



**NAIARA CONCEIÇÃO MARQUES DE SOUZA**

**ESTUDO DO ÂNGULO MICROFIBRILAR DA MADEIRA DE  
*Eucalyptus grandis*, ÚMIDA E SECA, POR MICROSCOPIA DE  
LUZ POLARIZADA E ESTIMADA POR DIFRAÇÃO DE  
RAIOS X**

**LAVRAS – MG**

**2017**

**NAIARA CONCEIÇÃO MARQUES DE SOUZA**

**ESTUDO DO ÂNGULO MICROFIBRILAR DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis*,  
ÚMIDA E SECA, POR MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA E ESTIMADA POR  
DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Dr. José Tarcísio Lima  
Orientador  
Dr. José Reinaldo Moreira da Silva  
Coorientador

**LAVRAS – MG**

**2017**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Souza, Naiara Conceição Marques de.

Estudo do ângulo microfibrilar da madeira de *Eucalyptus grandis*, úmida e seca, por microscopia de luz polarizada e estimada por difração de raios X / Naiara Conceição Marques de Souza. - 2017.

38 p. : il.

Orientador(a): José Tarcísio Lima.

Coorientador(a): José Reinaldo Moreira da Silva.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. ângulo de microfibrilas. 2. difração de raios X. 3. secagem da madeira. I. Lima, José Tarcísio. II. Silva, José Reinaldo Moreira da. III. Título.

**NAIARA CONCEIÇÃO MARQUES DE SOUZA**

**ESTUDO DO ÂNGULO MICROFIBRILAR DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis*, ÚMIDA E SECA, POR MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA E ESTIMADA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 28 de março de 2017.

Dr. Giancarlo Espósito Brito USP

Dr. Jefferson Esquina Tsuchida UFLA

Prof. Dr. José Tarcísio Lima  
Orientador

Prof. Dr. José Reinaldo Moreira da Silva  
Coorientador

**LAVRAS – MG**

**2017**

A todas as mulheres que lutam diariamente por respeito,  
espaço, reconhecimento e igualdade,  
carinhosamente **dedico**.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pelo sopro de vida e por todas as bênçãos.

À minha família, base forte, que me possibilitou alcançar objetivos que eu nem ousava sonhar.

Ao meu namorado, Adam, pelo companheirismo, compreensão e amor.

Aos meus amigos, os recentes e os de sempre, pelo apoio, carinho e pelas alegrias compartilhadas.

À Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira pela oportunidade de complementar a minha formação acadêmica.

Ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo pelo apoio na realização das análises.

Aos professores envolvidos na minha formação, em especial ao meu orientador, pelos conhecimentos transmitidos.

A todas as pessoas envolvidas de forma direta e indireta na realização deste trabalho, muito obrigada!

## RESUMO

A secagem da madeira é indispensável para a maioria dos fins para os quais é destinada, contudo, a retirada de água da madeira pode acarretar em defeitos. Do ponto de vista da ultraestrutura da parede celular, pouco se sabe sobre a influência da secagem, inclusive no ângulo microfibrilar (AMF). Os objetivos deste trabalho foram utilizar a técnica de difração de raios X para estimar o ângulo microfibrilar e avaliar a variação do ângulo microfibrilar após a secagem da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. Os discos basais de duas árvores com 22 anos de idade foram utilizados para produzir as amostras utilizadas para medição do AMF pelos métodos de microscopia de luz polarizada e de difração de raios X e para a avaliação da influência da secagem no AMF. A partir dos resultados obtidos foi possível observar que: O AMF médio medido pela microscopia de luz polarizada foi igual a 7°. Foi possível estimar o AMF em função do valor T, obtido a partir da difração de raios X, utilizando o modelo cúbico  $AMF = -12,198T^3 + 113,67T^2 - 348,4T + 358,09$  ( $R^2 = 0,99$ ). O AMF médio estimado por essa equação foi igual a 7,35°. Os ângulos microfibrilares diminuíram após a secagem da madeira.

**Palavras-chave:** ângulo de microfibrilas, difração de raios X, secagem da madeira.

## ABSTRACT

Wood drying is indispensable for most of the purposes for which it is intended, however, the removal of water from the wood can lead to defects. From the point of view of the ultrastructure of the cell wall, the information are scarce about the influence of drying, even in the microfibril angle (MFA). The objectives of this work were to use the X-ray diffraction technique to estimate the microfibril angle and to evaluate the variation of the microfibril angle after wood drying of *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. The basal discs of two 22-year-old trees were used to produce the specimens used for both MFA measurement by polarized light microscopy and X ray diffraction method. These specimens also were used for evaluation of the influence of drying on the MFA. From the obtained results it was possible to observe that: the average MFA measured by polarized light microscopy was equal to 7°. It was possible to estimate the AMF as a function of the T value obtained from the X ray diffraction using the cubic model  $AMF = -12.198T^3 + 113.67T^2 - 348.4T + 358.09$  ( $R^2 = 0.99$ ). The average AMF estimated by this equation was 7.35°. The microfibril angles decreased after the wood drying.

**Keywords:** microfibril angle, X ray diffraction, wood drying.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Organização das microfibrilas nas camadas da parede celular e ângulo das microfibrilas. ....	16
Figura 2- Organização das microfibrilas nas camadas da parede celular e ângulo das microfibrilas. ....	17
Figura 3- Esquema de posicionamento de fibras para determinação do AMF utilizando a técnica de microscopia de luz polarizada.....	19
Figura 4 - Determinação do valor T a partir do perfil [002]. ....	20
Figura 5 - Defeitos de secagem da madeira.....	22
Figura 6 - Representação da amostragem. ....	24
Figura 7 - Corpos de prova antes e após a maceração. ....	25
Figura 8 - Difrátômetro de raios X.....	26
Figura 9 - Montagem dos corpos de prova para difração de raios X.....	26
Figura 10 - Perfil de difração de raios X coletado pelo equipamento.....	27
Figura 11 - Determinação da linha de base.....	27
Figura 12 - Subtração da linha de base.....	28
Figura 13 - Separação dos perfis.....	28
Figura 14 - Determinação dos pontos de inflexão e valor T.....	29
Figura 15 - Relação entre o AMF obtido por meio da microscopia de luz polarizada e o valor T para madeira de <i>Eucalyptus grandis</i> aos 22 anos de idade. ....	31
Figura 16 - Variação no sentido medula-casca do AMF da madeira de <i>Eucalyptus grandis</i> antes e após a secagem para a árvore 1. ....	33
Figura 17 - Variação no sentido medula-casca do AMF da madeira de <i>Eucalyptus grandis</i> antes e após a secagem para a árvore 2. ....	33

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Ângulo microfibrilar da madeira de *Eucalyptus grandis* aos 22 anos de idade, obtido por meio de microscopia de luz polarizada (valores mínimos, médios, máximos e coeficiente de variação).....30
- Tabela 2 – Ângulo microfibrilar da madeira de *Eucalyptus grandis* aos 22 anos de idade, obtido por meio de difração de raios X (valores mínimos, médios, máximos e coeficiente de variação).....32
- Tabela 3 – Ângulo microfibrilar da madeira verde de *Eucalyptus grandis*, obtido por meio de difração de raios X (valores mínimos, médios, máximos e coeficiente de variação).....32
- Tabela 4 – Ângulo microfibrilar da madeira seca de *Eucalyptus grandis*, obtido por meio de difração de raios X (valores mínimos, médios, máximos e coeficiente de variação).....32
- Tabela 5 – Análise da variância, a de 5% de significância, para o ângulo microfibrilar da madeira de *Eucalyptus grandis* aos 22 anos de idade antes e após a secagem.....34
- Tabela 6 – Teste de Tukey, a de 5% de significância, para o ângulo microfibrilar da madeira de *Eucalyptus grandis* aos 22 anos de idade antes e após a secagem. ....34

## LISTA DE SIGLAS

AMF	Ângulo de Microfibrilas
DRX	Difração de Raios X
D <sub>1,30</sub>	Diâmetro à Altura de 1,30 m
PSF	Ponto de Saturação das Fibras

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	13
2. OBJETIVOS .....	15
3. REFERENCIAL TEÓRICO .....	16
3.1. Ângulo das microfibrilas celulósicas da parede celular .....	16
3.2. Métodos de medição do AMF .....	18
3.2.1. Medição do AMF por microscopia de luz polarizada .....	18
3.2.2 Estimativa do AMF pela difração de raios X .....	19
3.3. Secagem da madeira .....	21
3.4. Ângulo microfibrilar × secagem da madeira .....	23
4. MATERIAL E MÉTODOS .....	23
4.1. Coleta do material e confecção dos corpos de prova .....	23
4.2. Medição do ângulo microfibrilar por meio de microscopia de luz polarizada .....	25
4.3. Estimativa do ângulo microfibrilar via difração de raios X .....	25
4.4. Determinação da umidade da madeira .....	29
4.5. Análise dos dados .....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
5.1. Ângulo microfibrilar por meio da microscopia de luz polarizada e difração de raios .....	30
6. CONCLUSÕES .....	35
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	36

## 1. INTRODUÇÃO

A madeira de *Eucalyptus* é uma das mais importantes fontes de obtenção de matéria-prima renovável para a fabricação de numerosos produtos em todo o mundo. No entanto, o uso da madeira serrada ainda é limitado devido, entre outros fatores, ao aparecimento de defeitos durante a secagem.

