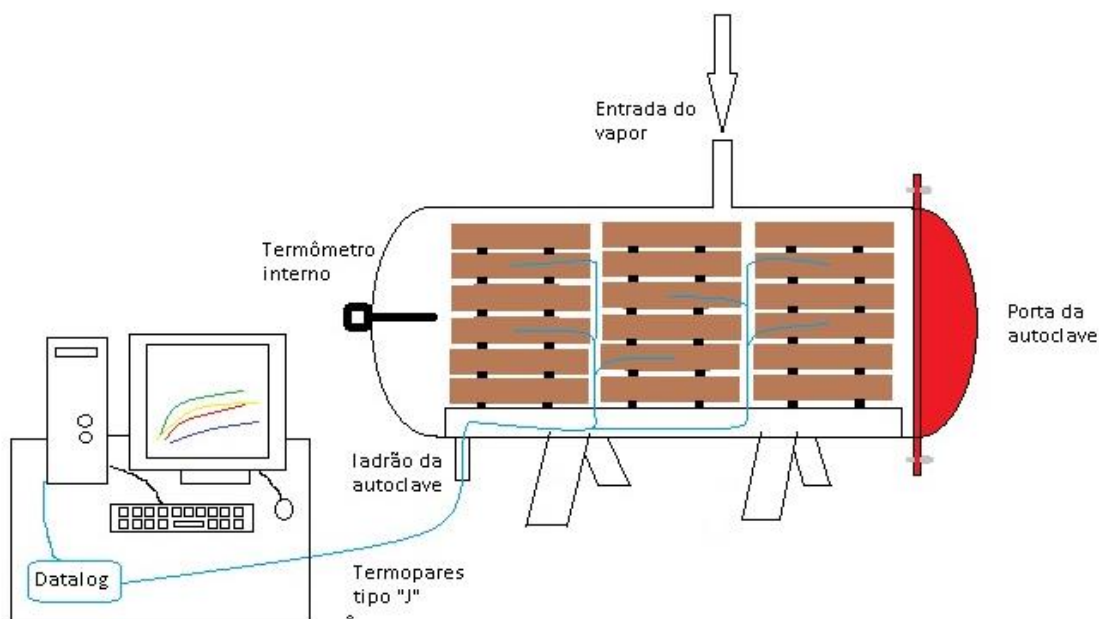
Região Radial	Tratamentos	Vaporização (h)		Impregnação de Nano Ag		Código	Análises
		12	24	Imersão	Vácuo		
Externa (TCA)	T1	-	-	-	-	Testemunha	Anatômicas; Teor de extrativos; Densidade;
	T2	-	-	-	✓	CV	
	T3	-	-	✓	-	SV	
	T4	✓	-	-	-	Vap12	
Intermediária (CIT)	T5	-	✓	-	-	Vap24	Permeabilidade e Taxa de secagem
	T6	✓	-	-	✓	Vap12CV	
Interna (CIN)	T7	✓	-	✓	-	Vap12SV	Permeabilidade e Taxa de secagem
	T8	-	✓	-	✓	Vap24CV	
	T9	-	✓	✓	-	Vap24SV	

CV – Com vácuo; SV – Sem vácuo; Vap12- Vaporização por 12h; Vap24 – Vaporização por 24h Transição Cerne/Alburno (TCA), Cerne Intermediário (CIT) e Cerne Interno (CIN).

## 4.3 Vaporização da Madeira

O processo de vaporização das amostras de madeira foi conduzido numa autoclave horizontal com capacidade de aproximadamente 0,18m<sup>3</sup>, munida de controle de temperatura e pressão. A temperatura de vaporização máxima aplicada foi de 98°C±2 e umidade relativa 95%±5. A geração do vapor ocorreu por meio de uma caldeira elétrica que gera 12Kg/hora de vapor, transportado por uma rede de aproximadamente 15 metros. Antes da sua liberação na câmara interna da autoclave, os condensáveis eram liberados por meio de purgador. A vaporização foi aplicada nas peças por dois períodos constantes com durações de 12h e 24h. A temperatura do ambiente interno da autoclave e do interior das peças foi monitorada por meio de termopares (tipo “J”) acoplados num módulo de aquisição de sinais. Desta forma, foi possível controlar a temperatura da madeira, para que não ultrapassasse os 90°C (Figura 8). Para o monitoramento da umidade foi utilizado um termo higrômetro digital com variação de 2% na umidade e

0,5°C na temperatura. A válvula de liberação do vapor era mantida fechada sempre que a umidade relativa do ar no interior da autoclave estivesse superior a 95%.



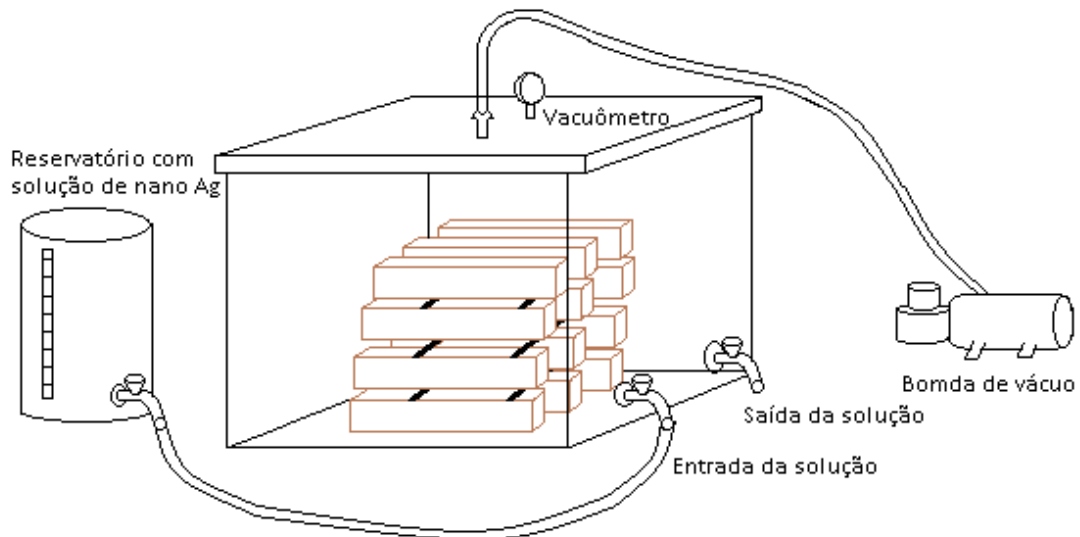
**Figura 8.** Autoclave horizontal utilizada na vaporização e a distribuição dos termopares tipo "J"

#### 4.4 Impregnação por nano partículas de prata

As nano partículas de prata foram doadas pela empresa brasileira Khemia LTDA

A impregnação de nano partículas (NPs) na madeira previamente vaporizada e não vaporizadas (verdes), foi realizada através de dois métodos de imersão com e sem aplicação inicial de vácuo. Na impregnação sobre pressão negativa (vácuo), foi utilizada uma solução de água destilada com as NPs de prata em suspensão a uma concentração de 22 ppm. Essa solução possui NPs de prata com tamanho variando de 5 à 20nm sendo consideradas como um coloide com excepcional estabilidade e pureza pois não contem surfactantes. Evitando a formação de precipitados. As nano partículas se comportam com um íon de prata. A Impregnação por imersão foi realizada com auxílio de uma câmara de acrílico. Nesta foi acoplada uma bomba de vácuo para a liberação de vácuo inicial de 650 mm Hg (Figura 9). Após essa acusação no vacuômetro manteve-se essa condição por 5 min dai foi aberta a torneira ate que enchesse toda a câmara. A madeira permaneceu na condição submersa por 30min.

A outra impregnação por imersão sem vácuo foi feita na mesma câmara e teve uma duração de 5 min com a câmara cheia de solução. Após a realização dos tratamentos as madeiras foram retiradas e encaminhadas para a sala de climatização temperaturas de  $20^{\circ}\text{C}\pm 2$  e umidade relativa  $65\%\pm 5$  no LABFIS.



**Figura 9.** Suporte para impregnação de nano partícula de Ag na câmara de acrílico auxiliado pela bomba de vácuo.

#### 4.5 Análises anatômicas

Para a determinação dos elementos anatômicos foi retirada uma amostra de 2 cm de espessura da ponta da peça de cada tratamento. Posteriormente essa amostra foi cortada em pequenos blocos de 1 x 1 cm. Para obtenção de cortes histológicos, cada bloco foi seccionado em um micrótomo de deslize, no plano transversal. Após a obtenção dos cortes, os blocos foram levados para as observações dos conteúdos vasculares em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) de bancada de marca HITACHI modelo TM3000.

Lâminas provisórias foram montadas para mensuração do diâmetro dos vasos. Seguindo os procedimentos do IAWA COMMITTEE (1989). 25 observações (repetições) por lâmina foram mensuradas através de imagens digitais capturadas por uma máquina fotográfica Monocromática acoplada ao microscópio trinocular.

A frequência de vaso (vaso/mm<sup>2</sup>) e a relação da área total de vaso (%/mm<sup>2</sup>) por milímetro quadrado de área transversal foram feitas através da digitalização da face transversal dos corpos de prova cilíndricos do teste de permeabilidade.

#### 4.6 Análises de Teor de extrativos Totais.

Para este ensaio foi usada a série técnica de Abreu (2006), seguindo uma sequência elutropica para determinação dos extrativos totais da madeira, natural e submetida aos processos de vaporização. Foram utilizadas cinco gramas de amostras absolutamente secas ao ar, submetida a seguinte série elutropica: ciclohexano, acetato (1:2) e metanol. Cada extração foi realizada durante seis horas. Após cada extração a solução foi colocada num evaporador rotatório (Rotavapor) para que com o uso do vácuo e calor, fosse possível concentrar e pesar a parte que foi extraída em cada tipo de solvente. O procedimento foi repetido sucessivas vezes, na troca de cada solvente. Em cada análise foram utilizadas 3 repetições.

Esta análise química foi realizada separadamente para as três regiões radiais (Externa, Intermediária e Interna), visando quantificar a lixiviação dos extrativos perante aplicação de vapor. Segundo Guina Luis (2014), o processo de vaporização extrai parte dos extrativos, possibilitando um aumento na taxa de secagem

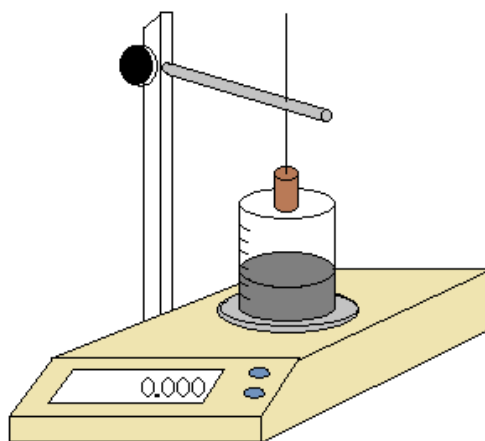
especialmente durante a retirada da água livre. Segundo o mesmo autor isso acontece pois, a madeira quando submetida a alta temperatura há redução (material volátil) ou movimentação dos extrativos de regiões com maior concentração para com menor concentração.

#### 4.7 Processo de secagem das amostras

Após os tratamentos de impregnação de NPs e vaporização, as amostras destinadas a todas as análises, incluindo as da testemunha, passaram por um processo de secagem numa sala climatizada a temperatura de  $20^{\circ}\text{C}\pm 2$  e umidade relativa  $65\%\pm 5$ . Durante o processo de secagem, a cada 24 horas eram tomadas de todas as amostras a sua massa e respectivas dimensões (largura, espessura e comprimento). Esse procedimento foi encerrado quando as amostras atingiram peso constante, seguindo as orientações previstas na Norma Brasileira Reguladora NBR. 7190 (ABNT, 1997). Esse processo foi utilizado para registrar a perda de massa de água.

#### 4.8 Densidade básica e aparente

Das amostras obtidas se determinou o volume através da imersão em Mercúrio (Hg) citado por Vital (1984) e Melo e Paes (2006). Pois ao serem submergida, as amostras geram um deslocamento de massa do mercúrio, sendo esse deslocamento aferido pela balança. Com o auxílio de uma Haste de metal pode-se colocar e retirar as amostras no Béquero com mercúrio (Figura 10) Após esse procedimento para a determinação do volume foram determinadas pra todas as amostras a densidade aparente (15%), e posteriormente a densidade básica. A temperatura do mercúrio foi aferida a cada 8 pesagens, com auxílio de um termômetro.

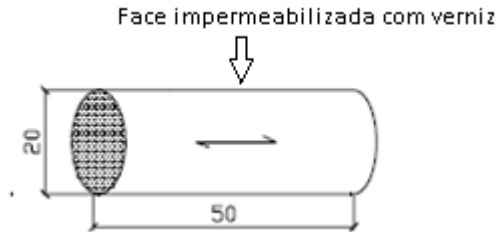


**Figura 10** Esquema utilizado para obtenção do volume das amostras através do deslocamento de massa do Mercúrio(Hg)

#### 4.9 Permeabilidade ao ar

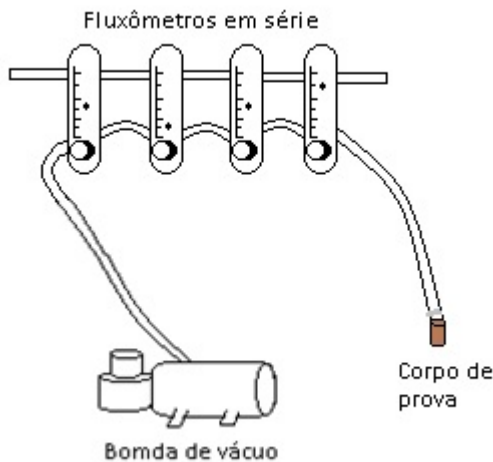
Após o processo de secagem ao ar, as amostras para permeabilidade foram torneadas em peças de formato cilíndrico com diâmetro de 2,0 cm. Em seguida as mesmas foram seccionadas num comprimento de 5,0 cm para cada obtenção do corpo de prova para o ensaio de permeabilidade. Essas dimensões foram utilizados em diversos trabalhos e é adotada como padrão nos ensaios de permeabilidade (SILVA 2007, BARAÚNA 2010 e TAGHIYARI 2011, 2012, TAGHIYARI et al 2012 b, 2013).

