

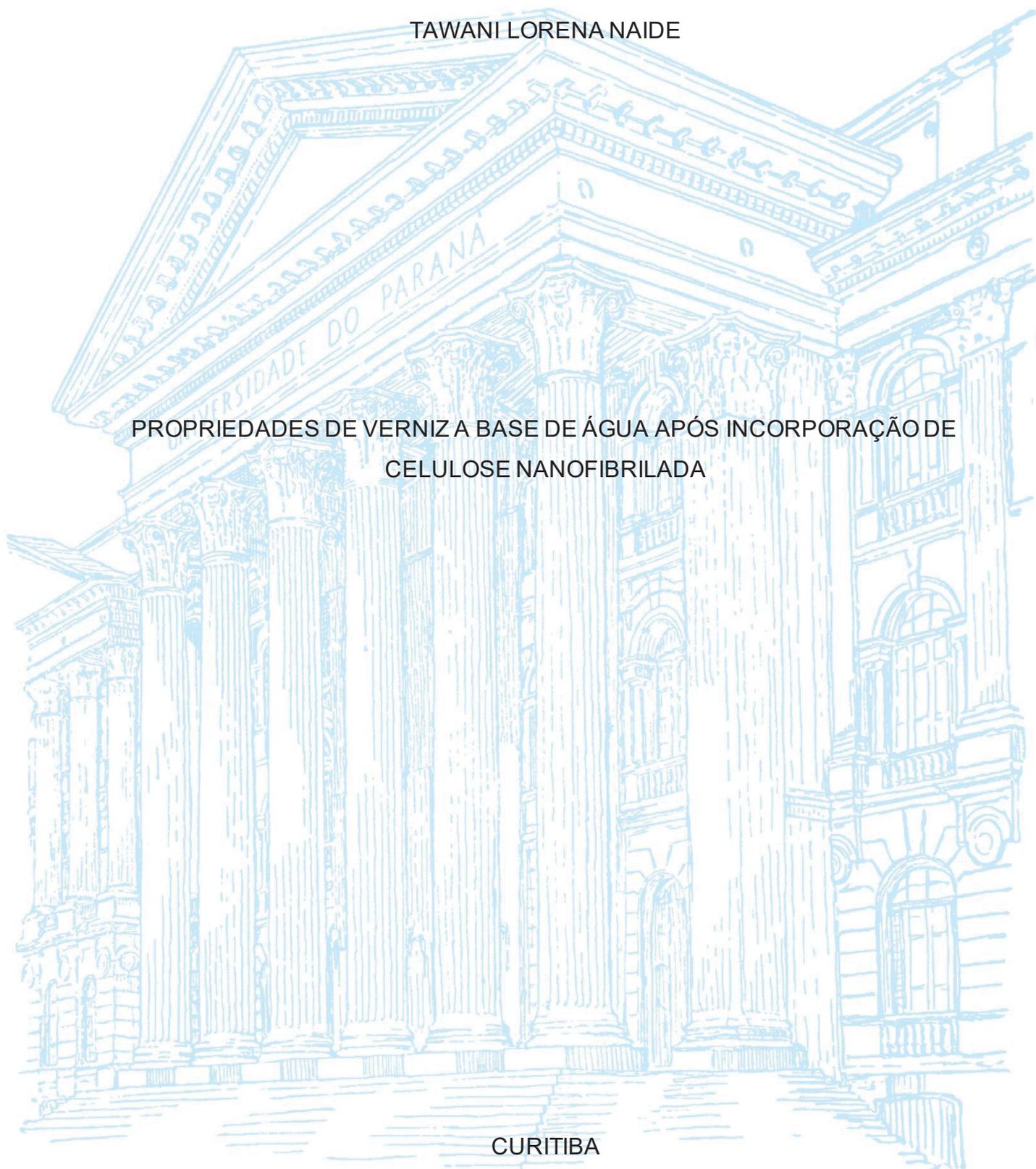
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

TAWANI LORENA NAIDE

PROPRIEDADES DE VERNIZ A BASE DE ÁGUA APÓS INCORPORAÇÃO DE
CELULOSE NANOFIBRILADA

CURITIBA

2022



TAWANI LORENA NAIDE

PROPRIEDADES DE VERNIZ A BASE DE ÁGUA APÓS INCORPORAÇÃO DE
CELULOSE NANOFIBRILADA

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Florestal.