A secagem da madeira é de fundamental importância para a maioria dos fins para os quais é destinada. O processo consiste, em síntese, na redução da umidade da madeira até a umidade de equilíbrio desejada, alcançada no menor tempo e com menor incidência de defeitos, em condições econômicas satisfatórias.

O processo de secagem resulta em contrações na madeira e, quando conduzido de maneira inadequada, ocasiona defeitos. Entretanto, pouco se conhece do efeito da secagem na ultraestrutura da parede celular.

O ângulo das microfibrilas (AMF) é uma importante propriedade da parede celular, refere-se ao ângulo formado entre o eixo da fibra e a orientação das microfibrilas de celulose na camada  $S_2$  da parede secundária das células. O AMF está relacionado a outras propriedades da madeira, tais como o módulo de elasticidade, que, de acordo com Barnett e Bonham (2004), é maior em madeiras com menor AMF.

Existem diversos métodos para a medição do AMF, entre estes, a precipitação de iodo, a micro espectroscopia Raman, a microscopia de luz polarizada e a difração de raios X (DONALDSON, 2008).

A difração de raios X é uma técnica não destrutiva que permite medir o AMF a partir de um conjunto de células, reduzindo o tempo e os custos das análises, além da possibilidade de medir o ângulo microfibrilar tanto na madeira verde quanto na madeira seca. Embora apresente diversas vantagens e seja uma das técnicas mais utilizadas no mundo para a medição do AMF, não foram encontrados relatos sobre a utilização desta técnica no Brasil.

O efeito da secagem no AMF ainda não está elucidado. A partir das informações obtidas na literatura é possível verificar que têm sido encontrados diferentes resultados sobre tal relação para algumas espécies: Hill et al (2010) reportaram redução no AMF para a madeira de *Pinus* com a secagem abaixo do PSF. Para as madeiras de tração de *Betula pendula* Roth. e *Populus tremula*, Lepänen et al. (2011) observaram aumento de 2-3° no AMF após a secagem. Rayirath et al (2008) não observaram alterações significativas no AMF

para a madeira de *Picea mariana*. Contudo, apesar de sua importância, para as madeiras de *Eucalyptus*, não foram encontrados trabalhos que avaliassem como a secagem da madeira influencia o ângulo microfibrilar.

A saída da água abaixo do ponto de saturação das fibras (PSF) - no qual todas as paredes celulares estão saturadas de água - ocasiona alterações na ultraestrutura da parede das células, como, por exemplo, a diminuição da distância entre as microfibrilas de celulose, tal aproximação é responsável pelas contrações da madeira (SKAAR, 1972).

Com a aproximação das microfibrilas celulósicas após a secagem, espera-se que ocorra também diminuição do AMF. Todavia, não foram encontradas informações sobre essa relação para a madeira de *Eucalyptus* e, por isso, estudos que permitam compreendê-la se fazem importantes e necessários.

## **2. OBJETIVOS**

Os objetivos deste trabalho foram estimar o ângulo das microfibrilas da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden utilizando a técnica de difração de raios X e avaliar o efeito da secagem da madeira no ângulo microfibrilar.

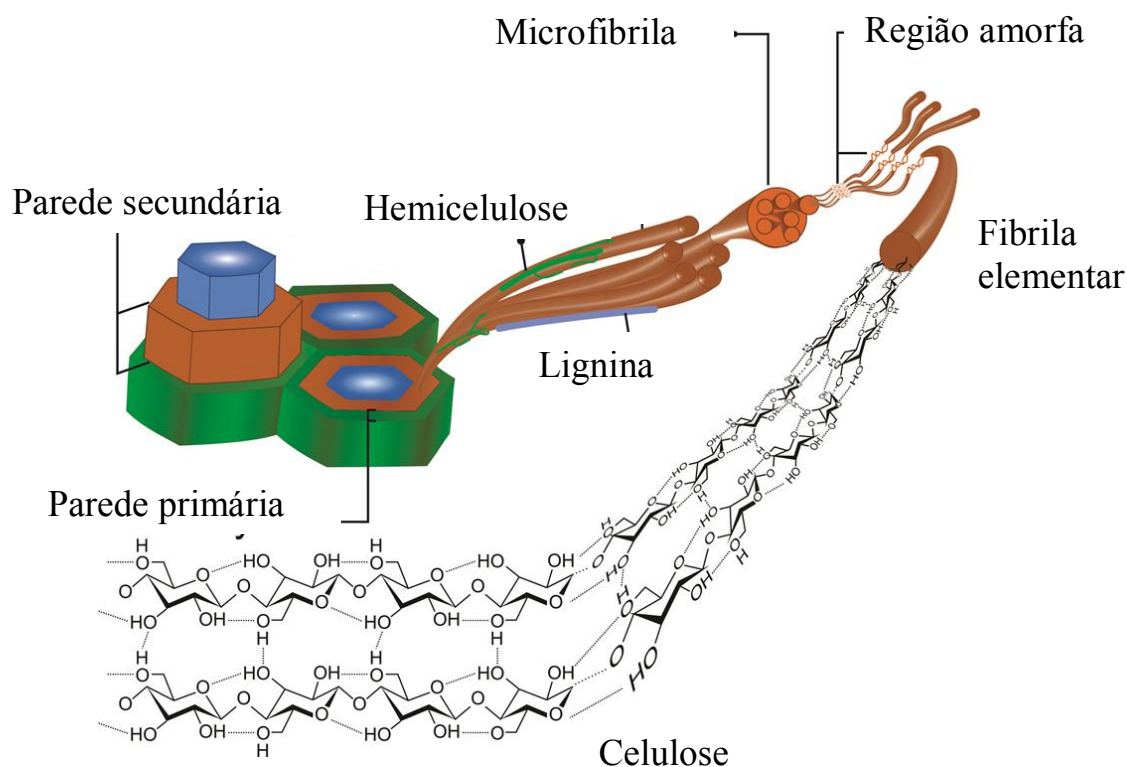
### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. Ângulo das microfibrilas celulósicas da parede celular

A celulose é o principal componente estrutural da parede celular dos vegetais. É um polissacarídeo linear, formado por moléculas de glicose, unidas por meio de ligações glicosídicas do tipo  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) e formam cadeias lineares que interagem umas com as outras por meio de ligações de hidrogênio. Esta estrutura é denominada fibrila elementar (HEYN, 1969).

Quatro fibrilas elementares são unidas por uma monocamada de hemicelulose e, posteriormente, circundadas por uma matriz de hemicelulose e lignina. O compósito natural resultante desta associação é denominado microfibrila celulósica (FENGEL e WEGENER, 1989), conforme pode ser visualizado na Figura 1.

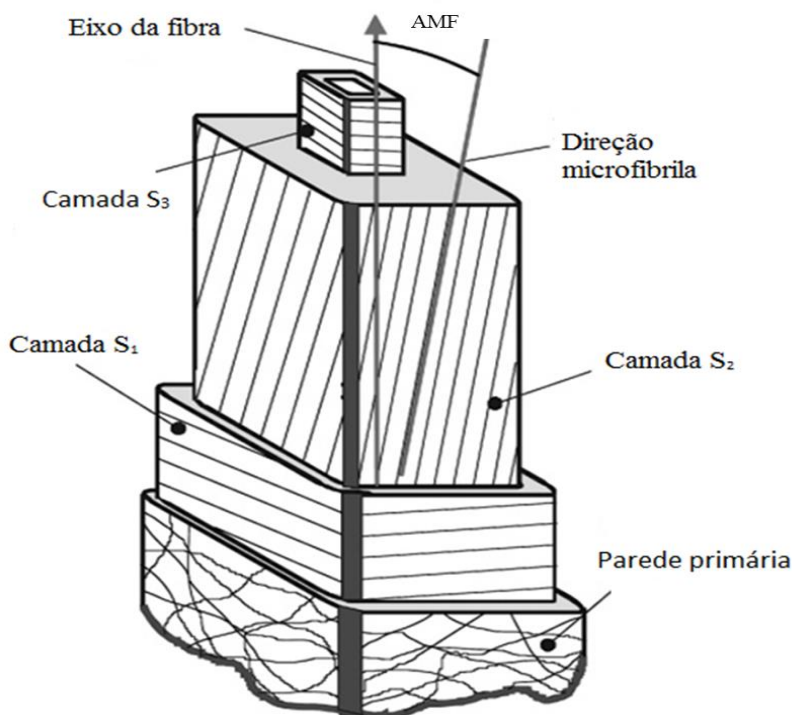
Figura 1 – Microfibrilas celulósicas



FONTE: Intec, 2016.

Na parede primária, as microfibrilas estão arranjadas de maneira dispersa, enquanto que na parede secundária encontram-se organizadas em camadas, seguindo um arranjo helicoidal (WARDROP e PRESTON, 1947) (Figura 2).

Figura 2 - Organização das microfibrilas nas camadas da parede celular e ângulo das microfibrilas.