Já nas dimensões finais, as amostras tiveram sua face longitudinal impermeabilizadas com verniz marítimo a base de poliuretano (duas demão), para garantir que a passagem do gás se desse apenas na direção longitudinal da madeira. (Figura 11)



**Figura 11.** Dimensões do corpo-de-prova em mm (Fonte: Silva, 2007)

Para a determinação da permeabilidade da madeira ao ar atmosférico, foram utilizados quatro fluxômetros ligados em série nas seguintes escalas e sequência: 0,04 a 0,5 LPM (Litros por minuto); 0,2 a 2,5 LPM; 0,4 a 5,0 LPM e 2,0 a 25,0 LPM. Numa das extremidades da série de fluxômetros foi conectada um bomba de vácuo e na outra, foi encaixados as amostras. Estas foram fixadas com um auxílio de uma braçadeira de 3/4 (21 mm), para evitar qualquer entrada de ar. A pressão de vácuo utilizada na bomba foi de -3 pol.Hg (76,2 mmHg). Pois segundo testes preliminares esta pressão apresentou valores mais constantes de fluxo de ar. (Figura 12)



**Figura 12.** Aparelhagem do teste de permeabilidade.

A leitura de vazão de ar foi obtida pelo fluxômetro de menor escala e, quando não havia leitura, prosseguia-se para o subsequente, fechando o anterior, até que a leitura fosse obtida. A leitura era realizada no momento de estabilidade do fluxo por aproximadamente 10s, quando se anotava os valores de fluxo e da bomba de vácuo.

Para a determinação da permeabilidade da madeira ao gás, foi utilizada a equação, seguindo a lei de Darcy.

$$Kg = \frac{Q \cdot L \cdot Pi}{A \cdot \Delta P \cdot Pm} \quad \text{Equação 5}$$

Onde, Kg: permeabilidade ao gás (cm<sup>3</sup>/cm.atm.s);



Q: volume do fluxo de gás que percorre a espécie (cm<sup>3</sup>/s);  
 L: comprimento da amostra (cm);  
 P<sub>i</sub>: pressão de entrada, a do ambiente (atm);  
 A: área da seção transversal (cm<sup>2</sup>);  
 ΔP: diferença de pressão (atm);  
 P<sub>m</sub> : média da pressão no corpo-de-prova (atm).

#### 4.10 Taxa de Secagem

Através da perda de massa de água obtida a cada 24 horas durante todo o processo de secagem das amostras determinou-se a taxa de secagem da madeira, para cada tratamento de acordo com a equação 6.

$$T_s = \frac{M_{\text{água}}}{t \cdot A} \quad \text{Equação 6}$$

Onde: T<sub>s</sub> = taxa de secagem para um determinado intervalo de umidade (kg/cm<sup>2</sup>.h);  
 M<sub>água</sub> = massa d'água removida da madeira (kg);  
 t = tempo de secagem (h);  
 A = área de evaporação (cm<sup>2</sup>).

A área de evaporação foi determinada para cada amostras através da equação 7, sendo o corpo de prova considerado um prisma retangular. A taxa de secagem da madeira em cada tratamento foi calculada para os intervalos de umidade variando de Verde até 15%, de Verde até 30% e de 30% até 15% de umidade.

$$AT = 2(a \cdot b + a \cdot c + b \cdot c) \quad \text{Equação 7}$$

Onde: AT= área total (cm<sup>2</sup>);  
 a, b e c = medida das faces do corpo de prova prismático (cm).

#### 4.11 Análises estatísticas

Para as variáveis das propriedades anatômicas, teor de extrativos, densidade e taxa de secagem, sendo aceito os pré-requisitos estatísticos de normalidade e homogeneidade das variâncias, foram adotados análises paramétricas com a Análise da Variância (ANOVA), seguindo um delineamento inteiramente casualizado, levando-se em consideração os níveis de vaporização, de posição e de nanopartículas. Sendo utilizado o teste de Tukey para a comparação de médias ao nível de confiança de 95%.

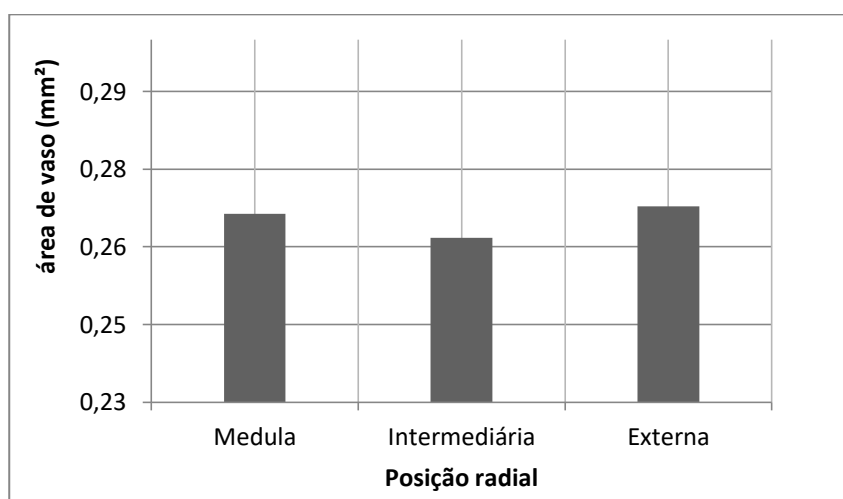
A análise estatística utilizada para permeabilidade foi realizado no programa BioEstat versão 5.0. Após constatada a ausência de distribuição normal (teste de Lillefors) nos dados de permeabilidade, aplicou-se a Análise da Variância para testes não paramétrico de Kruskal-wallis (5% de significância) para a comparação dos postos médios que o teste gera. Detectada diferença significativa na comparação de pelo menos um posto médio, procedeu-se a análise pelo teste de Dunn, também a 5% de significância. As diferenças significativas observadas na comparação entre os postos médios foram expressas na média verdadeira, acompanhada do desvio padrão, através da adoção de letras distintas. Procedimentos estatísticos sugeridos por Ayres et al. (2007)

## 5. Resultado e discussão

### 5.1 Análises Anatômicas

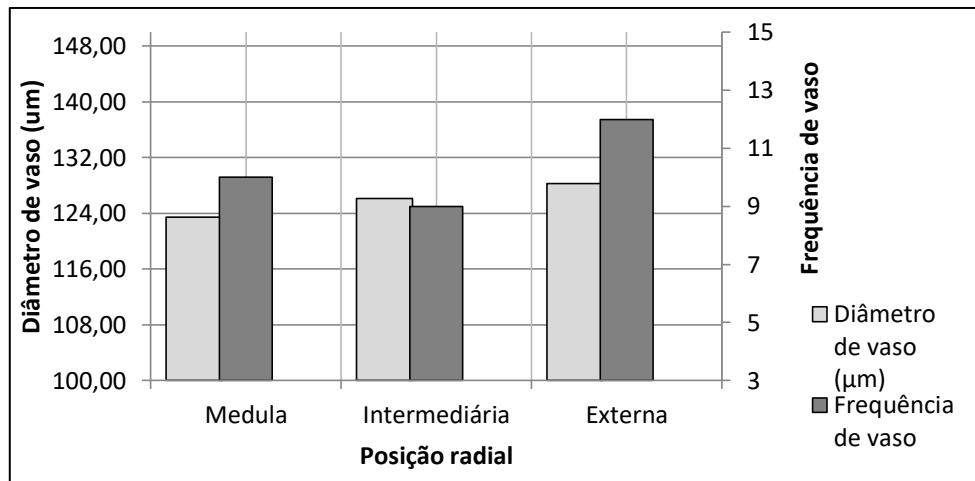
#### 5.1.1 Área, diâmetro e Frequência de Vaso

A análise de área e diâmetro e frequência de vaso, não apresentou diferença significativa a um nível de 95% de confiança (Anexo 1.1). O valor médio da relação de área de vaso por milímetro quadrado, nas posições radiais (Figura 13), variaram de 26% à 27% de área de vaso/mm<sup>2</sup>. Os valores de área apresentaram uma pequena variação, não formando um padrão definido de variação, crescente ou decrescente. Observando a tendência dessa oscilação no sentido radial, percebe-se que os maiores valores das médias na relação de área de vaso/mm<sup>2</sup> encontram-se nas posições: interna, próxima a medula e externa, próximo ao cambio, como ilustra a figura 13. Segundo Foelkel (2007), a porcentagem de área de vaso/mm<sup>2</sup> é muito mais em função do diâmetro médio dos vasos do que a sua frequência, tendo uma porcentagem de área de vaso, para árvores de eucalipto que apresentam vaso de tamanho médio, variando de 25% à 30%



**Figura 13.** Média da área de vaso por posição radial

Para a frequência média dos vasos não houve diferença significativa entre as posições radiais e sua distribuição no sentido medula-câmbio se comportou de forma parecida com a área e diâmetro, tendendo a maiores valores nas partes mais externas. A frequência apresentou uma média de 10 vasos/mm<sup>2</sup>.(Figura 14) Com isso, não foi observado diferença significativa ao se distanciar da medula, como foi encontrado por Tomazello (1985), para a mesma espécie, porém o autor caracterizou a frequência de vaso para contendo 9 vasos/mm<sup>2</sup>., valor esse bem próximo do encontrado.



**Figura 14.** Médias de frequência e diâmetro de vaso por posição radial

Os resultados obtidos para o diâmetro tangencial dos vasos variaram de 43μm (muito pequeno) a 170μm (médio), sendo essas variações de natureza da espécie.

Avaliando-se a variação do diâmetro no sentido radial, nota-se um pequeno aumento das médias no sentido medula-câmbio, apresentando variações de 124,3μm próximo a medula a 129,5μm próximo a casca como mostra a figura 14. Esse aumento no diâmetro de vaso pode estar relacionado com uma maior demanda de água e nutrientes nas partes aéreas das plantas.

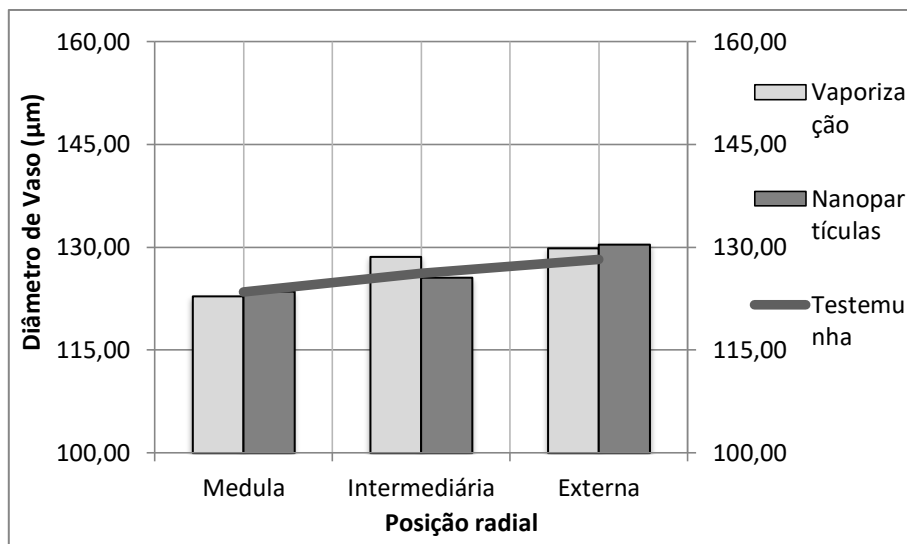
Para um aspecto fisiológico tanto o tamanho, quanto o diâmetro e a frequência dos vasos devem ser interpretados pela necessidade das plantas. A capacidade de transporte de água e sais minerais no sentido longitudinal aumenta, à medida que a árvore cresce, conseqüentemente há um aumento nessas dimensões nas partes mais maduras do lenho (TOMAZELLO, 1987).

Segundo Tomazello Filho (1985) na caracterização da espécie encontrou vasos que variavam de 44μm a 139μm, predominando em média os vasos de tamanho 99μm, valores esses menores que o observado nesse trabalho, no qual predominaram os vasos de tamanho médio com diâmetros em torno de 120μm. Um pequeno acréscimo no tamanho do diâmetro também foi observado para árvores da mesma espécie estudada com idades de 10 e 15 anos, mas sem diferença significativa (TOMAZELLO FILHO, 1985; POUBEL, 2012).

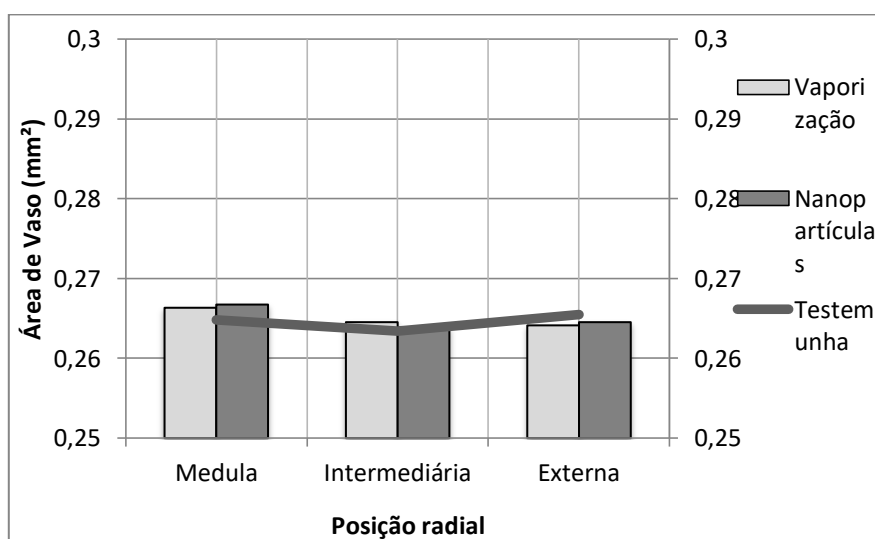
Resende (2014) estudando as espécies de *E. grandis* e *E. dunnii*, observou valores médios para o diâmetro de vaso de 125μm e 107μm, respectivamente. Essas variações devem-se não somente às características peculiares de cada espécie, como também aos fatores externos relativos às condições climáticas e tratamentos silviculturais (LEPAGE, 1986).

Segundo Lima et al (2011), sugerem que o aumento do diâmetro do vaso no sentido medula-câmbio pode ser causado pelo aumento gradativo das proporções de lenho adulto. Maranhão et al (2006) salienta que o aumento do diâmetro dos elementos de vaso fazem com que ocorra uma maior condutividade hidráulica, auxiliada por maiores forças de adesão capilar da água com as paredes celulares.

Analisando os efeitos dos diferentes períodos de vaporização e dos diferentes métodos de impregnação de nano partículas, separadamente, foi constatado que, ambos os fatores, não causaram efeito significativos a um nível de confiança de 95% (Anexo 1.2), nas duas propriedades anatômicas observadas nas Figura 15 e 16.