Orientadora: Profa. Dra. Graciela Inés Bolzon de Muñiz.

Coorientadores: Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori e Profa. Dra. Silvana Nisgoski.

CURITIBA

2022

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Naide, Tawani Lorena

Propriedades de verniz a base de água após incorporação de
celulose nanofibrilada / Tawani Lorena Naide. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Orientadora: Profa. Dra. Graciela Inés Bolzón de Muñiz

Coorientadores: Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori

Profa. Dra. Silvana Nisgoski

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Florestal. Defesa: Curitiba, 24/02/2022.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Colorimetria. 2. Celulose. 3. Madeira - Propriedades mecânicas.
4. Teses. I. Bolzón de Muñiz, Graciela Inés de. II. Cademartori,
Pedro Henrique Gonzalez de. III. Nisgoski, Silvana. IV.
Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. V. Título.

CDD – 634.9

CDU – 634.0.811

Bibliotecária: Berenice Rodrigues Ferreira – CRB 9/1160



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA
FLORESTAL - 40001016015P0

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **TAWANI LORENA NAIDE** intitulada: **PROPRIEDADES DE VERNIZ A BASE DE ÁGUA APÓS INCORPORAÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA.**, sob orientação da Profa. Dra. GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 24 de Fevereiro de 2022.

Assinatura Eletrônica

28/02/2022 15:50:54.0

GRACIELA INES BOLZON DE MUNIZ

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

25/02/2022 12:38:52.0

ELAINE CRISTINA LENGOWSKI

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO)

Assinatura Eletrônica

27/02/2022 16:51:47.0

LÍVIA CÁSSIA VIANA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS)

Avenida Lothário Meissner, 632 - CURITIBA - Paraná - Brasil
CEP 80210-170 - Tel: (41) 3360-4212 - E-mail: pgfloresta@gmail.com

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 155941

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp>
e insira o código 155941

À minha família, meu noivo Guilherme e meus amigos. Obrigada pelo apoio e incentivo, não seria possível sem vocês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por todas as bênçãos que me concedeu e sempre concederá. E pelo cuidado especial com todos nós neste período incerto que vivenciamos.

Aos meus pais, Vanderli e Jair, pelo suporte essencial que sempre me deram, sem vocês eu não teria conseguido chegar onde estou.

Ao meu noivo Guilherme Acosta, pelo incentivo que sempre me deu e pelo seu cuidado comigo, por estar ao meu lado em tantas etapas e conquistas já vividas.

À minha fiel escudeira Gabrielle que fez e faz meus dias estressantes mais alegres.

Aos meus grandes amigos Helena, Joielan e Deivison pela parceria nos cafés e na vida.

Aos meus amigos e colegas de laboratório, Eliane, Angela, Lincoln, Franciele, Daniela e Cibelle pelas conversas e trocas de informações, mesmo que a distância.

À minha orientadora Prof^a Dr^a Graciela Inés Bolzon de Muñiz pelos conselhos, por sempre estar bem humorada e pela orientação neste trabalho.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori por todas as conversas, todo o auxílio ao desenvolver este trabalho e por sempre buscar compartilhar seu conhecimento.

À minha coorientadora Prof^a Dr^a Silvana Nisgoski pelos seus ensinamentos que me acompanham desde a graduação, pela amizade, paciência e incentivo.

À Universidade Federal do Paraná e todos os professores que tive o prazer de conhecer no decorrer dos anos de estudo, cada um agregou conhecimento para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento durante o período do mestrado.