Fonte: adaptado de CIRO et al. (2015).

Nas camadas  $S_1$  e  $S_3$ , as microfibrilas apresentam um arranjo transversal em relação ao eixo da fibra. Na camada intermediária,  $S_2$ , as microfibrilas estão orientadas axialmente (WARDROP e PRESTON, 1947). A camada  $S_2$  é mais espessa que as demais, por isso, apresenta maior contribuição nas propriedades físicas, químicas (CAVE, 1968) e mecânicas da madeira (CAVE e WALKER, 1994).

O ângulo microfibrilar (AMF) corresponde àquele formado entre a microfibrila de celulose e o eixo longitudinal da fibra (CAVE, 1968).

De acordo com Donaldson (2008), as variações no AMF desempenham papel funcional no crescimento da árvore e, entre outros fatores, é dependente da idade. Ainda segundo este autor, no eixo longitudinal o AMF é maior na base e diminui em direção ao topo.

No eixo radial Vainio et al. (2001) e Lima et al. (2004) observaram decréscimo no ângulo AMF no sentido medula-casca. Resultados semelhantes foram obtidos por Lima et al. (2014), analisando o AMF em relação à idade cambial em *Eucalyptus grandis*, os autores verificaram que há um decréscimo no AMF nos anéis formados mais recentemente em relação aos mais antigos.

A orientação das microfibrilas desempenha importante papel na determinação das propriedades da madeira. De acordo com Barnett e Bonham (2004), o AMF influencia, dentre outras propriedades, a estabilidade dimensional, a rigidez e a resistência mecânica da madeira.

### **3.2 Métodos de medição do AMF**

De acordo com Donaldson (2008), os métodos de medição do AMF dividem-se em dois tipos: os de medição das fibras ou traqueídes individuais, por meio da microscopia, e os que medem um conjunto de células utilizando as técnicas de espectroscopia no infravermelho próximo ou a difração de raios X.

Tanto a técnica de microscopia de luz polarizada quanto a de difração de raios X estão baseadas no princípio da cristalinidade da celulose.

#### **3.2.1 Medição do AMF por microscopia de luz polarizada**

A microscopia de luz polarizada baseia-se no princípio de transformação da luz não polarizada em polarizada utilizando um dispositivo ótico denominado de polarizador, que permite a passagem de componente específica da luz não polarizada (NEEDHAM, 1958).

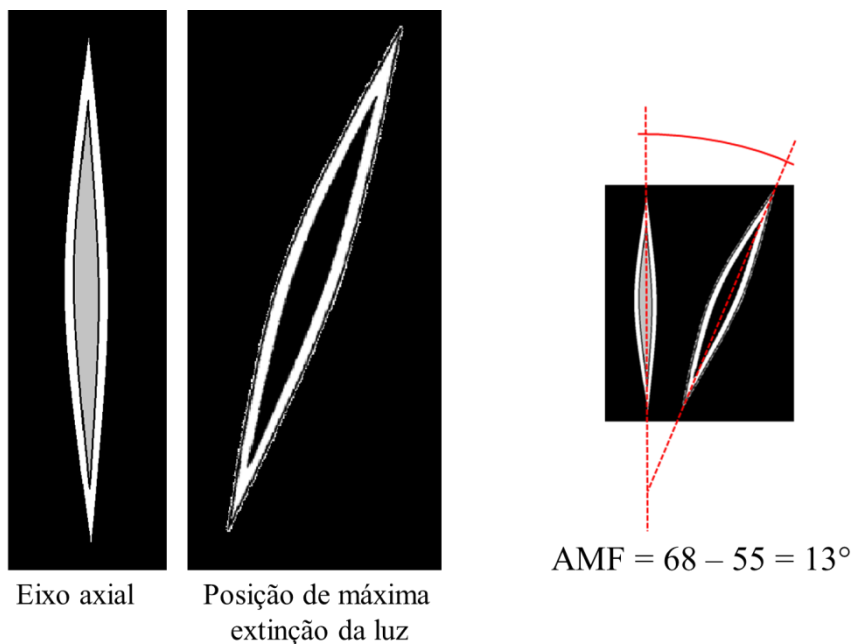
Os microscópios de luz polarizada são dotados de dois filtros: o polarizador, que é mantido fixo, e o analisador, que pode ser girado. Deste modo, a intensidade da luz que passa pela combinação dos filtros é variável (PRESTON, 1974).

A utilização da técnica de microscopia de luz polarizada para medir o AMF é possível porque, além de a celulose apresentar cristalinidade, quando seções finas de madeira são observadas entre dois filtros polarizadores cruzados, é possível perceber diferentes colorações da parede celular, devido à birrefringência da celulose. (DONALDSON, 2008).

De acordo com Preston (1934), é necessário que haja visualização de uma parede celular apenas, pois em paredes opostas as microfibrilas são orientadas em sentidos opostos e, deste modo, a posição de máxima extinção de luz não pode ser detectada.

A medição do AMF utilizando o microscópio de luz polarizada é feita com o alinhamento da célula na posição vertical, em seguida é feita a rotação da fibra até a posição de máxima extinção de luz, que é detectada pela cor escura que a parede celular passa a apresentar. A diferença entre a posição inicial e a posição de máxima extinção de luz corresponde ao AMF (Figura 3). Assim, obtém-se a média ponderada de toda a parede secundária (LENEY, 1981).

Figura 3 - Esquema de posicionamento de fibras para determinação do AMF utilizando a técnica de microscopia de luz polarizada.



Fonte: LIMA (2015).

A madeira, por ser um material biológico é bastante variável, sendo assim, a medição do AMF por meio da microscopia de luz polarizada requer a medição de um grande número de fibras, o que aumenta os custos da utilização desta técnica em relação àquelas que medem o AMF de várias fibras ao mesmo tempo, como por exemplo, a difração de raios X.

### 3.2.2 Estimativa do AMF pela difração de raios X

Os raios X compreendem a radiação eletromagnética com comprimento de onda menor do que o da radiação ultravioleta, e que se encontra na região entre 10 e 10<sup>-2</sup> nm. A

difração de raios X (DRX) acontece quando há interferência construtiva entre o feixe de raios X e os átomos presentes no material. Diz-se que ocorre interferência construtiva quando a equação de Bragg (Equação 1) é satisfeita.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (Equação 1)}$$

Em que:

$n$  = ordem de reflexão (número inteiro)

$\lambda$  = comprimento de onda

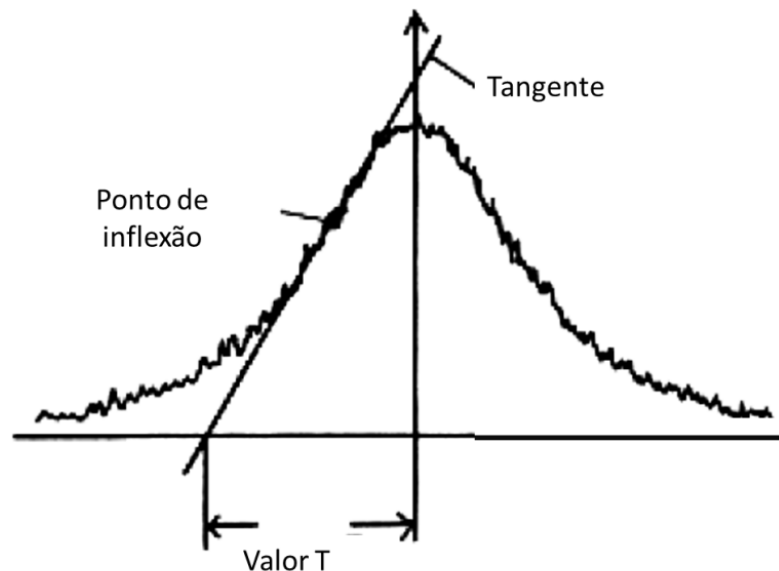
$d$  = distância entre dois planos atômicos

$\theta$  = é o ângulo de Bragg

A utilização da difração de raios X para medição do AMF foi estabelecida por Cave (1966), que utilizou a relação teórica entre o AMF e o perfil da difração [002]. Para o autor, esta relação ocorre devido à analogia entre a forma da organização das microfibras na parede celular e a forma da distribuição da intensidade do perfil de difração [002].

A partir dessa relação, Cave (1966) deduziu a equação  $AMF = 0,6 T$ , sendo  $T$  a metade da distância entre as interseções das tangentes nos pontos de inflexão da curva referente ao perfil [002] com a linha de base (Figura 4).

Figura 4 - Determinação do valor T a partir do perfil [002].



Fonte: Adaptado de Rayirath et al 2008.

A equação desenvolvida por Cave foi comprovada experimentalmente por Meylan (1966), por meio da comparação entre o valor T e o AMF, para a madeira de *Pinus radiata*, obtido pela técnica de precipitação de iodo.

A técnica de precipitação de iodo consiste, em síntese, na deposição e precipitação de cristais de iodo na parede das células. Tais cristais orientam-se na direção das microfibrilas celulósicas e sua visualização é feita com o auxílio de microscópio (DONALDSON, 2008).