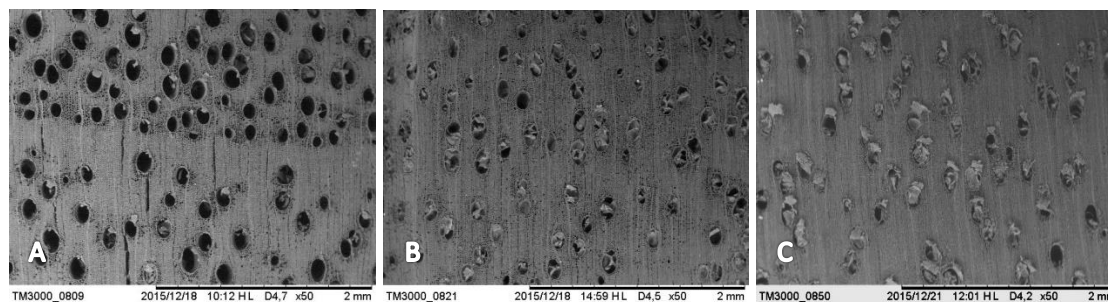
**Figura 15.** Médias dos efeitos da vaporização e da impregnação de nano partículas em relação à testemunha para diâmetro de vaso



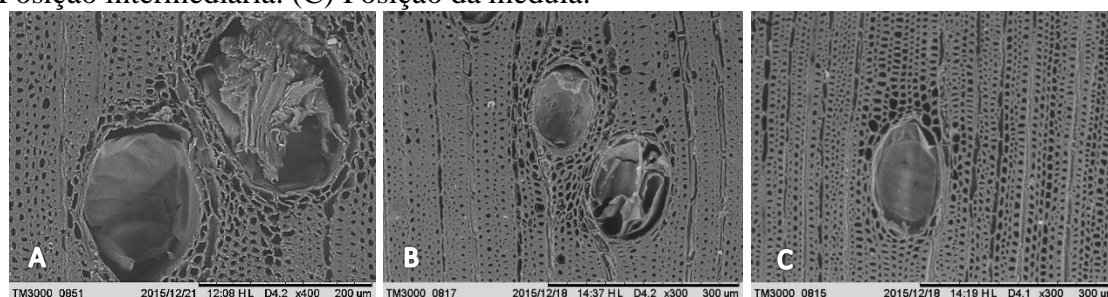
**Figura 16.** Médias dos efeitos da vaporização e da impregnação de nano partículas em relação à testemunha para área de vaso.

### 5.1.2 Conteúdo vascular

A Figura 17 demonstra a distribuição dos vasos para a espécie, onde a maioria dos vasos está disposta em cadeias oblíquas, tanto no alburno quanto no cerne. Os vasos das posições radiais próximas à medula e intermediária são praticamente obstruídos por tiloses (Figura 18), em proporção consideravelmente maior com que ocorre na posição próxima ao câmbio como mostra Figura 17 B e C, caracterizando bem o cerne da espécie em estudo.



**Figura 17.** Diferença na obstrução dos vasos cerne e alborno. (A) Posição externa. (B) Posição intermediária. (C) Posição da medula.



**Figura 18.** Formas de obstrução por tiloses (A, B e C.).

## 5.2 Teor de extrativos totais

A média do teor de extrativos totais encontrado para a madeira de foi de 9,07%, sendo esse valor superior ao encontrado na literatura para a espécie.

Analisando os valores de teor de extrativos no sentido medula-câmbio, observa-se uma diferença significativa entre as posições radiais na testemunha (Anexo 1.3). Reduzindo o teor de extrativos conforme o distanciamento da medula como mostra a tabela 3. Esses valores mais altos de extrativos encontrados nas posições internas CIT e CIM, se da pela formação do cerne na madeira. Os elementos anatômicos do cerne não apresentam atividades fisiológicas, tendo assim em seus espaços celulares e intercelulares a deposição de extrativos orgânicos (JANKOWSKY & GALVÃO, 1985).

**Tabela 3.** Variação em porcentagens, dos teores de extrativos nas madeiras vaporizadas e não vaporizadas para as diferentes posições.

Posição	Testemunha (%)	Vaporizado 12h(%)	Vaporizado 24h(%)	Redução no teor (%)
CIM	9,32 ABa	9,57Aa	6,35Ab	31,86%
CIT	11,0Aa	8,37Aab	7,30Ab	33,63%
TCA	6,91Ba	8,11Aa	6,366Aa	7,95%
Médias	9,07	8,68	6,67	24,48%

Letras maiúsculas devem ser analisadas na vertical. Letras minúsculas devem ser analisadas na horizontal. Letras diferentes denotam diferença entre os valores a um nível de 95% de confiança. Transição Cerne/Alborno (TCA), Cerne Intermediário (CIT) e Cerne Interno (CIN).

Costa et al (1997), trabalhando com a mesma espécie, com 10 anos de idade, observou valores médios de 6,80%, e Andrade (2010) obteve uma porcentagem de extrativos totais igual a 3,1%, para árvores com 8 anos de idade e Oliveira et al (2010) com árvores de 5 anos encontrou valores médios de 4,63%. Trugilho (1988) e Wehr

(1991) relatam existir uma correlação positiva entre os teores de extrativos e a idade da árvore.

Paes (2013) estudando quatro espécies, três nativas e uma de eucalipto concluiu que os teores médios de extrativos presentes no alburno são menores que os presentes no cerne. Miranda et al (2007) analisou a quantidade de extrativo presentes no cerne e no alburno de *E. globulus* e constatou que o cerne apresentava um teor de extrativos duas vezes maior que a do alburno. Arantes (2010) encontrou para *E. pellita* uma tendência parecida, indicando os valores mais altos próximos à medula, e a modo que se distancia da mesma os teores tendem a diminuir. De acordo com Albuquerque e Latorraca (2000) na formação do cerne ocorre uma deposição de óleos, graxas e substâncias fenólicas resultantes de processos bioquímicos da madeira.

As variações do teor de extrativo encontrado entre os autores podem ser atribuídas às diferenças químicas existente das espécies, a certas condições de crescimento e principalmente diferença de idade (LEPAGE et al, 1986; TRUGILHO et al., 1996; TRUGILHO et al., 2007).

Estudando clones de *Eucalyptus* sp, com idades crescentes de três a sete anos, autores concluíram que o teor de extrativos aumentavam conforme a idade aumenta. (CASTRO, 2011; SILVA, 2011; SANTANA, 2009). Nota-se que os valores obtidos foram mais altos, sendo provocada pela idade mais avançada, 22 anos, da madeira estudada comparada com trabalhos acima citados.

A vaporização originou uma redução significativa no teor de extrativos totais. Para a madeira vaporizada por 12h foi observado um decréscimo de 4,1% e para as madeiras vaporizadas por 24h um redução foi de 24,48%.

Analisando a tabela 3, os valores reduziram quando foi aplicado a vaporização. Certos autores alegam que o processo de vaporização da madeira é capaz de promover um aumento na acessibilidade dos solventes nas paredes celulares, melhorando sua ação, além de conseguir uma melhor mobilização de alguns componentes da madeira (CHEN & WORKMAM, 1982; YILGOR et al. 2001).

Rocha (2011) obteve com o efeito da vaporização de tora e a pré-vaporização de tábuas de *E. grandis*, ocasionado um redução de 9,5% no teor de extrativos, quando utilizou somente a pré-vaporização. Brito et al (2008) comenta que o tempo dos tratamentos térmicos acarretam em diferentes alterações, como a própria composição química da espécie. Esse aumento também pode ser explicado pela hidrólise da hemicelulose.

Segundo Rocha (2011), a partir de 55°C já se começa a se presenciar o amolecimento dos polímeros de hemicelulose por apresentar uma estrutura heterogênea, e baixo peso molecular em relação aos outros polímeros, e quando há uma elevação da temperatura maior que 100°C, começa a ocorrer a degradação desses polímeros de hemicelulose por hidrólise ácida.

Lepage et al (1986) ressaltam que a redução nos teores de hemicelulose com a vaporização é devido a hidrólise dos compostos que constituem sua estrutura, as xilanas e os grupos acetilas.

Segundo Hill (2006) o tratamento térmico conjunto com altos teores de umidade além de proporcionarem uma transferência de calor das partes externas para as internas com mais facilidade, também causa uma maior degradação química.

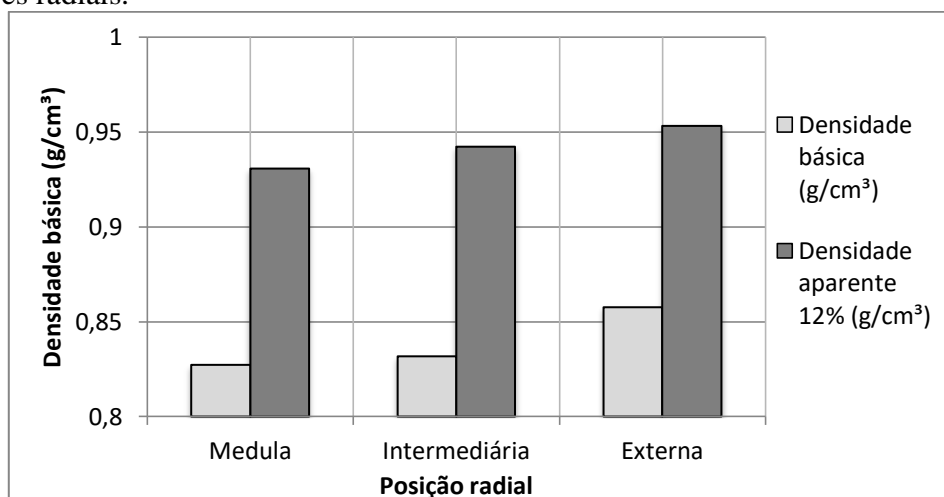
Analisando os efeitos da vaporização e da pré-vaporização, Dashti et al (2012.) obtiveram uma redução de 7,10% nos teores de extrativos quando os tratamentos foram conjuntos. A madeira de *Jugans nigra* submetida de 2 a 16 horas de pré-vaporização, foi observada uma perda 9% nos teores de extrativos totais (CHEN & WORKMAM, 1980). Guina Luis (2014) tratou o cerne e o alburno da madeira de *E. saligna* por 12 e

24 horas de vaporização a 100°C e constatou uma perda nos teores de extrativos para os dois períodos.

Utilizando o tratamento térmico e vaporização, Hillis (1984) concluiu que a pré-vaporização utilizando vapor d'água, além de diminuir o teor de umidade, favorece o amolecimento e a movimentação dos compostos químicos e dos extrativos da madeira. Chen & Workman (1980) reportam em seu trabalho que a redução pode ter sido causada pela lixiviação e/ou degradação de alguns extrativos durante a vaporização, e o aumento, pela mobilização de certos componentes de dentro para fora das peças. Logo se pode dizer que o tratamento com 12h de vapor promoveu apenas uma maior mobilização desses extrativos, diferente da perda que ocorreu quando a madeira foi vaporizada por 24h causada pela lixiviação e/ou degradação dos mesmos.

## 5.4 Densidade básica

A madeira apresentou uma densidade básica média de 0,833 g/cm<sup>3</sup> e uma densidade aparente a 15%. As variações entre as posições de 0,82 g/cm<sup>3</sup> sendo mais próximo da medula à 0,85 g/cm<sup>3</sup>, mais próximo a câmbio respectivamente, como é observado na figura 19. Essa variação demonstra uma tendência crescente no sentido medula-câmbio, mas não apresentou diferença significativa (Anexo 1.4) entre as posições radiais.



**Figura 19** Densidade básica e aparente a 12%, para cada posição radial.

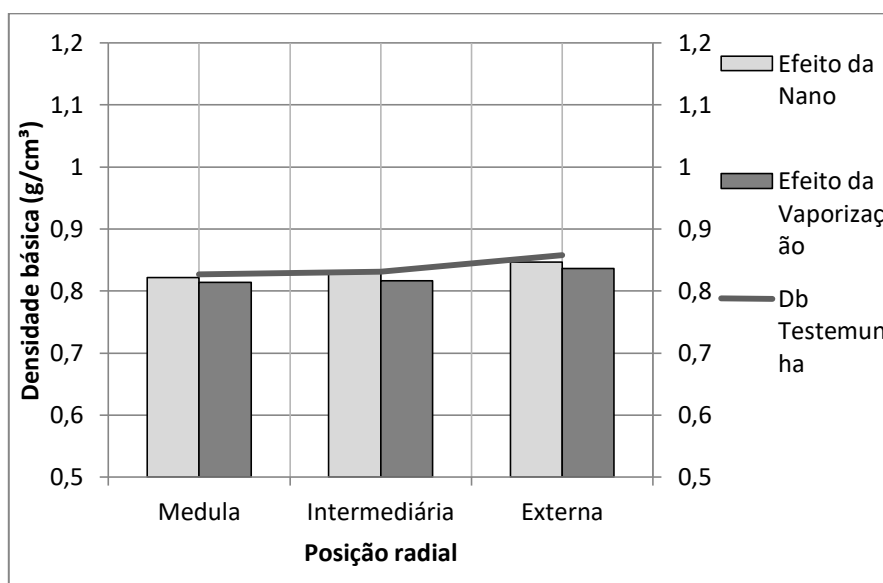
A variação no sentido radial da densidade básica, geralmente é crescente com um aumento gradativo do cerne para o alburno de algumas espécies de eucalipto (FOELKEL et al., 1983). Segundo Tomazello (1987) e Latorraca & Albuquerque (2000), o aumento da idade e o aumento do diâmetro do tronco, acarretam em um aumento na densidade, pois, isso é devido a grande presença de lenho juvenil nas partes proximais a medula. Resultados diferentes foram observados por Sturion (1987) e Poubel (2011), analisando árvores com 10 e 15 anos respectivamente, pois em seus estudos a densidade básica também não apresentou variação no sentido radial.

Garcia et al (2013), trabalhando com a mesma espécie encontraram resultados de 0,804g/cm em árvores com 17 anos de idade. De acordo com a literatura a madeira de *e. pellita* a 12% umidade apresenta valores de densidade aparente de 0,95g/cm<sup>3</sup> (IPT, 2003; DOMBRO, 2010). Garcia et al (2013) e Dias Junior et al(2013), salientam que a idade e a posição radial tem influência direta nos valores de densidade básica, mediante a presença no tronco de lenho juvenil, além das condições ambientais que elas são expostas.

Oliveira & Silva (2003), analisaram a madeira de *E. saligna* e tiveram uma variação radial na densidade básica crescente no sentido medula casca, de modo que os autores relacionaram que os menores valores de densidade eram próximos a medula que é constituída basicamente por lenho juvenil. Gonzales et al (2009), estudando diferentes sítios concluiu que cada sitio pode gerar uma madeira com densidades diferentes, sendo o local de plantio diretamente relacionada com as propriedades físicas.

Considerando o efeito dos tratamentos de impregnação de nanopartículas de Ag e o processo de vaporização, como mostra a figura 20, pode-se observar que houve um decréscimo na densidade quando utilizamos a técnica de vaporização em peças de madeira, sendo mais evidente nas posições interna e externa. As reduções apresentadas não foram estatisticamente significativas ao nível de confiança de 95%. (Anexo I)

Resultados parecidos foram observados por Severo (1998) e Severo e Tomaselli (2001), estudando o efeito da vaporização de toras e a pré-vaporização da madeira de *E. dunnii*, não averiguaram alteração na densidade básica da madeira. Guina Luis (2014) vaporizou a madeira da *E. saligna* e também não constatou nenhuma modificação nos valores de densidade básica, submetendo as madeiras a períodos de vaporização de 12h e 24h.



**Figura 20.** Efeito dos tratamentos de impregnação e vaporização na densidade básica da madeira.

Para o tratamento com nano partículas não houve diferença significativa ao nível confiança de 95% e nenhuma alteração na densidade básica foi detectada. Taghiyari et al (2012) trabalhando com a madeira de *P. nigra*, *P. deltoides* e *F. orientalis*, com impregnação de nano partículas de prata e tratamento térmico (50, 75, 135 e 180°C), constatou que só houve redução da massa específica nos tratamentos tratados termicamente. Resultados diferentes foram observados por Rassam et al (2013), onde os autores combinaram a impregnação de nano partícula com tratamento térmico, e constataram um aumento da densidade, quando impregnadas soluções com diferentes concentrações de nano partículas.

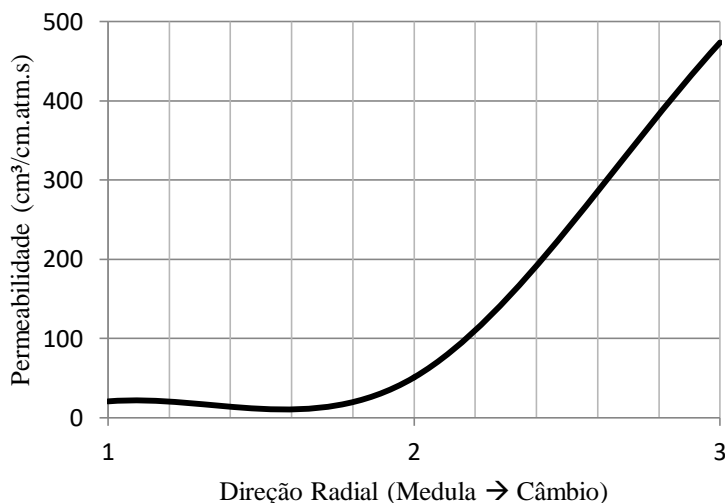
## 5.5 Permeabilidade ao ar

Os resultados obtidos para permeabilidade ao ar da madeira de *E. pellitta*, mostra uma variação entre as posições radiais, sendo que as regiões do cerne (CIN e



CIT) apresentaram valores significativamente (Anexo 1.5) inferiores a do alburno (Figura 21). Isso demonstra que o aumento da permeabilidade no sentido medula-câmbio é explicado pelas características distintas existentes entre o cerne e o alburno.

O valor médio (473,50 cm<sup>3</sup>/cm.atm.s) de permeabilidade da madeira na região do alburno foi cerca de 15 vezes superior do que das regiões internas (cerne), sendo de 33,5 cm<sup>3</sup>/cm.atm.s., na posição intermediária(CIT), e 29,1 cm<sup>3</sup>/cm.atm.s. próximo a medula (CIN).



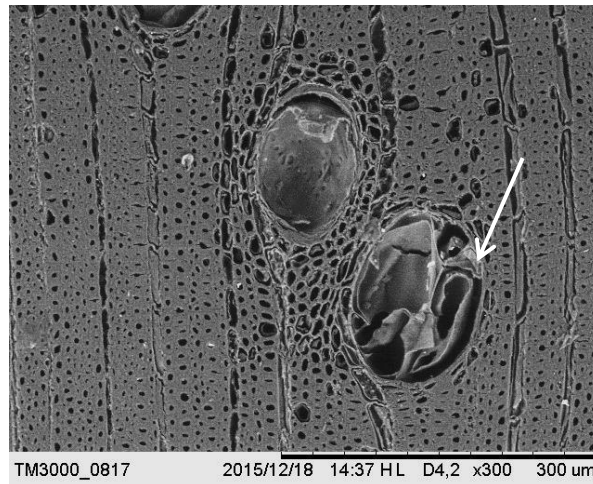
**Figura 21.** Comportamento da permeabilidade a gás da madeira de *E. pellita* F Muell. no perfil radial. 1 = CIN; 2 = CIT; 3 = TCA.

A permeabilidade ao ar das espécies de *E. grandis* e *E. dunnii* apresentam valores, para o cerne, de 69,2 e 65cm<sup>3</sup>/cm.atm.s, respectivamente (Resende, 2014). Esses valores são superiores aos encontrados para o *E. pellita* neste estudo. Certamente, isso pode ser atribuído às diferenças de densidade existente entre elas. O alburno do *E. grandis* apresenta elevada permeabilidade (453.75 cm<sup>3</sup>/cm.atm.s) (Silva, 2007), superior ao do *E. citriodora* (348 cm<sup>3</sup>/cm.atm.s) (Brisolari, 2008). Esses valores são inferiores ao encontrado para o *E. pellita* nesta pesquisa.

O alburno não apresenta, necessariamente, valores tão elevados de permeabilidade. Por exemplo, Silva (2007), obteve valores para o alburno de *Pinus elliotti* cerca de 140 cm<sup>3</sup>/cm.atm.s. Esse valor é inferior aos de algumas espécies de eucalipto com densidade superior. Desta forma, conteúdos capilares, afetam significativamente o fluxo de fluídos e gases.

O perfil radial da permeabilidade da madeira de *E. pellita*, denota uma tendência natural, uma vez que a região do cerne apresenta células vasculares com o lúmen obstruídos por tiloses (Figura 22).

De acordo com Lepage et al (1986), a permeabilidade podem variar entre alburno e cerne ou até mesmo dentro do próprio cerne. Algumas espécies podem apresentar uma permeabilidade do alburno 200 vezes maior que a permeabilidade do cerne. Se as madeiras do cerne de algumas espécies de folhosas não fossem obstruídos por tilose, as mesmas funcionariam como capilares abertos promovendo um fluxo contínuo de líquidos e gases (SIAU, 1971).



**Figura 22.** Imagem de MEV mostrando vasos localizados na região do cerne obstruídos por tilose.

O alburno de várias espécies de eucalipto é passível de penetração de produtos preservativos devido à alta permeabilidade. Enquanto que na região do cerne, são encontradas grandes dificuldades para impregnação de produtos preservantes. Isso se deve ao fato dessa região ser totalmente impermeável (Zenid, 2009; Valle et al, 2013).

O processo de vaporização proporcionou aumentos na permeabilidade da madeira nas regiões localizadas no cerne (Tabela 4). Contudo, somente com a exposição da madeira ao vapor pelo período de 24 horas foi possível obter valores de permeabilidade significativamente diferentes entre a testemunha nas duas posições radiais do cerne.

O resultado da elevação da permeabilidade pela aplicação de vapor (24 hs), pode ser explicado pelos resultados de teor extrativos totais observado na análise química (item 5.3). A redução do teor de extrativos causado pela aplicação de vapor aumenta a permeabilidade, uma vez que há uma mobilização e lixiviação de extrativos orgânicos localizados nos espaços celulares e intercelulares, o que favorece o fluxo de fluídos e gases. Segundo Severo e Tomaselli (2001) a vaporização da madeira aplicada à pressão atmosférica antes da secagem, proporciona um incremento na permeabilidade.

**Tabela 4.** Permeabilidade longitudinal média por posição radial da madeira de *E. pellita* para cada tratamento.

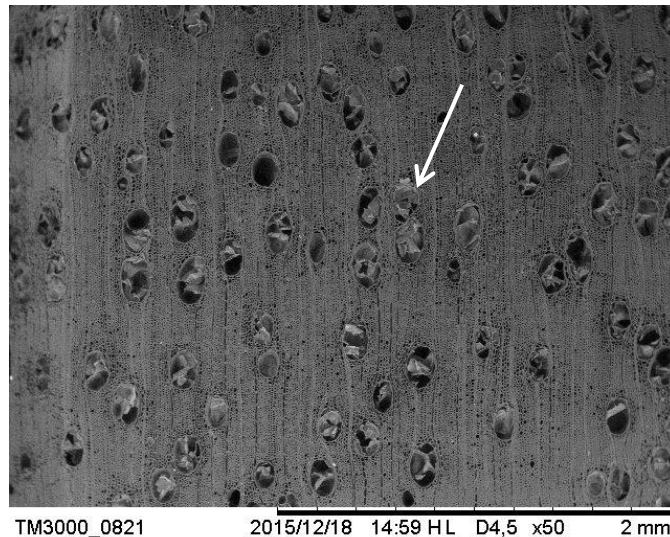
Tratamento		Permeabilidade a gás (cm <sup>3</sup> /cm.atm.s)					
		Interna (CIN)		Intermediária (CIT)		Externa (TCA)	
		Média	Valor dos Postos*	Média	Valor dos Postos*	Média	Valor dos Postos*
Testemunha		26.12	17.4 <sup>B</sup>	28.46	9.66 <sup>B</sup>	456.48	20.25 <sup>AB</sup>
Vapor	12 h	36.74	31.95 <sup>AB</sup>	32.28	25.00 <sup>AB</sup>	479.91	28.16 <sup>A</sup>
	24 h	38.35	36.45 <sup>A</sup>	25.23	29.16 <sup>A</sup>	497.48	38.00 <sup>A</sup>
Nano	CV	28.05	19.55 <sup>AB</sup>	33.46	22.12 <sup>AB</sup>	431.47	8.11 <sup>B</sup>
	SV	29.68	26.4 <sup>AB</sup>	25.06	14.33 <sup>AB</sup>	444.09	13.95 <sup>B</sup>

\* Diferenças médias dos postos pelo teste Dunn para os resultados de permeabilidade por tratamento e posição radial. Letras diferentes denotam diferenças estatísticas entre os tratamentos (coluna). Impregnação com vácuo inicial (CV) e sem vácuo (SV)

Para Lepage (1986) a não receptividade do cerne a tratamentos químicos, se da pela sua baixa permeabilidade, decorrente do acúmulo de extrativos que influenciam nas obstrução das pontoações. A diferença existente entre a permeabilidade do cerne e alburno do *E. citiodora*, é atribuída ao teor de extrativos presentes na região do cerne (Silva, 2007). Segundo Burger & Richter (1991), à modificação que ocorre na coloração entre cerne e alburno é decorrente a deposição de extrativos como resinas, tanino, gorduras, carboidratos, óleo, graxas e substâncias fenólicas decorrente de processos bioquímicos internos da planta. Essa deposição altera a higroscopicidade, a durabilidade e a perda da permeabilidade da madeira nessas regiões (ALBUQUERQUE & LATORRACA, 2000).

Embora a vaporização tenha proporcionado aumento na permeabilidade pelo arraste de extrativos, os ganhos ainda foram muito aquém dos valores encontrados para permeabilidade na região do alburno. Isso pode ser explicado pela permanência da tilose no lúmen dos vasos, mesmo após a aplicação de vapor (Figura 23).

Segundo Burger & Richter (1991), o processo de cernificação do lenho é atribuído à perda da função fisiológica das células, contribuindo para uma diferença de pressão dentro dos vasos, o que acarreta na penetração da membrana da célula parenquimática, obstruindo os vasos. Essa obstrução é conhecida como tilose. Corroborando com o trabalho Albuquerque e Latorraca (2000), citam que além da deposição dos extrativos na formação do cerne, alterando a permeabilidade, ocorre ainda a oclusão dos vasos por tilose.



**Figura 23.** Imagem de MEV mostrando vasos obstruídos por tilose da madeira do cerne vaporizada.

Silva (2007) e Taghiyari & Habbizade (2014), atribuem, respectivamente, a obstrução de vasos por tiloses para a baixa permeabilidade do cerne de *E. grandis* e *Paulownia fortunei*, isso porque em ambas as espécies, a porosidade do cerne é semelhante ao do alburno em termo de diâmetro de vasos.

A impregnação da madeira por nanopartículas, tem sido realizada com o objetivo de melhorar as propriedades físicas da madeira, diminuindo a higroscopicidade e a

permeabilidade, e funcionando como catalisador durante o processo de secagem (DASHTI *et al.* 2012, TAGHIYARI 2013, 2014).

Neste estudo, a impregnação de nanopartículas de Ag não causou efeito significativo na permeabilidade a gás da madeira. Os valores para as regiões do cerne e do alburno se mantiveram estatisticamente iguais aos da madeira não tratada (Tabela 5).

Ao contrário, Taghyiari *et al.* (2012a; 2013) e Taghyiari (2012) encontraram um aumento na permeabilidade da madeira que passaram por impregnação de nano partículas de prata. Contudo, eles atribuem esse resultado ao método de impregnação (Ruping) das nanopartículas utilizado, pois o processo pode ter lixiviado alguns extrativos hidrossolúveis.

A impregnação de nanopartícula na madeira pelo processo célula-vazia melhorou o fluxo de gás nos vasos da madeira de *Paulownia fortunei* que estavam obstruídos por tilos (Ghorbani *et al.*, 2012). Segundo os autores, a impregnação de nanopartículas via processo célula-vazia (Rupping) causou uma ruptura e colapso das placas de perfuração e dos tilos presentes no vaso.

Os processos de impregnação empregados neste trabalho utilizou pressão atmosférica durante o tempo de imersão da madeira na suspensão de nanopartículas. Possivelmente, a penetração dos nanometais nas camadas mais profundas da madeira, bem como nas cavidades celulares foram insuficientes, mesmo com a aplicação de vácuo inicial. Desta forma, o processo de impregnação não causou alterações significativas na estrutura da célula, de modo que mudanças no fluxo de ar ocorressem.