Yamamoto et al (1993) ao utilizar a referida equação para estimar o AMF em madeiras de *Camaecypris obtusa*, *Cryptomeria japonica*, *Liriodendron tulipifera* e *Magnolia obovata*, em diferentes alturas, incluindo lenho normal e lenho de reação e comparar ao AMF obtido por meio da técnica de precipitação de iodo, verificaram que o método de Cave é impreciso em regiões onde o AMF é menor que 10° e maior que 25°.

A relação entre o valor T e o AMF, de acordo com o Yamamoto et al. (1993), é representada por uma curva do tipo S inversa e dada pela seguinte equação:  $AMF = 1,575 \times 10^{-3} T^3 - 1,431 \times 10^{-1} T^2 + 4,693 T - 36,19$ , independente da espécie e posição estudadas.

Dentre as vantagens da DRX, destaca-se a rapidez na coleta das informações e a possibilidade de medir o AMF em diversas fibras simultaneamente. Contudo, a interpretação dos padrões de difração configura a principal desvantagem da utilização desta técnica.

### **3.3. Secagem da madeira**

O processo de secagem da madeira consiste em retirar a água contida no material, utilizando energia. Em condições ideais, a umidade atual da madeira é reduzida até a umidade de equilíbrio desejada, de maneira economicamente viável e com a menor incidência de defeitos.

A secagem é de fundamental importância no processamento da madeira, pois, entre outras vantagens, promove a estabilidade dimensional do material, diminui os custos de transporte, aumenta a resistência mecânica e ao ataque de agentes biodegradadores. Contudo, o aparecimento de defeitos durante a secagem pode depreciar a qualidade final do produto.

A secagem da madeira de eucalipto é classificada como lenta, difícil e complexa, devido à sua baixa permeabilidade (SIMPSON, 1996). Essa característica pode ocasionar alta suscetibilidade ao colapso, empenamentos, rachaduras (Figura 5) bem como altas tensões de secagem (VERMAAS, 1995).

Figura 5 - Defeitos de secagem da madeira. Empenamento à esquerda e rachadura à direita.



Fonte: wunderwoods.wordpress.com

Muitos esforços têm sido feitos com o objetivo de diminuir o tempo e os custos da secagem e melhorar a qualidade final do produto por meio da atenuação dos defeitos, que estão ligados à saída de água da madeira, principalmente abaixo do ponto de saturação das fibras.

A relação água-madeira é complexa, apresentando variações de estado físico e no tipo de movimento (ENGELUND et al., 2013). De acordo com Kollmann e Côté (1968), a água na madeira pode ser encontrada sob três formas: água livre, água de adsorção e água de constituição.

A água livre ou de capilaridade, segundo Skaar (1972), ocupa as cavidades das células e espaços intercelulares, bem como vasos e canais resiníferos, está ligada à madeira por ligações capilares fracas. Sua retirada, se bem conduzida, ocasiona apenas redução de massa.

A água de constituição está intimamente associada à madeira, sua retirada só é possível quando ocorre a decomposição química do material. A água de adsorção encontra-se nos sítios higroscópicos das paredes celulares das fibras, é ligada à madeira mais fortemente que a água livre, por meio de ligações de hidrogênio (SKAAR, 1972), a retirada deste tipo de água da madeira ocorre quando a umidade do material está abaixo do PSF.

É durante a retirada da água de adsorção que a maioria dos defeitos de secagem ocorre, tendo em vista que as moléculas de água encontram-se ligadas aos sítios higroscópicos – grupos hidroxílicos livres da região amorfa da celulose – das paredes celulares por meio de ligações de hidrogênio (SKAAR, 1972).

### **3.4. Ângulo microfibrilar × secagem da madeira**

Do ponto de vista da ultraestrutura da parede celular, pouco se conhece sobre as alterações ocorridas em função da redução da umidade. Rayirath et al (2008) não observaram alterações significativas no AMF após a secagem da madeira de *Picea mariana*.

Hill et al (2010), estudando o efeito da secagem e reidratação nas dimensões e conformação das microfibrilas de celulose para a madeira de *Pinus*, observaram decréscimo tanto na distância entre microfibrilas quanto no AMF com a secagem abaixo do PSF. Os autores verificaram, ainda, que tais mudanças foram parcialmente reversíveis quando a madeira foi reidratada. Estas mudanças foram atribuídas à formação de ligações de hidrogênio intra-cadeias nas superfícies das microfibrilas desidratadas.

Para as madeiras de tração de *Betula pendula* e *Populus tremula*, Lepänen et al. (2011) observaram aumento de 2-3° no AMF após a secagem, enquanto que para o lenho normal não foram observadas mudanças no AMF com a secagem. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que o lenho de tração possui menos lignina que o lenho normal, tornando a matriz menos rígida, o que permite maior flexibilidade às microfibrilas celulósicas.

Lube et al. (2015) relataram aumento no AMF após a secagem da madeira de *Tsuga heterophylla* (Raf.) Sarg. Tal resultado pode sugerir que ocorre um rearranjo das microfibrilas devido à desidratação.

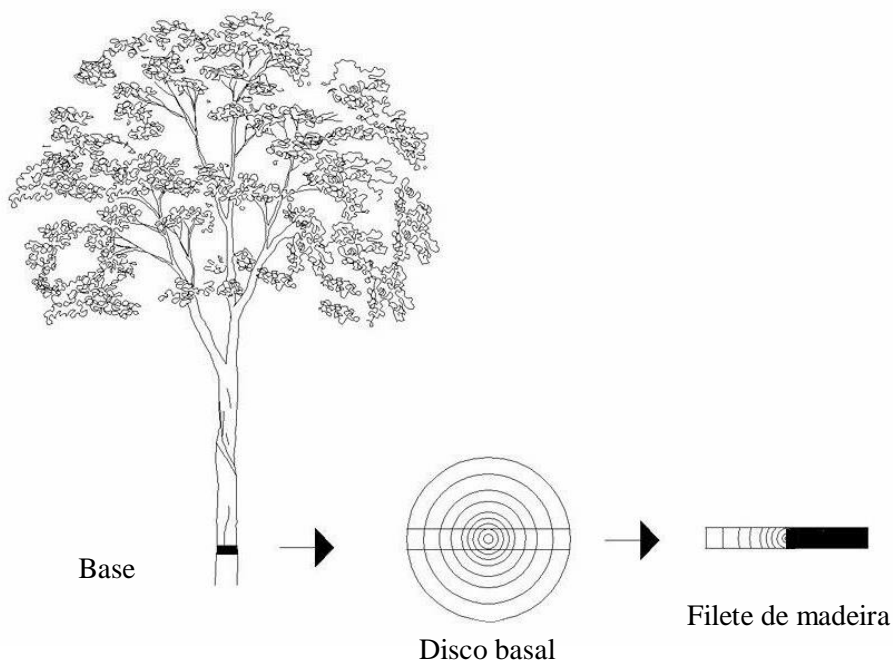
## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1. Coleta do material e confecção dos corpos de prova**

Os discos basais de duas árvores de *Eucalyptus grandis* com aproximadamente 22 anos de idade, provenientes de plantio experimental da Universidade Federal de Lavras (UFLA) foram utilizados para a confecção dos corpos de prova. As árvores apresentavam diâmetro à altura de 1,30 m ( $D_{1,30}$ ) de 32,48 cm e 44,90 cm e altura igual a 29,6 m e 34,5 m, respectivamente.

O filete central foi retirado de cada disco e utilizou-se a madeira de um dos lados da medula, representado em preto na Figura 6, para a confecção de dois blocos.

Figura 6 - Representação da amostragem.



Fonte: da autora (2017).

Um dos blocos foi utilizado para calibrar a técnica de difração de raios X. A comparação foi feita com base no método de microscopia de luz polarizada. O outro bloco foi utilizado para avaliar a variação do AMF em função da secagem da madeira.

A partir do bloco utilizado para a calibração, foram preparadas amostras de 200 x 100 x 100 mm para as análises de DRX e microscopia de luz polarizada. Destas amostras, retiraram-se blocos de 10 x 10 x 2 mm, que foram secos ao ar para a realização das estimativas do AMF via difração de raios X. O material restante foi armazenado em água até a confecção dos cortes histológicos, utilizados nas análises de microscopia de luz polarizada, para evitar a perda da umidade e permitir a realização dos cortes no micrótomo.

Cortes histológicos de 5  $\mu\text{m}$  de espessura na seção tangencial foram feitos com o auxílio de micrótomo de deslize. Os cortes foram colocados em frascos de vidro e cobertos com solução de ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio, na proporção de 1:1 (FRANKLIN, 1945, modificado por BERLYN; MIKSCHE, 1976). Os frascos foram lacrados e colocados em estufa a 60°C por 12 horas para maceração, o material obtido foi lavado e armazenado em água destilada (Figura 7).

Figura 7 - Corpos de prova antes e após a maceração.



Fonte: da autora (2017).

O segundo bloco, utilizado para avaliar a variação do AMF com a secagem, foi dividido em amostras de 200 x 100 x 100 mm, que, em seguida, tiveram suas dimensões reduzidas a 10 x 10 x 2 mm e foram armazenados em água.