Nota-se através da tabela 5, que a impregnação de nanopartículas de Ag na madeira de *E. pellita*, precedida de aplicação de vapor por períodos de 12 e 24 hs, não causou melhora na permeabilidade. Isso reforça a idéia de que a aplicação de pressão durante o processo de impregnação é fundamental para que a solução de nanometal penetre nas cavidades obstruídas por barreiras físicas. Desta forma, o processo utilizado neste estudo sugere melhorias.

**Tabela 5.** Valores médios de permeabilidade longitudinal a gás, para madeira impregnada com nanopartículas de Ag precedida de aplicação de vapor (12 e 24 hs) nas três posições radiais.

Tratamento	Permeabilidade (cm <sup>3</sup> /cm.atm.s)					
	Interna (CIN)		Intermediária (CIT)		Externa (TCA)	
	Média	Valor dos Postos*	Média	Valor dos Postos*	Média	Valor dos Postos*
SVSN	26.12	45.6818 AB	28.46	22.8 B	456.48	20.75 B
NV	28.05	50.65 A	33.46	45.4 AB	431.47	8.1111 B
NI	29.68	60.15 A	25.06	31.3 AB	444.09	15.5455 B
V12	36.74	71.4091 A	32.28	51.0 AB	479.91	43 AB
V24	38.35	76.55 A	25.23	58.2 AB	497.48	69.1111 A
V12NV	16.83	26.3846 B	13.35	31.5 AB	491.89	53.9091 AB
V12NI	9.792	10.6364 B	26.91	36.9 AB	494.43	61.2222 AB
V24NV	36.77	71.8571 A	39.22	63.9 A	483.42	49.9444 AB
V24NI	30.04	56.0385 A	35.28	49.8 AB	478.25	39.15 B

\* Diferenças médias dos postos pelo teste Dunn para os resultados de permeabilidade por tratamento e posição radial. Letras diferentes denotam diferenças estatísticas entre os tratamentos (coluna). Testemunha (SVSN), impregnada com vácuo (NV) impregnada sem vácuo (NI), vaporizada por 12 h (V12), vaporizada por 24h (V24), impregnada com vácuo precedida de 12h de vapor (V12NV), impregnada sem vácuo precedida de 12h de vapor (V12NI), impregnada com vácuo precedida de 24h de vapor (V24NV) e impregnada sem vácuo precedida de 24h de vapor (V24NI)

Os valores das diferenças dos postos médios entre os grupos obtidos pelo teste de Dunn estão no Anexo 1.5.1 A vaporização foi o tratamento que mais alterou a permeabilidade da madeira. Esses valores acompanharam os valores obtidos na análise química, onde a maior redução no teor de extrativos foi obtida com a vaporização por 24h, ressaltando os conceitos de Lepage et al (1986), tendo a permeabilidade uma relação direta com o teor de extrativos. Os tratamentos com impregnação de nano partículas não melhoram a permeabilidade longitudinal a gás, pois de acordo com Taghiyari et al (2012a), o aumento significativo da permeabilidade a gás com a impregnação de nano partículas é devido a utilização do processo de Célula-vazia utilizando uma pressão.

## 5.6 Taxa de secagem

Na tabela 6 pode-se observar os valor médios do teor de umidade inicial da madeira de *E. pellita* por posição radial, após realização dos tratamentos empregados neste estudo. A amplitude das médias mostra uma diferença de cerca de 10% entre os tratamentos com maior (57,71%) e menor (46,89%) percentual de teor de umidade (Tabela 6). De uma maneira geral todos os tratamentos iniciaram o processo de secagem com um percentual de umidade acima de 15% do ponto de saturação das fibras. Assim, foi possível segmentar a análise da perda de água (taxa de secagem) da madeira em três faixa de teor de umidade: Verde à 15%, de Verde à 30% e de 30% à 15% de umidade. O tempo total para que as amostras do último tratamento que alcançou os 15% de umidade foi de 37 dias.

**Tabela 6.** Valores médios do teor de umidade inicial da madeira por posição radial.

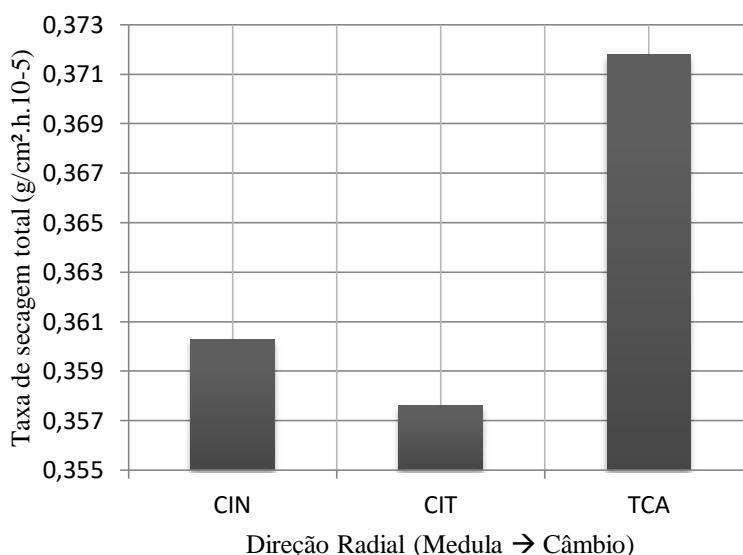
Posição	Teor de Umidade Inicial (%)									Média da posição
	TRATAMENTOS									
	T1	Impregnação		Vaporização		Vapor-Nano				
	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9		
Externa (TCA)	48.05	48.93	45.87	42.38	47.01	52.25	46.80	54.02	51.09	48.38
Intermediária (CIT)	49.09	49.34	46.49	50.23	48.97	49.38	46.79	45.91	58.87	49.23
Interna (CIN)	52.22	51.14	53.44	51.02	52.26	48.72	47.10	60.13	63.16	53.24
Média	49.78	49.80	48.60	47.88	49.41	50.11	46.89	53.35	57.71	50.39

Testemunha (T1), impregnada com vácuo (T2) impregnada sem vácuo (T3), vaporizada por 12 h (T4), vaporizada por 24h (T5), impregnada com vácuo precedida de 12h de vapor (T6), impregnada sem vácuo precedida de 12h de vapor (T7), impregnada com vácuo precedida de 24h de vapor (T8) e impregnada sem vácuo precedida de 24h de vapor (T9)

A taxa de secagem da madeira apresentou diferenças significativas no sentido radial, sendo as maiores médias encontradas na porção mais externa (TCA) (Anexo 1.6). As regiões localizadas no cerne apresentaram valores muito similares entre si, embora nota-se uma ligeira redução na região de cerne intermediário (CIT) (Figura 24).

De certa forma as diferenças entre a taxa de secagem do cerne e do albúrnio eram esperadas, dada à baixa permeabilidade do cerne. Pesquisas reportam uma relação inversa entre o teor de extrativos e taxas de secagem devido a obstrução dos vasos (GUINA LUIS, 2014; PAES et al, 2013; ARANTES, 2010; MIRANDA et al, 2007; DASHTI et al, 2012).

A taxa de secagem apresenta uma relação direta com a temperatura e com a velocidade do ar, de modo que se aumentar a temperatura e a velocidade do ar consequentemente há um aumento na taxa de secagem. Entretanto em relação com a espessura das peças de madeira o aumento na taxa de secagem é inversamente proporcional. (SEVERO, 1998; SANTINI & HASELEIN, 2002; FONSECA et al (2009). Os mesmos autores em seus estudos utilizaram temperaturas maiores que 50°C, desconsiderando a grandeza da diferença dos resultados pelo uso da temperatura, pode ser disser que os resultados obtidos nesse estudo são complacentes com o método de secagem utilizando baixas temperaturas (21°C).



**Figura 24.** Taxa de secagem (verde – 15%) por posição radial da madeira.

A tabela 7 mostra o efeito dos processos de vaporização e impregnação de nanopartículas de Ag na taxa de secagem da madeira. Nota-se que ambos os processos afetaram positivamente a taxa de saída de água nas três faixas de umidade, denotando um efeito significativo no movimento por capilaridade e difusão.

Particularmente o tempo de exposição da madeira por um período de 24 horas foi mais eficiente, sendo significativamente diferente do tempo de 12 horas. Tal como aconteceu com a permeabilidade, a taxa de secagem aumentou com a aplicação de vapor por 24 horas, pois houve uma redução dos teores de extrativos. Desta forma, observa-se que relação entre o teor de extrativos e a permeabilidade, reflete diretamente na taxa de secagem.

**Tabela 7.** Taxa de secagem nos três segmentos de umidade da madeira para os tratamentos realizados.

Tratamento		Taxa de secagem Média (g/cm <sup>2</sup> .h.10 <sup>-5</sup> )		
		Verde-15%	Verde-30%	30-15%
Testemunha		0,3633 <sup>C</sup>	0,8277 <sup>B</sup>	0,2939 <sup>C</sup>
Vapor	12h	0,4324 <sup>B</sup>	0,7328 <sup>C</sup>	0,3608 <sup>B</sup>
	24h	0,4938 <sup>A</sup>	0,8412 <sup>B</sup>	0,3905 <sup>A</sup>
Nano	SV	0,3392 <sup>C</sup>	0,5601 <sup>D</sup>	0,2817 <sup>C</sup>
	CV	0,4449 <sup>AB</sup>	0,9760 <sup>A</sup>	0,3480 <sup>B</sup>

Diferenças das médias dos teste Tukey para os resultados de permeabilidade por tratamento e posição radial. Letras diferentes denotam diferenças estatísticas entre os tratamentos (coluna). Impregnação com vácuo inicial (CV) e sem vácuo (SV)

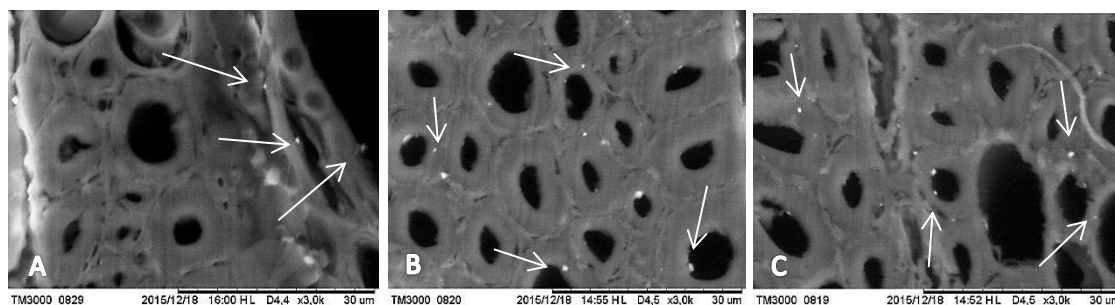
Um aumento na taxa de secagem proporcionado pela vaporização da madeira, também foi encontrado por GUINA LUIS (2014) para a madeira de *E. pilulares* e por Alexiou et al (1999) para a madeira de *E. pilularis*. Segundo Hillis (1984), a pré-vaporização das tábuas, além de diminuir o teor de umidade, favorece a movimentação dos extrativos da madeira. Chen & Workman (1980) citam uma redução no teor extrativos, causada pela lixiviação de alguns deles, durante a vaporização e pela mobilização de certos compostos químicos de dentro para fora das peças.

Valores diferentes na taxa de secagem foram observados entre as faixas de umidade Verde-30% (capilaridade) e 30-15% (difusão), sendo que a saída de água de higroscópica foi mais influenciada pela vaporização, visto que ocorreram diferenças estatísticas entre está e a testemunha. Resultado diferente foi encontrado por Guina Luis (2014), onde os maiores aumentos da taxa de secagem ocorreram antes do PSF na madeira de *E. pilulares*. Dashti et al (2012), relataram que o aumento das taxas de secagem podem estar diretamente relacionado ao aumento da permeabilidade e aos parâmetros de difusividade da madeira. Imamura et al (1989), Sernek (2002), e Eliotério & Silva (2011) corroboram, afirmam que o aumento da temperatura tem influencia direta na adsorção da parede celular associando isso com a inativação ou neutralização dos sítios de adsorção decorrente do rearranjo dos compostos químicos da parede como a migração ou perda dos extrativos.

A impregnação de nanopartículas de Ag proporcionou um aumento da taxa de secagem nas três faixas de umidade da madeira. A impregnação de nanopartícula de Ag precedida da aplicação de vácuo favoreceu a movimentação de água de capilar, resultando em valor estatisticamente superior a todos os tratamentos. Através da Figura 25, nota-se a presença de nanopartículas aderidas na parede celular. Uma das hipóteses a ser considerada, seria que a impregnação de nano partículas de Ag diminuiu a força de tensão superficial da coluna d'água, pois segundo Ferreira (2004), a tensão superficial é o somatório das forças de coesão, água com água, mais as forças de adesão existente entre as moléculas de água e as paredes dos capilares, na interface solido-líquido. Toma (2009), afirma que quanto menor for o tamanho das partículas, mais pronunciado será o comportamento quântico das interações moleculares. Assim, quando a força de coesão for maior que a força de adesão das moléculas de água com a parede celular, esse fenômeno resulta em um maior ângulo de contato do líquido com o sólido, desprendendo o líquido da parede do capilar (FERREIRA, 2004). Essa mudança de forças pode ter facilitado a saída da água livre da madeira. A inativação ou neutralização dos grupos hidroxilas da parede celular podem ter diminuído as ligações

de pontes de hidrogênio que ela faz com as moléculas de água, lembrando o efeito de outro tratamento químico, como a Acetilação (VICK & POWEL, 1990; POWEL 2005)

Lothifazadeh et al (2012), secando peças de *Populus nigra* com temperatura constante de 60°C e umidade relativa de 40%, após processo de imersão da madeira em nanopartículas de Ag por um período de 1 hora, constataram um aumento de 45%, 10% e 8% na taxa de secagem acima do PSF, para as espessuras de 25mm, 50mm e 75mm.



**Figura 25.** MEV mostrando Nanopartículas de Ag. (A) Impregnadas na parede do vaso. (B e C) Impregnadas na parede das fibras.