#### **4.2. Medição do ângulo microfibrilar por meio de microscopia de luz polarizada**

Para as medições no microscópio de luz polarizada, foram confeccionadas lâminas provisórias com o material obtido a partir da maceração.

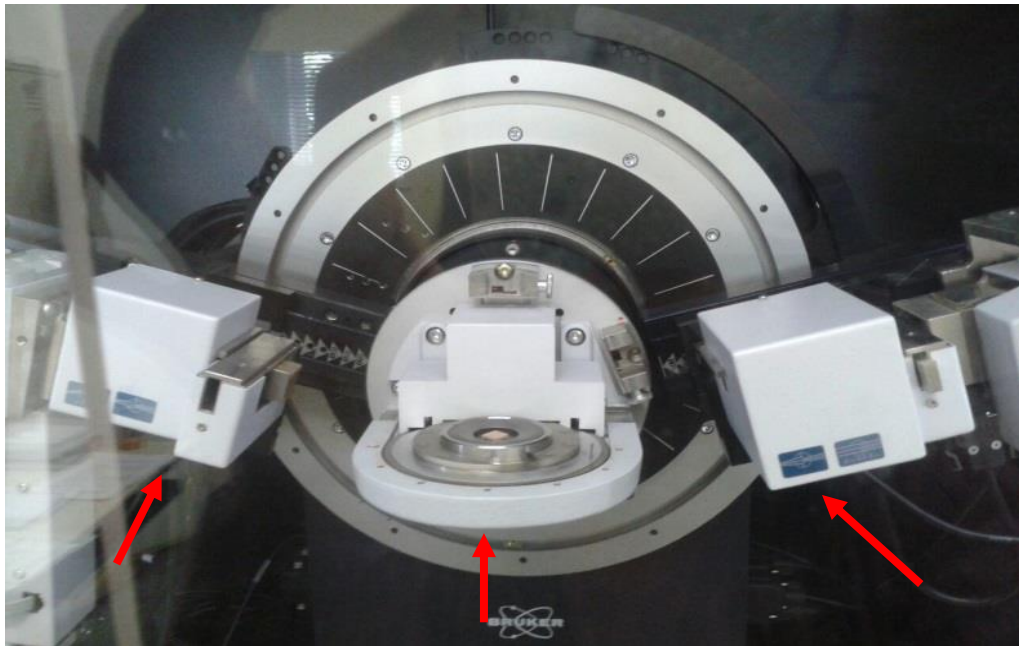
O AMF foi medido utilizando microscópio Olympus BX51, equipado com mesa giratória graduada de 0° a 360° e os filtros analisador e polarizador. As fibras foram orientadas na posição vertical e registrado o valor marcado na escala graduada, em seguida a mesa foi girada até a posição de máxima extinção de luz e, registrado o novo valor marcado na escala graduada. O AMF foi calculado pela diferença entre o valor inicial e o valor final. Fez-se, aproximadamente, 20 medições do AMF por amostra (LIMA et al., 2004).

#### **4.3. Estimativa do ângulo microfibrilar via difração de raios X**

As medições do AMF foram realizadas no Laboratório de Cristalografia, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, utilizando-se o difratômetro D8 Discover, Bruker ® (Figura 8).

A geometria utilizada no equipamento é  $\theta/2\theta$ . Os dados foram coletados no modo passo a passo, com passo de 0,05°, tempo de contagem de 3s por ponto, foi utilizada radiação de  $\text{CuK}\alpha$ , 1,543 nm, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

Figura 8 - Difratorômetro de raios X.



As setas indicam a fonte emissora de raios X (à esquerda), o porta-amostra (centro) e o detector (à direita).

Fonte: da autora (2017).

Os corpos de prova foram colocados na posição horizontal no centro do porta-amostra (Figura 9). Os raios X atingiram a superfície da amostra e o feixe difratado, o detector.

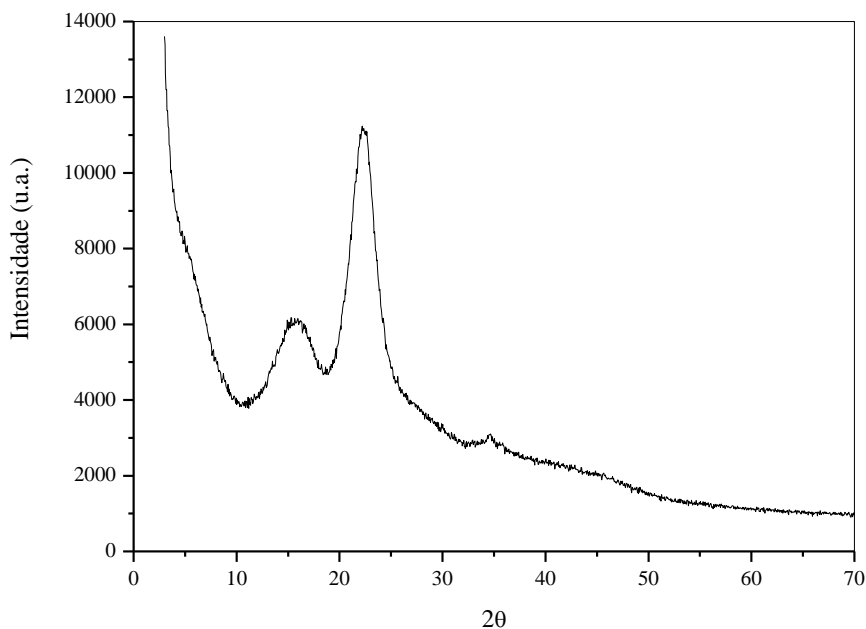
Figura 9 - Montagem dos corpos de prova para difração de raios X.



Fonte: da autora (2017).

Os difratogramas obtidos (Figura 10) foram submetidos às correções para obtenção do valor T e, posteriormente, o AMF.

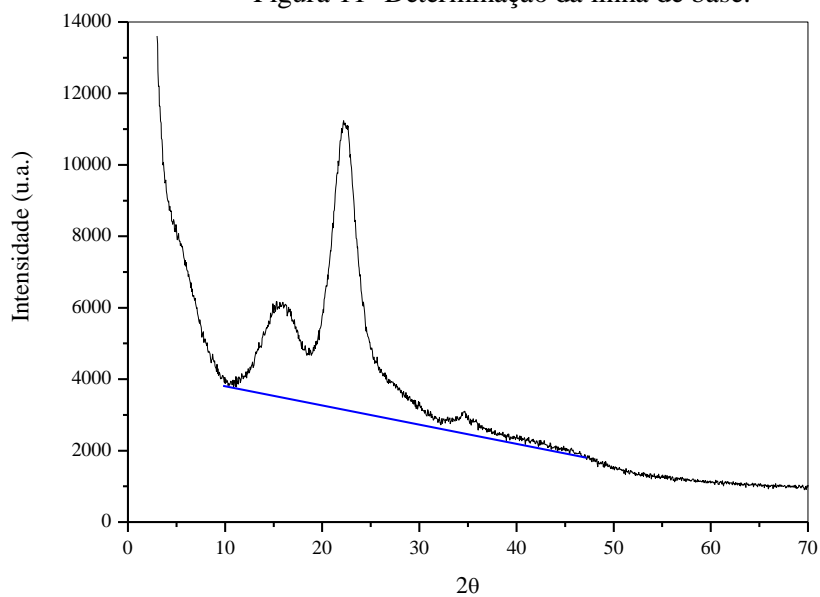
Figura 10- Perfil de difração de raios X coletado pelo equipamento.



Fonte: da autora (2017).

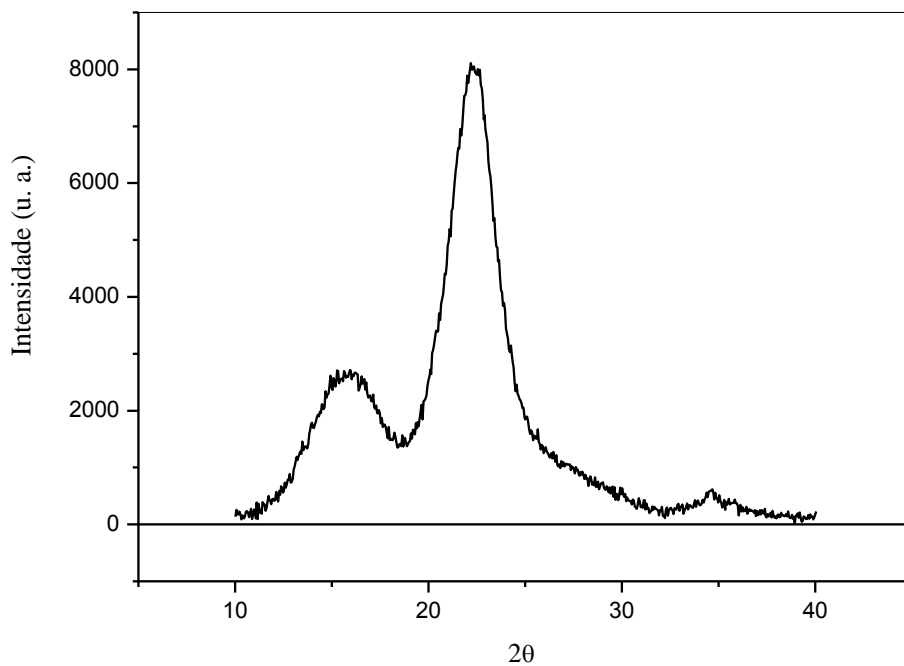
Inicialmente fez-se a determinação da linha de base (Figura 11) e após isto a sua subtração (Figura 12).