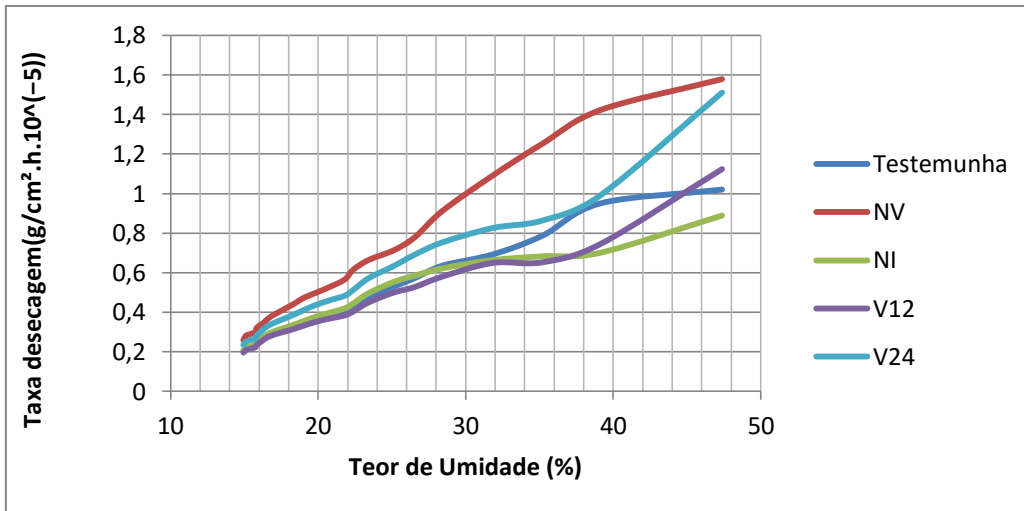
Taghiyari et al (2012) e Taghiyari (2011; 2013) verificaram que a impregnação de nanopartículas de Ag e o tratamento térmico, reduziram a capacidade de absorção de água das madeiras *P. nigra*, *P. deltoides* and *F. orientalis*, Esse resultado, segundo os autores, ocorreu pela baixa higroscopicidade da prata e diminuição dos teores de celulose (apresenta uma maior afinidade com a água) pelo tratamento térmico. Montazer & Alimohammadi et al (2012), relatam que além de passar pela parede celular, as nanopartículas de Ag ficam retidas entre as cadeias de celulose, diminuindo a higroscopicidade da parede.

A impregnação de nanopartículas de Ag precedida de aplicação de vácuo originou em um acréscimo da taxa de secagem na difusão (intervalo de 30 à 15% de umidade). Esse acréscimo possivelmente ocorreu pelo favorecimento da transferência de moléculas de água na forma de vapor, resultante da diminuição da adsorção desta pela presença das nanopartículas aderidas na parede celular.

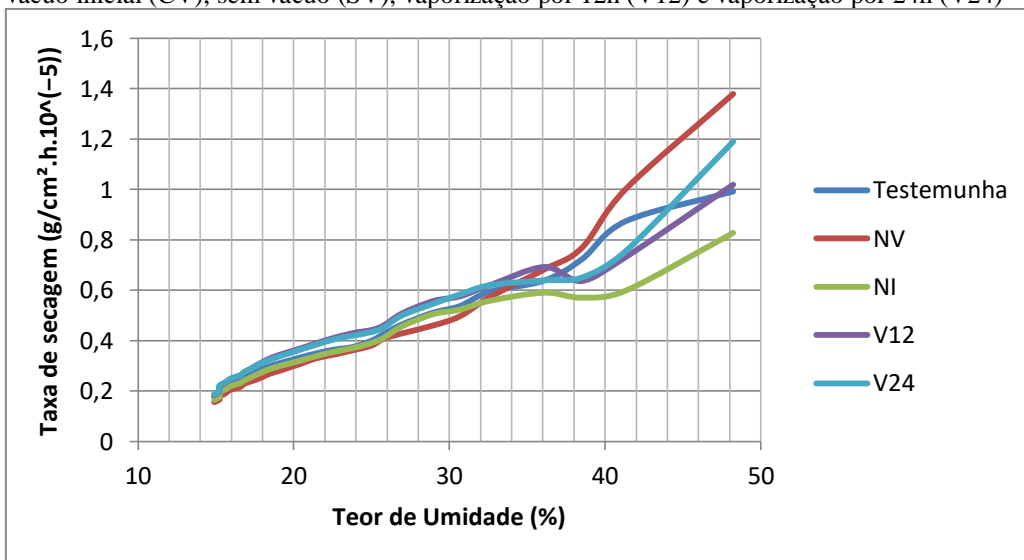
Os valores da taxa de secagem da madeira impregnada com nanopartículas de Ag sem aplicação de vácuo, acarretou numa redução na taxa de secagem nas três faixas de umidade da madeira. Provavelmente, a penetração foi insuficiente pela ausência da aplicação do vácuo e pelo curto tempo de imersão da madeira na solução, além da baixa permeabilidade da madeira, principalmente do cerne. Desta forma, é provável que uma película de nanopartículas de Ag ficou depositada nas camadas superficiais da madeira, formando regiões hidrofóbica.

O efeito da vaporização e da impregnação de nanopartículas de Ag nas três posições radiais da madeira pode ser observado nas figuras 26, 27 e 28. Nota-se que nas três regiões a aplicação de vapor por 24 horas e impregnação precedida por vácuo, causou as melhores taxas de secagem. Isso denota que, independente da região radial da madeira, esses tratamentos agem de forma positiva sobre o processo de transferência de umidade, especialmente acima do PSF, embora para a região externa esse efeito foi notado também em teores de umidade abaixo de 30%.

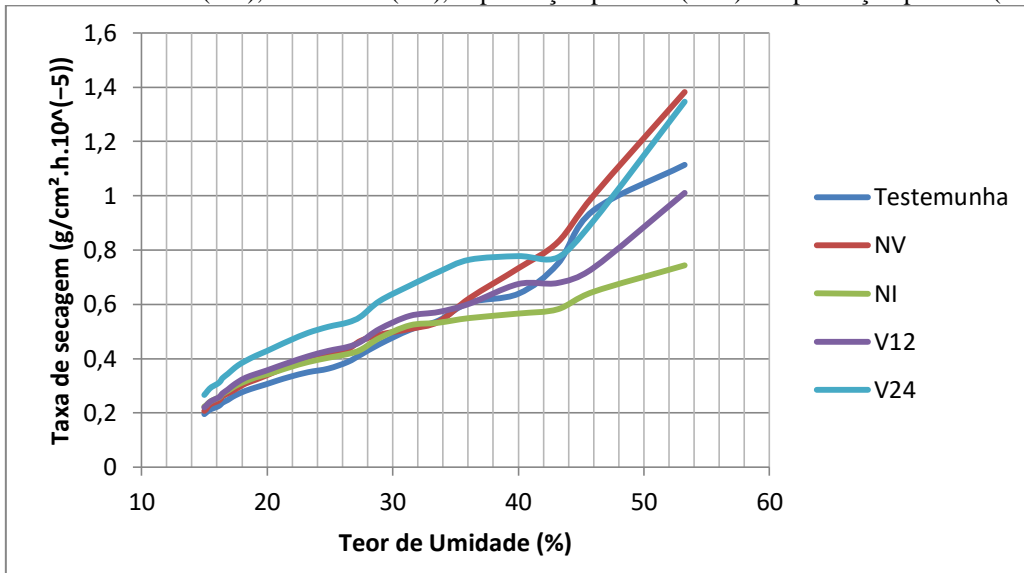




**Figura 26.** Taxa de secagem da madeira para região externa (TCA). Impregnação com vácuo inicial (CV), sem vácuo (SV), vaporização por 12h (V12) e vaporização por 24h (V24)



**Figura 27.** Taxa de secagem da madeira para região intermediária (CIT). Impregnação com vácuo inicial (CV), sem vácuo (SV), vaporização por 12h (V12) e vaporização por 24h (V24)



**Figura 28** Taxa de secagem da madeira para região interna (CIN). Impregnação com vácuo inicial (CV), sem vácuo (SV), vaporização por 12h (V12) e vaporização por 24h (V24)

A análise da impregnação de nanopartículas precedida de vaporização no comportamento da taxa de secagem total, apresentou diferença significativa entre as posições radiais, sendo que os maiores valores foram observados nas regiões mais externas do lenho (Tabela 6).

**Tabela 8.** Valores médios da Taxa de secagem, para madeira impregnada com nanopartículas de Ag precedida de aplicação de vapor (12 e 24 hs) nas três posições radiais.

TRATAMENTO	Taxa de Secagem (g/cm <sup>2</sup> .h.10 <sup>-5</sup> )		
	Interna	Intermediária	Externa
SVSN	0.3604 BC	0.3577 AB	0.3718 E
NV	0.4263 BC	0.3762 AB	0.5322 CD
NI	0.3479 C	0.3163 B	0.3533 E
V12	0.4672 ABC	0.4261 AB	0.4040 DE
V24	0.5119 A	0.4242 AB	0.5454 CD
V12NV	0.4355 ABC	0.4921 A	0.7148 AB
V12NI	0.3737 BC	0.3887 AB	0.3955 DE
V24NV	0.5182 A	0.4507 AB	0.7275 A
V24NI	0.4064 BC	0.4248 AB	0.5672 BC

Diferenças das médias dos teste Tukey para os resultados de permeabilidade por tratamento e posição radial. Letras diferentes denotam diferenças estatísticas entre os tratamentos (coluna). Testemunha (SVSN), impregnada com vácuo (NV) impregnada sem vácuo (NI), vaporizada por 12 h (V12), vaporizada por 24h (V24), impregnada com vácuo precedida de 12h de vapor (V12NV), impregnada sem vácuo precedida de 12h de vapor (V12NI), impregnada com vácuo precedida de 24h de vapor (V24NV) e impregnada sem vácuo precedida de 24h de vapor (V24NI)

O efeito da impregnação de nanopartículas com vácuo inicial, precedida por dois períodos de vaporização, resultou em maiores taxas de secagem, sendo que o tempo de 24 horas resultou em melhores médias. Contudo, esse efeito foi mais significativo na posição radial mais externa, gerando ganhos na ordem de 90%, em relação a testemunha. Esses resultados levanta a questão de que a impregnação de nanopartículas de Ag no cerne do *E. pellita* depende de fatores relacionados a pressão de trabalho.

## 6. Conclusão

Considerando o efeito da variação radial da madeira de *E. pellita*, concluiu-se que:

- A densidade básica, a área e o diâmetro de vaso não apresentam variações no sentido medula-câmbio da madeira, enquanto que o teor de extrativos totais denota um percentual significativamente superior para o cerne em relação ao alburno;
- A permeabilidade a gás da madeira do cerne de *E. pellita*, apresentou valores 15 vezes menor que a madeira de alburno;
- A taxa de secagem da madeira de *E. pellita*, antes e depois do PSF, é significativamente inferior entre as regiões do cerne e o alburno.

Considerando o efeito da vaporização nas características tecnológicas da madeira *E. pellita*, concluir que:

- A exposição da madeira em ambiente de vapor saturado por um período de até 24 horas, não causa efeito na densidade básica e na área e diâmetro dos vasos, independente da região radial da madeira;
- A exposição da madeira em ambiente de vapor saturado proporciona uma redução no teor de extrativos totais em todas as regiões radiais da madeira, quando o tempo de exposição é aumentado;
- A exposição da madeira em ambiente de vapor saturado causa um aumento na permeabilidade e na taxa de secagem na madeira de *E. pellita*. de todas as regiões radiais;
- A exposição da madeira em ambiente de vapor saturado por um período de até 24 horas proporciona um aumento significativo na permeabilidade à gás do cerne da madeira, mas ainda inferior a permeabilidade do alburno;
- A exposição da madeira em ambiente de vapor saturado por um período de até 24 horas proporciona um aumento na taxa de secagem da madeira de *E. pellita*., principalmente durante o processo de transferência de água por difusão.

Considerando os efeitos da impregnação de nanopartículas de Ag por imersão nas características tecnológicas da madeira *E. pellita*, concluir que:

- A impregnação de nanopartículas de prata por imersão não altera a permeabilidade a gás da madeira, considerando o método de imersão;
  - A impregnação de nanopartículas acelerou a perda de massa de água na madeira de *E. pellita*, mesmo em temperaturas ambientes.
-

## 6.1 Conclusões Gerais

- A vaporização e a impregnação de nanopartículas de Ag interferem na ligações existentes na parede celular proporcionando a inativação dos sítios de sorção feitos pelos grupos hidroxílicos, melhorando a taxa de secagem;

- O teor de extrativos tem influencia direta na permeabilidade e na taxa de secagem da madeira;

- A impregnação de nanopartículas de prata por imersão na madeira se demonstrou não interferir na permeabilidade, mas ao mesmo tempo aumentou a taxa de secagem.

- A madeira impregnada com nanopartículas, apresenta-se como um estudo promissor, podendo ser explorado outros métodos de impregnação para outras finalidades do mercado madeireiro.

## 6.2 Recomendações finais

Além de estudos tecnológicos com a madeira de *E. pellita*, aconselha-se também um estudo mais amplo, envolvendo partes econômicas, estudos sobre o método ideal de impregnação de nanopartículas na madeira, tempo de permanência na madeira e qual a melhor aplicabilidade no setor florestal, na secagem, na produção de papel, nos painéis reconstituídos e ver a melhor aplicabilidade dessa tecnologia. A pressão utilizada no método de impregnação se faz mais que necessário pra uma melhor impregnação do material e aumento da permeabilidade.

## 7. Referências bibliográficas

AGÊNCIA BRASILEIRA DO DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL. Estudo Prospectivo Nanotecnologia. Série Cadernos da indústria ABDI. Brasília, 2010.

ALEXIOU, P. M., Wilkins, A. P., Hartley, J. Effects of pre-steaming on drying rate wood anatomy and shrinkage of regrowth *Eucalyptus pilularis* Sm. **Wood Sci Technol.** 24, 103-110, 1990a.

ANDRADE, M. C. N. MINHONI, M. T. A., SANGIGOLO, C. A., ZIED, D. C. Comparative study of the nutritional constitution of wood and bark of species and clones of *Eucalyptus* aiming the cultivation of Shiitake in logs. **Rev. Arvore** vol.35 no.2 Viçosa Mar./Apr. 2011

ANDRADE, M. N. O Eucalipto, 1961.

AYRES, M.; AYRES Jr, M.; AYRES, D. L.; SANTOS, A. A. A. BioEstat 5.0 Aplicações Estatísticas nas Áreas das Ciências Biológicas e Médicas. Sociedade Civil Mamirauá, Tefé,. 380p. 2007.

BARAÚNA, E. E. P. Permeabilidade das madeiras de Amapá (*Brosimum parinarioides* Ducke) e Faveira (*Parkia gigantocarpa* Ducke). Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2010.

BRAZ, R. L. et al. Curva Característica de Secagem da Madeira de *Tectona grandis* e *Acacia mangium* ao Ar Livre. **Floram Floresta e Ambiente**, v. 22, n. 1, p. 117–123, 2015.