Figura 11- Determinação da linha de base.



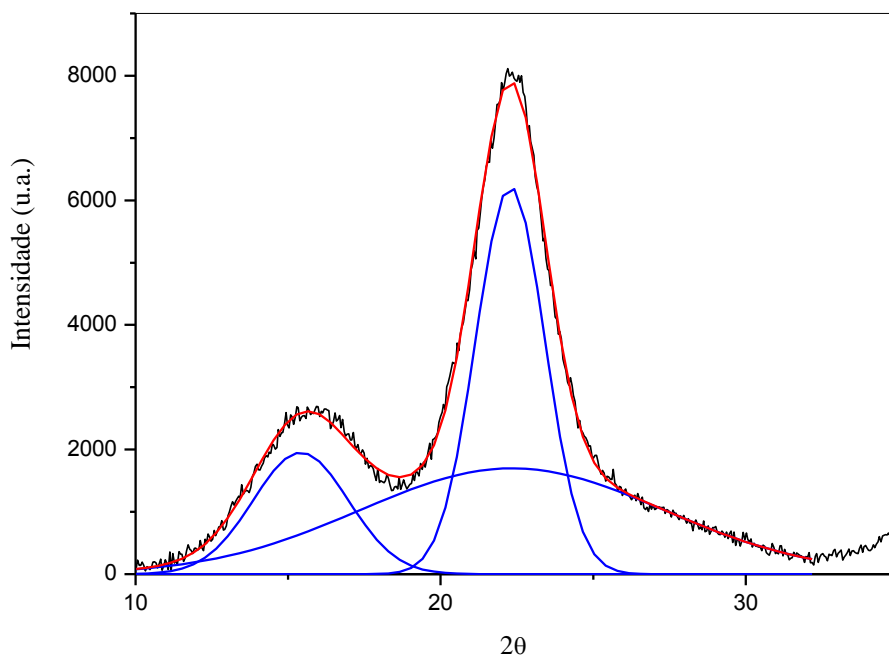
Fonte: da autora (2017).

Figura 12- Subtração da linha de base.



Fonte: da autora (2017).

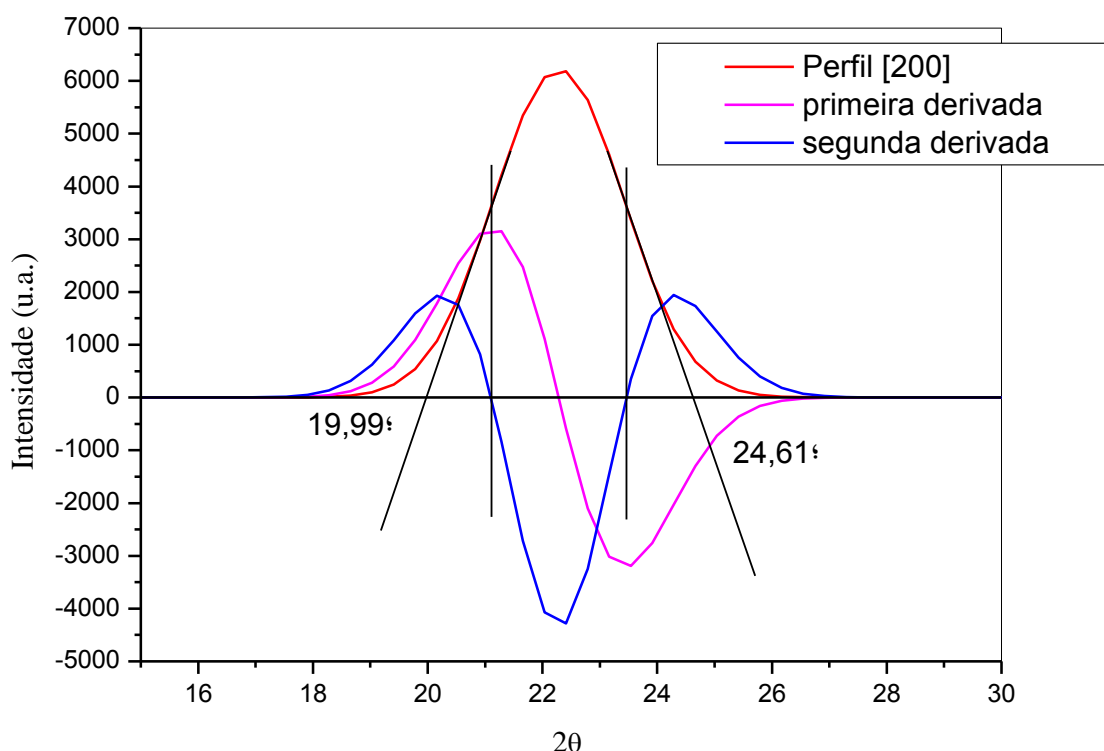
Figura 13- Separação dos perfis.



Fonte: da autora (2017).

Foram calculadas a primeira e a segunda derivadas para o perfil referente à reflexão [200]. A partir das derivadas, foram determinados os pontos de inflexão da curva e traçadas as tangentes nestes pontos e, então, determinado o valor T (Figura 14).

Figura 14- Determinação dos pontos de inflexão e valor T.



Fonte: da autora (2017).

Os corpos de prova utilizados para a calibração do método de difração de raios X e para avaliação da variação do AMF com a secagem seguiram o mesmo procedimento experimental, diferindo apenas no acondicionamento do material: a madeira do segundo grupo foi mantida em embalagens de polietileno - para evitar a perda de umidade - até o momento da medição do AMF e, após isto, foram secas em estufa a aproximadamente  $100^\circ\text{C}$  e feita nova medição do AMF.

#### 4.4. Determinação da umidade da madeira

A umidade foi determinada em base seca, para isto, foram medidas as massas úmidas e secas dos corpos de prova utilizados para avaliar a variação do AMF com a secagem.

#### 4.5. Análise dos dados

Foi realizada a estatística descritiva. Tendo em vista que a equação cúbica desenvolvida por Yamamoto et al (1993) não é adequada para estimar o AMF a partir dos dados obtidos na difração de raios X, pois os autores utilizaram o método de transmissão e nesse trabalho foi utilizada a técnica de reflexão, foi feita a análise de regressão dos dados obtidos na etapa de calibração.

A comparação entre os ângulos microfibrilares dos corpos de prova antes e após a secagem foi feita por meio de análise de variância e teste de Tukey, ambos a 5% de significância.

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1. Ângulo microfibrilar por meio da microscopia de luz polarizada e difração de raios X

O ângulo microfibrilar médio determinado pela microscopia de luz polarizada para as árvores 1 e 2 foi igual a 7,35° e 6,67°, respectivamente (Tabela 1).

Tabela 1 – Ângulo microfibrilar da madeira de *Eucalyptus grandis* aos 22 anos de idade, obtido por meio de microscopia de luz polarizada (valores mínimos, médios, máximos e coeficiente de variação).

Árvore	Mínimo (°)	Médio (°)	Máximo (°)	CV (%)
1	6,55	7,35	9,85	19,41
2	6,05	6,67	8,65	16,83
Média	6,30	7,01	9,25	18,12

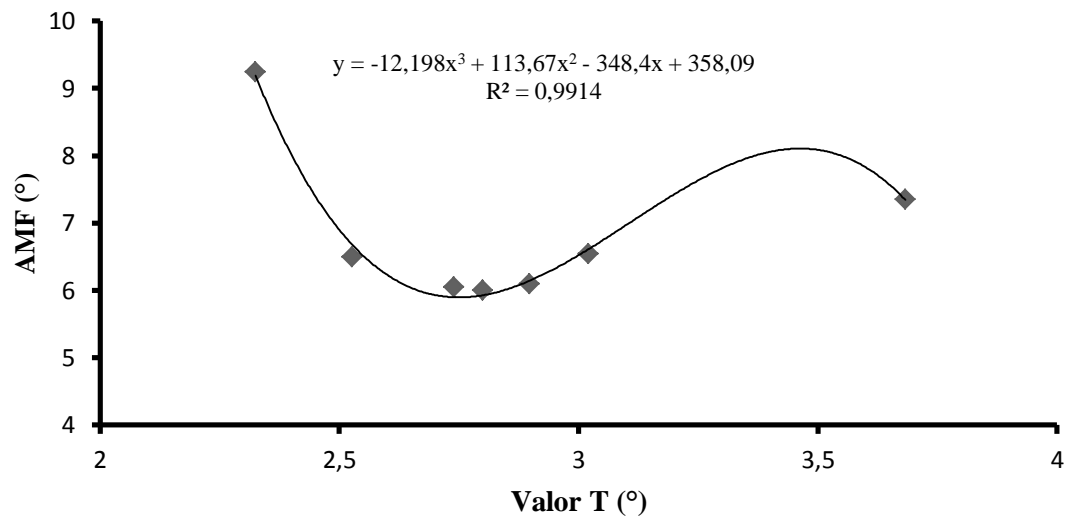
Fonte: da autora (2017).