BRISOLARI, A., Estudo da molhabilidade em madeiras tropicais ou de reflorestamento por medidas de ângulo de contato e de permeabilidade, in Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo: São Carlos. 2008.

BRITO, J. O., LEÃO, M. M., SILVA, F. G., ALMEIRDA, G.. Chemical composition changes in *Eucalyptus* and *Pinus* woods submitted to heat treatment. **Bioresource Technology**, v.99, n.18, p.8545-8548, 2008.

CAI, L. Using steam explosion to improve the durability of wet pocket wood. **Forest Products Journal**, 56(7/8), 75-78, 2006.

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

CARNIEL, B. de F. Avaliação de impactos Ambientais e Sociais do Uso da Nanotecnologia na Agricultura: Uma proposta Metodológica. Dissertação ( Programa de Pós-Graduação Biotec, Unifersidade Federal de São Carlos, UFSCar), 240 p., 2013.

CARVALHO, A.M.; GONÇALVES, M.P.M.; AMPARADO, K.F.; LATORRACA, J.V.F.; GARCIA, R.A. Correlações da altura e diâmetro com tensões de crescimento em

árvores de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla*. **Revista Árvore**. Viçosa, MG, v.34, n.2, p.323-331. 2010.

CASTRO, A. F. N. M. Efeito da idade e material genético de E. sp na madeira e carvão vegetal (Dissesteção) Universidade Federal de Viçosa UFV. p 98. 2011.

CHEN, P.Y.S.; ZHANG, G.; VAN SAMBEEK, J.W. Relationships among growth rate, vessel lumen area, and wood permeability for three central hardwood species. **Forest Prod J** 48(3): 87-90.1998.

COSTA, M.M.; COLODETTE, J.L.; GOMIDE, J.L.; FOELKEL, C.E.B.. Avaliação preliminar do potencial de quatro madeiras de eucalipto na produção de polpa solúvel branqueada pela seqüência OA(ZQ). **Rev. Árvore**, Viçosa-MG, 21: 385-392. 1997.

DASHTI, H., SALEHPUR, S. TAGHIYARI H. M., AKBARI FAR, F., HESHMATI, S. The Effect Of Nanoclay On The Mass Transfer Properties Of Plywood Digest **Journal of Nanomaterials and Biostructures** Vol. 7, No. 3, p. 853 - 860 April - June 2012.

DERMOE, D.; ZILLIG, W.; CARMELIET, J. Variation of measured cross-sectional cell dimensions and calculated water vapor permeability across a single growth ring of spruce wood. **Wood Science and Technology** 46: 827-840. 2012.

DIAS JÚNIOR, A. F. et al. Caracterização da Madeira de Quatro Espécies Florestais para Uso em Moveleira. **Revista Ciência da Madeira - RCM**, v. 4, n. 1, p. 93–107, 2013.

DOMBRO, D. B. *Eucalyptus pellita*: Amazonia Reforestation's red mahogany. Planet Grenn Reforestación S.A.,8p. 2010.

ELEOTÉRIO, J. R. et al. Efeito da espécie e da condição de secagem na formação de defeitos na madeira serrada de eucalipto. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 42, n. 101, p. 41–47, 2014.

ELEOTÉRIO, J. R. Modelagem e simulação do processo de secagem de madeiras serradas de espécies tropicais brasileiras. Doutorado (Universidade Federal de Santa Catarina), p. 1–249, 2009.

ELEOTÉRIO, J. R.; SILVA, C. M. K. da Ajuste dos parâmetros da isoterma de sorção de Hailwood e Horrobin para madeira **Ciência da Madeira (Braz. J. Wood Sci.)**, Pelotas/RS, v. 02, n. 02, Novembro de 2011

FASIABEN, M.C.R. Economic impact of Legal Forest Reserves on different types of agricultural land use. Tese ( Doutorado - Universidade Estadual de Campinas), Brasil. 2010.

FERREIRA, J.P.M. .Tensão superficial sua natureza e efeito. Boletim da Sociedade Portuguesa de Quimica. v.93.abril. .2004

FOELKEL, C.E.B.; BUSNARDO, C.A.; DIAS, C.; SCHMIDT, C.; SILVA, R.M.R. & VESZ, J.B.V.. Variabilidade radial da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Silvicultura** 28: 726-731. 1983

FREITAS, M.L.M.; SEBBENN, A.M. Variação genética para caracteres anatômicos e retração volumétrica e sua correlação com a densidade básica da madeira em uma população base de *Eucalyptus camaldulensis* Dehn. **Scientia Forestalis**. Piracicaba, SP, v. 38, n. 86, p. 159-170. 2010.

GANETT, M.; KALLINTERI, P. Nanomedicines and nanotoxicology: some 2006.

GARCIA A. R. , OLIVEIRA N. S., NASCIMENTO, A. M., SOUZA, N. D. Colorimetria de madeiras dos gêneros *eucalyptus* e *corymbia* e sua correlação com a densidade **CERNE**. v. 20 n. 4. p. 509-517. 2014

GHORBANI, M , AKHTARI, M , TAGHIYARI, H. R., KALANTARI, A. Effects of silver and zinc-oxide nanoparticles on gas and liquid permeability of heat-treated Paulownia wood. **Austrian Journal of Forest Science** 129. Jahrgang Heft 1, S. 106–123. 2012.

GHOSH, S. K., PAL, T. Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. **Chem. Res.**, 1007(11), 4797-4862, 2007.

GUINA LUIS, R. C.. Processo de vaporização na homogeneização da cor da madeira de *Eucalyptus saligna* Smith e seu efeito nas propriedades tecnológicas -.Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. 2014.

IBGE - (Brazilian Institute of Geography and Statistics). Database. Available at: [www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br). 2012.

IMAMURA, Y. et al. Dimensional stability and biological resistance of particleboard from acetylated abbizia wood particles. **Wood Research**, n. 76, p. 49-58, 1989.

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Madeira: uso sustentável na construção civil. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas/ SVMA: SindusCon-SP. 59 p.2003.

IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo . Madeira: uso sustentável na construção civil. São Paulo, 2003.

JANKOWSK, I.P.; SANTOS, G.R.V.; ANDRADE, A. Secagem da madeira serrada de eucalipto. Separata de Jornadas Forestales de Entre Rios, 15, Concórdia, p.C2-1-C2- 14. 2000.

JANKOWSKY, I.P.; GALVÃO, A.P.M. Secagem Racional da Madeira. Nobel, 1985.

JO, Y.K., KIM BH, JUNG G. Antifungal Activity of Silver Ions and Nanoparticles on Phytopathogenic Fungi. **Plant Dis**, 93 p., 2009

KLOCK, U., G.I.B. MUNIZ, J.A. HERNANDEZ, A.S. ANDRADE, Química da Madeira, Apostila. Universidade Federal do Paraná [ Química da madeira, UFPR], Curitiba, 2005, pp. 67–70.

KOLLMANN, F.F.P. e COTE JR., W.A. Principles of Wood Science and Technology. Berlin, **Springer Verlag**, v.1, 529p. 1968

KOZLIK, C.J E MISSOULA, MT. Problems of drying western hemlock heartwood to a uniform moisture content. Proc. **Western Dry Kiln Assoc.** May 21-22. 1970.

LEPAGE, E. S. Preservativos e sistemas preservativos. Manual de Preservação de Madeiras. São Paulo: IPT, p. 279-342, 1986,

LORENZI, H.; SOUZA, H. M. de; TORRES, M. A. V.; BACHER, L. B. Árvores exóticas no Brasil: madeireiras, ornamentais e aromáticas. São Paulo: Nova Odessa, Instituto Plantarum, , p. 263-291. 2003.

MELO, L. E. L., SILVA, C. J., URBINATI, C. V. Variação anatômica no lenho *Astronium lecontei* Ducke. **Floresta Ambient.** vol.20 no.1, 2013

MIRANDA, I., GOMINHO, J., LOURENÇO, A., PEREIRA, H. Heartwood, extractives and pulp yield of three *Eucalyptus globulus* clones grown in two sites. APITA Peer reviewed. Lisboa, Portugal. 2007.

MUNIZ, G. I. B. Fatores que limitam a utilização da madeira de *Eucalyptus*. In: SEMINARIO SOLIDOS DE EUCALIPTO, Lavras, 2002. Avanços Científicos e Tecnológicos. Lavras: UFLA, p. 30-63, 2002.

MONTAZER, M., ALIMOHAMMADIB, F, SHAMEIA, A, RAHIMIC, M. K. Durable antibacterial and cross-linking cotton with colloidal silver nanoparticles and butane tetracarboxylic acid without yellowing. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.89, p.196– 202, 2012

NÉRI, A. C., GONÇALVES, R., HERNANDEZ. R. E. Forças de corte ortogonal 90-90 em três espécies de madeira de eucalipto do estado de são paulo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.4, n.2, p.275-280, 2000

OLIVEIRA, A. C. CARNEIRO, A.C.O. VITAL, B R. ALMADA, W. Quality parameters of *Eucalyptud pellita* F Muell Wood and charcoal. Sci For Piracicaba v38, n 87, p431. 2010.

OZIN, G. A., ARSENAULT, A. C. Nanochemistry: A Chemical Approach to nanomaterials. **RSC**, Cambridge, UK, 2005.

PAES, J. B., NETO, P. N. M., LIMA, C. R., FREITAS, M. F. Efeitos de extrativos e cinzas na resistência natural de quatro madeiras a cupins xilófagos. **CERNE** vol.19 no.3 Lavras July/Sept. 2013



PAES, J.P. Resistência Natural da Madeira de *Corymbia maculata* (hook.) k.d.hill & l.a.s. johnson a Fungos e Cupins Xilófagos, em Condições de Laboratório, **R. Árvore**, Viçosa-MG, v.26, n.6, p.761-767, 2002

PAES, J.P., MORAIS, V.M., LIMA, C.R. Resistência Natural De Nove Madeiras Do Semi-Árido Brasileiro A Fungos Xilófagos Em Condições De Laboratório. **R. Árvore**, Viçosa-MG, v.28, n.2, p.275-282, 2004

PEREIRA, J.C.D.; STURION, J.A.; HIGA, A.R.; HIGA, R.C.V.; SHIMIZU, J.Y. Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil. Colombo: Embrapa Florestas, 2000. 113p. (Embrapa Florestas. Documentos, 38).  
physiological principles. **Occup Med** 56, 307-311, 2006.

PINTO, R. J. B. Nanocopósitos de celulose e metais (Au e Ag). Dissertação (Materiais Derivados de Produtos Renováveis, Departamento de Química da Universidade de Aveiro) 95p. 2008.

PINTO, R. J. B. Compósitos de polímeros naturais e nanopartículas metálicas. Tese (Materiais Derivados de Produtos Renováveis, Departamento de Química da Universidade de Aveiro) 209p. 2012.

PONCE, R. H. Madeira serrada de eucalipto: desafios e perspectivas. Seminário internacional de utilização da madeira de eucalipto para serraria, p. 50-58, 1995

PONCE, R.H.; WATAI, L.T. Manual de Secagem da Madeira. Ministerio da Industria e do Comercio – Secretaria de Tecnologia Industrial. Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de Sao Paulo. 75p. Brasilia, 1985.

QUIQUIET, E. M. D. SHIMIZU, J. V. Avaliação de espécie e procedências de *Eucalyptus* sp. para o noroeste do estado do Paraná . **Acta Scientiarum Maringá**, v. 23, n. 5, p. 1173-1177, 2001

RASSAM G, GHOFrani M, TAGHIYARI HR, JAMNANI B, KHAJEH MA Mechanical performance and dimensional stability of nano-silver impregnated densified spruce wood. **European Journal of Wood and Wood Products** 70: 595-600. (2012)

REZENDE, R. N. FLUXO DE AR E ÁGUA NAS MADEIRAS DE *Eucalyptus grandis* E DE *Eucalyptus dunnii*. Doutorado (Universidade Federal de Lavras), p. 99, 2014.

RIBEIRO, A. O., MENDES, L. M., MORI, F. A., ZIECH, R. Q. S., 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

RIBEIRO, M.C., Metzger, J.P, Martensen, A.C., Ponzoni, F.J. & Hirota, M.M. The Brazilian Atlantic Forest: how much is left, and how is the remaining forests distributed? Implications for conservation. **Biological Conservation**, 142(6): 1141–1153. DOI: 10.1016/j.biocon.2009

ROCHA, C. D. Efeito da vaporização na madeira de *Eucalyptus grandis* sobre as suas propriedades químicas e resistência natural a fungos e cupins. 2011. ix, 121 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônomicas de Botucatu, 2011

ROWELL, W.C. (Ed.) Handbook of wood chemistry and wood composites. Boca Raton, CRC Press, 487 p 2005.

ROZAS MELLADO, E. C. E. Contribuição ao desenvolvimento tecnológico para utilização de madeira serrada de *Eucalyptus grandis* (Hill Ex Maiden) na geração de produtos com maior valor agregado. Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, , 113p. Dissertação de Mestrado 1993.

SANTANA, W. M. S. Crescimento, produção e propriedades da madeira de um clone *E. grandis* e *E. urophylla* com enfoque energético (Dissertação) Universidade Federal de Lavras. UFLA. P 104. 2009.

SANTINI, E.J.; HASELEIN, C.R. EFEITO DA TEMPERATURA E VELOCIDADE DO AR SOBRE A TAXA DE SECAGEM DA MADEIRA DE *Pinus elliottii* Engelm. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 12, n. 2, p. 99-106 99

SANTOS, F.W.; MORAES, M.L.T.; FLORSHEIM, S.M.B.; LIMA, I.L.; SILVA, J.M.;

SERNEK, M. Comparative analysis of inactivated wood surfaces. 2002. 193f. Tese (Doutorado Universidade Estadual da Filadélfia), 2012.

SEVERO, E. Efeito da temperatura e da velocidade do ar na secagem de madeira serrada de *Pinus elliotti*. Dissertação (Universidade Federal do Paraná), p. 123, 1989.

SEVERO, E. Estudo sobre o efeito da vaporização nas propriedades e comportamento de secagem da madeira de *Eucalyptus dunnii* Maid. [s.l.] Tese (Universidade Federal do Paraná UFPR, 1998.

SEVERO, E.T.D.; TOMASELLI, I. Efeito pré-vaporização em algumas propriedades físicas da madeira de *Eucalyptus dunnii*. **CERNE**, V.7, N.2, P.035-042, 2001

SHIMIZU, J Y., CARVALHO, P. E. R. Primeira aproximação na indicação de eucaliptos para a produção de madeira na região de Quaraí, RS. Embrapa Florestas. 2000.

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

SILVA, C.A.. Variação dimensional dos elementos xilêmáticos em duas espécies madeireiras da Amazônia. *Acta Amazonica* 22: 261-274. 1992.

SILVA, M. G. Produtividade, idade e qualidade da madeira E. destinada a produção de polpa celulósica branqueada (Dissertação) Escola Superior de Agronomia Luis de Queiros –ESALQ p95. 2011.

SILVA, M. R. Determinação da permeabilidade em madeiras de florestas plantadas. Dissertação (Área de Concentração: Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos/ Instituto de Física de São Carlos/ Instituto de Química de São Carlos, São Carlos – SP, 2007.

SIMPSON, W.T. Drying Wood: A Review. Forest Products Laboratory. USDA Forest Service. Madison, WI 53705 . 34p. 1984

TAGHIYARI HR, MOBINI K, SARVARI SAMADI Y, DOOSTI Z, KARIMI F. Effects of Nano-Wollastonite on Thermal Conductivity Coefficient of Medium-Density Fiberboard. **J Nanomater Mol Nanotechnol** 2:1. 2013

TAGHIYARI, H. R., Effects Of Heat-Treatment On Permeability Of Untreated And Nanosilver-Impregnated Native Hardwoods. Maderas. **Ciencia y tecnología** 15(2): 183-194, 2013

TAGHIYARI, H. R., MALEK, B. M. Effect of heat treatment on longitudinal gas and liquid permeability of circular and square-shaped native hardwood specimens **Springer-Verlag** Berlin Heidelberg 2014

TAGHIYARI, H.R. Effects of heat-treatment on permeability of untreated and nanosilver-impregnated native hardwoods. **Maderas Ciencia Y Tecnologia** v.15, n. 2,p. 183-194, 2013.

TAGHIYARI, H.R. Fire-retarding properties of nano-silver in solid woods. **Wood Sci Technol** 46:939–952, 2014

TAGHIYARI, H.R. Study on the effect of nano-silver impregnation on mechanical properties of heat treated *Populus nigra*. **Wood Sci Technol** 45:399–404, 2012.

TAGHIYARI, H.R., ENAYATI, A., GHOLAMIYAN, H. Effects of nano-silver impregnation on brittleness, physical and mechanical properties of heat-treated hardwoods. **Wood Sci Technol** 47(3):467–480, 2012b.

TAGHIYARI, H.R., LAYEGHI, M, , LIYAFOOEE, F.A. Effects of dry ice on gas permeability of nano-silver impregnated *Populus nigra* and *Fagus orientalis*. **IET Nanobiotechnol** 6(2):40–44, 2012a.

TOMA,H. A *O Mundo Nanométrico* (Ed. Oficina Textos, São Paulo) 2009.

TOMAZELLO FILHO, M. Estrutura anatômica da madeira de oito espécies de eucalipto cultivadas no Brasil IPEF n.29, p.25-36, abr.1985

TOMAZELLO FILHO, M. Variação radial da densidade básica em estrutura anatômica da madeira do *Eucalyptus globulus*, *E. pellita* E *E.acmenioides* IPEF, n.36, p.35-42, ago.1987.

TRUGILHO, P. F. et al. Qualidade da madeira de clones de espécies e híbridos naturais de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 73, p. 55-62, 2007.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **CERNE**, Lavras, v. 2, n. 94, 1996.

VALLE M. L. A., SILVA, J. C. DELLA LUCIA, R. M. EVANGELISTA, W. V. Retenção e penetração de cca em madeira de primeira e segunda rotação de *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 23, n. 2, p. 481-490, abr.-jun., 2013

VICK, C. B.; ROWELL, R. M., Adhesive bonding of acetylated wood. **Wood research** - bulletin of the wood research Institute, Kyoto: Kyoto University, . p. 131-141. 1990

YILGOR, N.; UNSAL, O.; KARTAL, S.N. Physical, mechanical, and. chemical properties of beech wood. **Forest Product Journal**, Madison, v. 51, n. 11/12, p. 89-93, 2001.

## Anexo I

### 1.1 Área de vaso

Anexo 1.1.1 Análise de Variância para a variável Área de Vaso do fator posição radial da madeira sem tratamento.

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F
Posição Radial	2	0,001	0,001	0,560 NS
Erro	42	0,11	0,588	
<b>Total</b>	<b>44</b>	<b>3,179</b>		

\* = SIGNIFICATIVO AO NÍVEL DE 95% DE PROBABILIDADE; NS = Não significativo.

Anexo 1.1.2 Análise de Variância para a variável Área de Vaso dos fatores posição radial, vaporização e nanopartículas.

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F
Vapor	2	0,001	0,0001	1,503 NS
Nano	2	0,001	0,0000915	0,429 NS
Posição	2	0,001	0,0000934	0,443 NS
Vapor*nano	4	0,001	0,001	0,878 NS
Nano*posição	4	0,001	0,0000655	0,307 NS
Vapor*Nano*posição	4	0,001	0,0000727	0,362 NS
Erro	378	0,081	0,001	0,636 NS
<b>Total</b>	<b>44</b>	<b>3,179</b>		

\* = SIGNIFICATIVO AO NÍVEL DE 95% DE PROBABILIDADE; NS = Não significativo

### 1.2 Diâmetro de vaso

Anexo 1.2.1 Análise de Variância para a variável Diâmetro de Vaso dos fatores posição radial, sem tratamento.

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F
POSIÇÃO	2	1627,060	813,530	1,052 NS
ERRO	222	171597,903	772,964	
<b>TOTAL</b>	<b>224</b>	<b>3771523,9</b>		

\* = SIGNIFICATIVO AO NÍVEL DE 95% DE PROBABILIDADE; NS = Não significativo

Anexo 1.2.2 Análise de Variância para a variável Diâmetro de Vaso dos fatores posição radial, com tratamento a vapor.

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F
VAPOR	2	545,318	272,569	0,369 NS
POSIÇÃO	2	3248,192	1624,096	2,196 NS
VAPOR*POSIÇÃO	4	5090,953	1272,738	1,721 NS
ERRO	666	492582,529	739,613	
<b>TOTAL</b>	<b>674</b>			

\* = SIGNIFICATIVO AO NÍVEL DE 95% DE PROBABILIDADE; NS = Não significativo

Anexo 1.2.3 Análise de Variância para a variável Diâmetro de Vaso dos fatores posição radial, com tratamento com nanopartícula

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F
Nano	2	545,318	272,569	0,369 NS
POSIÇÃO	2	3248,192	1624,096	2,196 NS
Nano*POSIÇÃO	4	5090,953	1272,738	1,721 NS
ERRO	666	492582,529	739,613	
<b>TOTAL</b>	<b>674</b>			

\* = SIGNIFICATIVO AO NÍVEL DE 95% DE PROBABILIDADE; NS = Não significativo

### 1.3 Teor de extrativos

Anexo 1.3.1 Análise de Variância para a variável Teor de extrativos do fator posição radial da madeira sem tratamento.

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F
Tratamentos	2	33.453	16.726	10.546 *
Erro	9	14.274	1.586	
<b>Total</b>	<b>11</b>			

\* = SIGNIFICATIVO AO NÍVEL DE 95% DE PROBABILIDADE; NS = Não significativo

Anexo 1.3.2 Análise de Variância para a variável Teor de extrativos do fator vaporização da madeira na posição radial interna

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F
Tratamentos	2	25.752	12.876	21.6805 *
Erro	9	5.345	0.594	
<b>Total</b>	<b>11</b>			

\* = SIGNIFICATIVO AO NÍVEL DE 95% DE PROBABILIDADE; NS = Não significativo

Anexo 1.3.3 Análise de Variância para a variável Teor de extrativos do fator vaporização da madeira na posição radial intermediária.

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F	
Tratamentos	2	28.982	14.491	5.7032	*
Erro	9	22.868	2.541		
<b>Total</b>	<b>11</b>				

\* = SIGNIFICATIVO AO NÍVEL DE 95% DE PROBABILIDADE; NS = Não significativo

Anexo 1.3.4 Análise de Variância para a variável Teor de extrativos do fator vaporização da madeira na posição radial externa.

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F	
Tratamentos	2	6.407	3.203	1.375	ns
Erro	9	20.991	2.332		
<b>Total</b>	<b>11</b>				

\* = SIGNIFICATIVO AO NÍVEL DE 95% DE PROBABILIDADE; NS = Não significativo

## 1.4 Densidade básica

Anexo 1.4.1 Análise de Variância para a variável Densidade básica do fator posição radial da madeira sem tratamento.

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F	
Posição	2	0,02	0,01	0,879	NS
Erro	15	0,015	0,01		
<b>Total</b>	<b>17</b>	<b>12,341</b>			

\* = SIGNIFICATIVO AO NÍVEL DE 95% DE PROBABILIDADE; NS = Não significativo

Anexo 1.4.2 Análise de Variância para a variável Densidade aparente do fator posição radial da madeira sem tratamento.

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F	
Posição	2	0,02	0,01	0,916	NS
Erro	15	0,017	0,01		
<b>Total</b>	<b>17</b>	<b>15,509</b>			

\* = SIGNIFICATIVO AO NÍVEL DE 95% DE PROBABILIDADE; NS = Não significativo

Anexo 1.4.3 Análise de Variância para a variável Densidade básica do fator posição radial da madeira com tratamento a vapor.

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	de Quadrado Médio	F
Vapor	2	0,14	0,07	0,916 NS
Erro	51	0,185	0,04	
<b>Total</b>	<b>53</b>	<b>35,188</b>		

\* = SIGNIFICATIVO AO NÍVEL DE 95% DE PROBABILIDADE; NS = Não significativo

Anexo 1.4.4 Análise de Variância para a variável Densidade básica do fator posição radial da madeira com tratamento de nanopartícula.

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	de Quadrado Médio	F
Vapor	2	0,04	0,02	1,156 NS
Erro	51	0,093	0,02	
<b>Total</b>	<b>53</b>	<b>35,974</b>		

\* = SIGNIFICATIVO AO NÍVEL DE 95% DE PROBABILIDADE; NS = Não significativo

## 1.5 Permeabilidade

Anexo 1.5.1 Diferença entre os postos médios obtidos no teste Dunn, para a permeabilidade a gás de *E. pellita.*, na posição radial próxima a medula.

Posição	Comparações (método de Dunn)	Dif. Postos	z calculado	z crítico	p
Interna (CIN)	Postos médios 1 e 2	2.1409	0.3233	2.807	ns
	Postos médios 1 e 3	8.9909	1.3578	2.807	ns
	Postos médios 1 e 4	15.5455	2.4057	2.807	ns
	Postos médios 1 e 5	19.0409	2.8756	2.807	< 0.05
	Postos médios 2 e 3	6.85	1.0107	2.807	ns
	Postos médios 2 e 4	13.4045	2.0244	2.807	ns
	Postos médios 2 e 5	16.9	2.4936	2.807	ns
	Postos médios 3 e 4	6.5545	0.9899	2.807	ns
	Postos médios 3 e 5	10.05	1.4829	2.807	ns
	Postos médios 4 e 5	3.4955	0.5279	2.807	ns

ns - não há diferença significativa entre os grupos



Anexo 1.5.2 Diferença entre os postos médios obtidos no teste Dunn, para a permeabilidade a gás de *E. pellita*., na posição intermediária.

Posição	Comparações (método de Dunn)	Dif. Postos	z calculado	z crítico	p
Intermediária (CIT)	Postos médios 1 e 2	12.4583	1.8372	2.807	ns
	Postos médios 1 e 3	4.6667	0.6437	2.807	ns
	Postos médios 1 e 4	15.3333	2.4061	2.807	ns
	Postos médios 1 e 5	19.5	3.106	2.807	< 0.05
	Postos médios 2 e 3	7.7917	1.149	2.807	ns
	Postos médios 2 e 4	2.875	0.4928	2.807	ns
	Postos médios 2 e 5	7.0417	1.2286	2.807	ns
	Postos médios 3 e 4	10.6667	1.6738	2.807	ns
	Postos médios 3 e 5	14.8333	2.3626	2.807	ns
	Postos médios 4 e 5	4.1667	0.795	2.807	ns

ns - não há diferença significativa entre os grupos

Anexo 1.5.3 Diferença entre os postos médios obtidos no teste Dunn, para a permeabilidade a gás de *E. pellita*, na posição radial externa.

Posição	Comparações (método de Dunn)	Dif. Postos	z calculado	z crítico	p
Externa (TCA)	Postos médios 1 e 2	12.1389	1.6466	2.807	ns
	Postos médios 1 e 3	6.2955	0.8789	2.807	ns
	Postos médios 1 e 4	7.9167	1.0739	2.807	ns
	Postos médios 1 e 5	17.75	2.4077	2.807	ns
	Postos médios 2 e 3	5.8434	1.0597	2.807	ns
	Postos médios 2 e 4	20.0556	3.4679	2.807	< 0.05
	Postos médios 2 e 5	29.8889	5.1683	2.807	< 0.05
	Postos médios 3 e 4	14.2121	2.5775	2.807	ns
	Postos médios 3 e 5	24.0455	4.3608	2.807	< 0.05
	Postos médios 4 e 5	9.8333	1.7004	2.807	ns

ns - não há diferença significativa entre os grupos

## 1.6 Taxa de secagem

Anexo 1.6.1 Análise de Variância para a variável Taxa de secagem total do fator posição radial da madeira sem tratamento.

Fonte de variação	Grau de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F	
Posição	2	,001	,000	,075	ns
Erro	15	,068	,005		
Total	17	,068			

\* = SIGNIFICATIVO AO NÍVEL DE 95% DE PROBABILIDADE; NS = Não significativo



Anexo 1.6.6 Análise do Teste Tukey a 95% de probabilidade com os tratamentos com vapor e nanopartículas na posição radial externa

	Verde a 15%		Verde a 30%		30 a 15%	
Testemunha	0,3718	b	0,871584	a	0,285658	b
V12	0,403985	b 8,656536	0,68026	ab -21,9513	0,396946	a 38,95847
V24	0,545377	a 46,68558	0,817877	a -6,162	0,392886	a 37,53719
Nano imersão	0,353279	b -4,98144	0,549125	b -36,9969	0,284975	b -0,2391
Nano vácuo	0,532221	a 43,14712	0,849005	a -2,59057	0,318236	ab 11,40455

LETRAS DIFERENTES = SIGNIFICATIVO AO NÍVEL DE 95% DE PROBABILIDADE; LETRAS IGUAS = Não significativo