Os valores médios de AMF reportados para *Eucalyptus grandis* × *Eucalyptus urophylla* aos 8 anos de idade (LIMA et al., 2004) e aos 6,5 anos de idade (LIMA, 2015) são próximos aos encontrados nesse trabalho, os autores observaram AMF médio de 8,8° e 7,9°, respectivamente.

A análise de regressão indicou que os dados tiveram ajuste significativo ao modelo polinomial, apresentando coeficiente de determinação, R<sup>2</sup>, igual a 0,99 (Figura 15). A equação

2, obtida na referida análise foi, portanto, adequada para estimar o AMF obtido a partir da DRX.

Figura 105- Relação entre o AMF obtido por meio da microscopia de luz polarizada e o valor T para madeira de *Eucalyptus grandis* aos 22 anos de idade.



Fonte: da autora (2017).

Equação 2

$$\text{AMF} = -12,198T^3 + 113,67T^2 - 348,4T + 358,09$$

Em que:

AMF = ângulo microfibrilar (°)

T = valor T (°).

Os ângulos microfibrilares médios calculado a partir da Equação 2 para as árvores 1 e 2 foram de 7,77° e 6,20°, respectivamente, como pode ser observado na Tabela 2.

Hein e Brancheriau (2011) reportaram AMF médio igual a 12,5° para a madeira de *Eucalyptus urophylla* aos 14 anos de idade, utilizando a técnica de difração de raios X.

Tabela 2 – Ângulo microfibrilar da madeira de *Eucalyptus grandis* aos 22 anos de idade, obtido por meio de difração de raios X (valores mínimos, médios, máximos e coeficiente de variação).

Árvore	Mínimo (°)	Médio (°)	Máximo (°)	CV (%)
1	6,66	7,77	9,22	16,92
2	5,94	6,20	6,71	5,79
Média	6,30	6,99	7,97	11,36

Fonte: da autora (2017).

## 5.2. Variação do AMF com a secagem

A umidade inicial variou de 18% a 137%, com o valor médio de 119%. O ângulo microfibrilar médio da madeira verde foi igual a 9,62° e 8,56° para as árvores 1 e 2, respectivamente (Tabela 3).

Tabela 3 – Ângulo microfibrilar da madeira verde de *Eucalyptus grandis*, obtido por meio de difração de raios X (valores mínimos, médios, máximos e coeficiente de variação).

Árvore	Mínimo (°)	Médio (°)	Máximo (°)	CV (%)
1	7,93	9,62	11,81	6,48
2	6,38	8,56	9,80	6,47
Média	7,15	9,09	10,80	6,47

Fonte: da autora.

Como pode ser observado na Tabela 4, para a madeira seca, o ângulo microfibrilar apresentou valores médios de 8,62° e 6,88° para as árvores 1 e 2, respectivamente.

Tabela 4 – Ângulo microfibrilar da madeira seca de *Eucalyptus grandis*, obtido por meio de difração de raios X (valores mínimos, médios, máximos e coeficiente de variação).

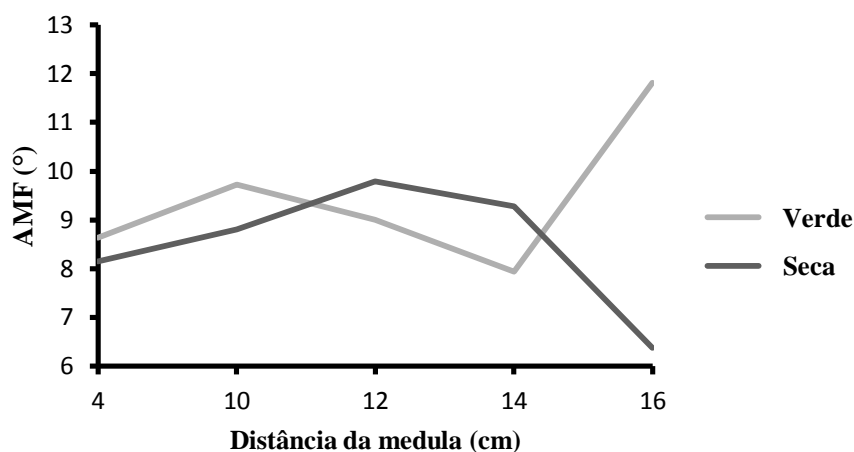
Árvore	Mínimo (°)	Médio (°)	Máximo (°)	CV (%)
1	6,15	8,62	11,11	4,23
2	5,98	6,88	7,80	10,71
Média	6,05	7,75	9,45	7,47

Fonte: da autora.

A variação do AMF ao longo do raio nas madeiras verdes e secas não apresentou comportamento uniforme. Tanto na árvore 1 (Figura 11) quanto na árvore 2 (Figura 12)

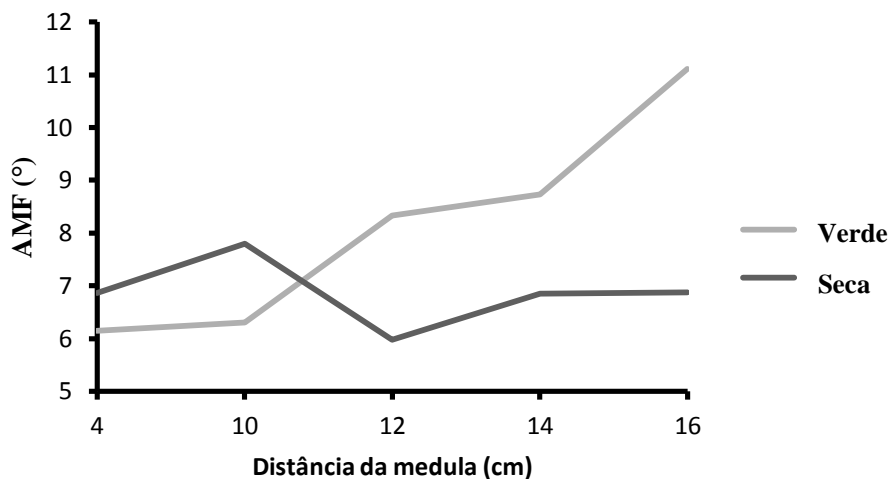
observa-se que em certos pontos o AMF é maior na madeira verde, entretanto, em outro pontos ocorre o inverso, a madeira seca apresenta AMF maior que a madeira verde. Não sendo observada, portanto, tendência de comportamento.

Figura 16- Variação no sentido medula-casca do AMF da madeira de *Eucalyptus grandis* antes e após a secagem para a árvore 1.



Fonte: da autora (2017).

Figura 17- Variação no sentido medula-casca do AMF da madeira de *Eucalyptus grandis* antes e após a secagem para a árvore 2.



Fonte: da autora (2017).

A análise da variância indicou que existe diferença estatística significativa entre os ângulos microfibrilares das amostras verdes e secas para as duas árvores avaliadas, ao nível de 5% de significância, conforme pode ser observado na Tabela 5.

Tabela 5 – Análise da variância, a de 5% de significância, para o ângulo microfibrilar da madeira de *Eucalyptus grandis* aos 22 anos de idade antes e após a secagem.

FV	GL	F	CV (%)
Tratamento	1	9,63*	9,00
Resíduo	8		
Total	9	-	-

FV = fontes de variação; GL = graus de liberdade; CV = coeficiente de variação, \* = significativo ao nível de 5% de significância.

Fonte: da autora (2017).

A Tabela 6 resume os resultados obtidos por meio do teste de comparação de médias de Tukey, a 5% de significância.

Tabela 6 – Teste de Tukey, a de 5% de significância, para o ângulo microfibrilar da madeira de *Eucalyptus grandis* aos 22 anos de idade antes e após a secagem.

Tratamento	Média	Resultado do teste
Verde	8,95	A
Seca	7,50	B

Médias seguidas de letras diferentes diferem estatisticamente entre si.

Fonte: da autora (2017).

O ângulo microfibrilar apresentou maiores valores nas madeiras verdes, é possível verificar, portanto, que a secagem da madeira provocou diminuição no AMF. Estes resultados indicam que além da aproximação das microfibrilas durante a dessecagem, a formação de ligações de hidrogênio após a saída das moléculas de água ocasiona, também, redução no ângulo de microfibrilas.

Os resultados obtidos neste trabalho corroboram aos resultados encontrados por Hill et al. (2010). Esses autores verificaram decréscimo no ângulo microfibrilar da madeira de *Pinus* após a secagem abaixo do PSF.

Lube et al (2015), contudo, verificaram que o AMF diminuiu após a secagem da madeira de *Tsuga heterophylla*, como resultado da deformação lateral das microfibrilas celulósicas durante a dessecagem.

## 6. CONCLUSÕES

- 1 - Os ângulos microfibrilares médios obtidos por meio das técnicas de microscopia de luz polarizada e difração de raios X foram semelhantes, iguais a  $7,01^\circ$  e  $6,99^\circ$ , respectivamente.
- 2 - Foi possível estimar o AMF em função do valor T obtido da difração de raios X, com pequeno número de amostras, através do modelo cúbico  $AMF = - 12,198T^3 + 113,67T^2 - 348,4T + 358,09$  ( $R^2 = 0,99$ ).
- 3- O ângulo de microfibrilas apresentou maiores valores na madeira verde em comparação à madeira seca.
- 4- Recomenda-se a utilização da técnica de difração de raios X no modo de transmissão para fins de comparação com os resultados obtidos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABE, K.; H. YAMAMOTO. Mechanical interaction between cellulose microfibril and matrix substance in wood cell wall determined by X-ray diffraction. **J. Wood Sci.** v. 51. p. 334–338. 2005.
- BARBOSA, C. G.; LIMA, J. T.; ROSADO, S. C. S.; TRUGILHO, P. F. Elaboração de programa de secagem para madeiras de clones de híbridos de *Eucalyptus* spp. **Cerne**, Lavras, v. 11, n. 1, p. 40-48, jan./mar. 2005.
- BARNETT, J. R.; V. A. BONHAM. Cellulose microfibril angle in the cell wall of wood fibres. **Biological Reviews.** v.79, p. 461–472. 2004.
- BERLYN, G. P.; MIKSCHE, J. P. **Botanical microtechnique and cytochemistry**. Ames: Universidade Estadual de Iowa, 1976.
- BOOKER, R. E. The importance of the S<sub>3</sub> cell wall layer in collapse prevention and wood hardness. In: forest products research conference, Clayton, Australia. **Anais...** p. 1-13, 1993.
- BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, 1991. 154 p.
- CAVE, I. D. The anisotropic elasticity of the plant cell wall. **Wood science and technology**, New York, v. 2, n. 4, p. 268-278, 1968.
- CAVE, I. D. Theory of X-ray measurement of microfibril angle in wood. **For. Prod. J.** v. 16, p.37–42. 1966.
- CAVE, I. D.; WALKER, J. C. F. Stiffness of wood in fast-grown plantation softwoods: the influence of microfibril angle. **Forest Products Journal**, v. 44, p.43-48. 1994.
- DONALDSON, L. Microfibril angle: measurement, variation and relationships - a review. **IAWA Journal**, Utrecht, v. 29, n. 4, p. 345-386, 2008.
- ENGELUND, E. T. et al. A critical discussion of the physics of wood-water interactions. **Wood Science and Technology**, New York, v. 47, p. 141-161, 2013.
- FENGEL, D.; WEGENER, G.; **Wood Chemistry, Ultrastructure and Reactions**, 1 ed., Walter de Gruyter: Berlim, 1989.
- FRANKLIN, G. L. Preparation of thin sections of synthetic resins and woodresin composites, and a new macerating method for wood. **Nature**, Londres, v.155, n. 3924, p. 51, 1945.
- HARRIS, J. M.; MEYLAN, B. A. The influence of microfibril angle on longitudinal and tangential shrinkage in *Pinus radiata*. **Holzforschung**, Berlim, v. 19, p. 144-153, 1965.
- HEIN, P.R.G; BRANCHERIAU, L. Radial variation of microfibril angle and wood density and their relationships in 14-year-old *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake wood. **BioResources.** v. 6, n. 3. p:3352-3362. 2011.
- HEIN, P. R. G.; LIMA, J. T. Relationships between microfibril angle, modulus of elasticity and compressive strength in *Eucalyptus* wood. **Maderas: Ciencia y Tecnología Jornal**, Concepción, v. 14, n. 3, nov. 2012.

- HEYN, A. N. J. The elementary fibril and supermolecular structure of cellulose in soft wood fiber. **J Ultrastruct Res.** v. 26, n.1, p. 52-68. 1969.
- HILL, S. J., KIRBY, N. M., MUDIE, S. T., HAWLAY, A. M., INGHAM, B., FRANICH, R. A., NEWMAN, R. H. Effect of drying and rewetting of wood on cellulose molecular packing. **Holzforschung.** v. 64. p. 421-27. 2010.
- JAKOB, H. F; FRATZL, P.; TSCHEGG, S. E. Size and arrangement of elementary cellulose fibrils in wood cells: a small-angle x-ray scattering study of *Picea abies*. **J Struct Biol.** v 113. p. 13-22. 1994.
- JAKOB, H. F; TSCHEGG, S. E.; FRATZL, P. Hydration dependence of the wood-cell wall structure in *Picea abies*: a Small-Angle X-ray scattering study. **Macromolecules.** v. 29, p. 8435-8440. 1996.
- KOLLMANN, F. F. P.; CÔTÉ, W. A. **Principles of wood science and technology**: Solid Wood. v. 1. Nova York: Sprogerm, 1968.
- LENEY, L. A technique for measuring fibril angle using polarised light. **Wood Fibre**, Washington, v. 13, p. 13-16. 1981.
- LEPPÄNEN, K., BJURHAGER, I., PEURA, M., KALLONEN, A., SUURONEN, J.P., PENTTILÄ, P., LOVE, J., FAGERSTEDT, K., SERIMAA, R. X-ray scattering and microtomography study on the structural change of never-dried silver birch, european aspen and hybrid aspen during drying. **Holzforschung** v. 65. p. 865-873. 2011.
- LIMA, J. T.; BREESE, M. C.; CAHALAN, C. M. Variation in microfibril angle in *Eucalyptus* clones. **Holzforschung**, Berlim, v. 58, n. 2, p. 160-166, 2004.
- LIMA, J.T.; RIBEIRO, A. O.; NARCISO, C. P. Microfibril angle of *Eucalyptus grandis* wood in relation to the cambial age. **Maderas: Ciencia y tecnología.** v.16. n.4. p. 487 - 494. 2014.
- LIMA, L. C. Variação do ângulo microfibrilar e do conteúdo de lignina na parede celular das fibras da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* × *Eucalyptus urophylla*. Dissertação (Mestrado). Lavras: UFLA, 2015. 51 p.
- LUBE, V.; LAZARESCU, C.; MANSFIELD, S. D.; AVRAMIDIS, S. Wood microfibril angle variation after drying. **Holzforschung.** v. 2015, p. 1-4. 2015.
- MEYLAN, B. A. Measurement of microfibril angle in *Pinus radiata* by X ray diffraction. For. Prod. Jour. 1966.
- MÜLLER, M.; CZIHAK, C.; VOGL, G.; FRATZL, P.; SCHÖBER, H.; RIEKEL, C. Direct observation of microfibril arrangement in a single native cellulose fibre by microbeam small-angle x-ray scattering. **Macromolecules**, Easton, v. 31, n 12, p. 3953-3957, 1998.
- NEEDHAM, G. H. **The practical use of the microscope.** Charles C. Thomas, Springfield. 1958.
- PRESTON, R. D. 1934. Organisation of the cell wall of the conifer tracheid. **Royal Society Phil.** Trans. B 224: 131-173.
- PRESTON, R. D. **The physical biology of plant cell walls.** Londres: Champman e Hall, 1974. 491 p.

RAYIRATH, P.; AVRAMIDIS, S.; MANSFIELD, S. D. The effect of wood drying on crystallinity and microfibril angle in black spruce (*Picea mariana*). **J. Wood Chem. Technol.** v. 28, p.167–179. 2008.

REIS, D.; VIAN, B. Helicoidal pattern in secondary cell walls and possible role of xylansin their construction. **Comptes Rendus Biologies**, Paris, v. 327, p. 785-790. 2004.

SAXE, J.; EDER, M.; BENECKE, G.; AICHMAYER, B.; FRATZL, P.; BURGERT, I.; RÜGGERBERG, M. Measuring the distribution of cellulose microfibril angles in primary cell walls by small angle X-ray scattering. **Plant Methods.** v.10. 2014.

SIMPSON, W. T. **Method to estimate dry-kiln schedules and species groupings: tropical and temperate hardwoods.** Madison: Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 55 p., 1996.

SKAAR, C. J. **Water in Wood.** Syracuse: Syracuse University, 1972. 218 p.

VAINIO, U. S.; ANDERSSON, R.; SERIMAA, T.; PAAKKARI, P.; SARANPÄÄ, M.; TREACY, J; EVERTSEN. Variation of microfibril angle between four provenances of Sitka spruce (*Picea sitchensis* (Bong.) Carr.). **Plant Biol.** v. 4. p. 27–33. 2002.

VERMAAS, H. F. Drying eucalypts for quality: material characteristics, pre-drying treatments, drying methods, schedules and optimization of drying quality. **Suid Afrikaanse Bosboutydskrif**, Pretoria, n. 174, p. 41-49, 1995.

WARDROP, A. B.; PRESTON, R. D. Organisation of the cell walls of tracheids and wood fibres. **Nature**, Londres, v. 160, p. 911-913, 1947.

YAMAMOTO, H.; OKUYAMA, T.; YOSHIDA, M. Method of determining the mean microfibril angle of wood over a wide range by the improved Cave's method. **Mokusai Gakkaishi**, Nagoya, v. 39, n. 4, p.375-381, abr., 1993.