E por fim, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

*“Porque o mundo pertence a quem se atreve
e a vida é muito para ser insignificante.”*

Augusto Branco

*“O que vale na vida não é o ponto de partida
e sim a caminhada. Caminhando e
semeando, no fim, terás o que colher.”*

Cora Coralina

RESUMO

A madeira é caracterizada por sua natureza porosa e higroscópica, isso permite que esta interaja com a água presente no ambiente, para manter o equilíbrio com a umidade relativa. Por ser sensível às intempéries, a madeira é geralmente revestida com vernizes que preservam a estética natural da madeira. Como consequência de regulamentações sobre compostos orgânicos voláteis (COVs), revestimentos à base de solventes têm sido progressivamente substituídos por revestimentos à base d'água. A celulose nanofibrilada (CNF) pode ser utilizada como aditivo para melhorar as propriedades do revestimento. Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência da adição de celulose nanofibrilada em diferentes proporções em verniz a base d'água e investigar a influência da adição de nanocelulose ao verniz frente ao intemperismo artificial. Para tal, foram utilizadas amostras de madeira das espécies *Dipteryx* sp., *Astronium lecointei* e *Enterolobium schomburgki*. Misturas de revestimento com um teor de celulose de 0% (verniz padrão), 0,5% e 2% em peso de resina sólida foram preparadas adicionando a respectiva quantidade de suspensão CNF a um verniz à base de água. Inicialmente, foram realizadas as análises para a madeira com os revestimentos propostos, posteriormente, essas amostras foram submetidas ao ensaio de intemperismo artificial e procedeu-se novamente com as mesmas análises. A adição de CNF ao verniz não alterou a estética das madeiras utilizadas, inicialmente a molhabilidade e a adesão das amostras também se mantiveram semelhantes ao verniz padrão. Após o ensaio de intemperismo, as amostras da espécie *Dipteryx* sp. com o revestimento Verniz + 0,5% CNF apresentaram menor variação total da cor, o que mostra o potencial retardante de fotodegradação da CNF. A molhabilidade e a adesão superficial dos revestimentos contendo CNF após o ensaio de intemperismo artificial foram mais estáveis quando comparados ao verniz padrão. Estes resultados apontam o potencial de uso da CNF como aditivo em verniz para madeiras submetidas às intempéries climáticas, porém, ainda são necessários estudos mais aprofundados para avaliar outras propriedades que podem ser afetadas quando adicionada nanocelulose ao verniz.

Palavras-chave: Colorimetria. Molhabilidade. Adesão. Intemperismo artificial.

ABSTRACT

Wood is characterized by its porous and hygroscopic nature, which allows it to interact with the water present in the environment, to maintain its balance with relative humidity. Because it is sensitive to the weather, the wood is usually coated with varnishes that preserve the natural aesthetics of the wood. As a consequence of regulations on volatile organic compounds (VOCs), solvent-based coatings have been progressively replaced by water-based coatings. Nanofibrillated cellulose (NFC) can be used as an additive to improve coating properties. This work aimed to evaluate the influence of the addition of nanofibrillated cellulose in different proportions in water-based varnish and to investigate the influence of the addition of nanocellulose to the varnish against artificial weathering. For this, wood samples of the species *Dipteryx odorata*, *Astronium lecointei* and *Enterolobium schomburgki* were used. Coating mixtures with a cellulose content of 0% (standard varnish), 0.5% and 2% by weight of solid resin were prepared by adding the respective amount of NFC-suspension to a waterborne varnish. Initially, the analyzes were carried out for the wood with the proposed coatings, later, these samples were submitted to the artificial weathering test and the same analyzes were carried out again. The addition of NFC to the varnish did not change the aesthetics of the woods used, initially the wettability and adhesion of the samples also remained similar to the standard varnish. After the weathering test, the samples of the species *Dipteryx odorata* with the Varnish + 0.5% NFC coating showed the lowest total color variation, the NFC acted, in this case, preventing the photodegradation of the wood. The wettability and surface adhesion of NFC-containing coatings after the artificial weathering test were more stable when compared to standard varnish. These results point to the potential use of NFC as a varnish additive for wood subjected to weather conditions, however, further studies are still needed to evaluate other properties that may be affected when nanocellulose is added to the varnish.

Keywords: Colorimetry. Wettability. Adhesion. Weathering.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ILUSTRAÇÃO DA OBENÇÃO DE NANOCELULOSE DE ORIGEM VEGETAL	21
FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DAS CORES DO SISTEMA CIE $L^*a^*b^*$	24
FIGURA 3 – DIAGRAMA DE GOTAS SOBRE A SUPERFÍCIE COM DIFERENTES GRAUS DE MOLHABILIDADE E CORRESPONDENTES VALORES DE ÂNGULOS DE CONTATO.	26
FIGURA 4 – GRÁFICO DE SCORES DO PCA COM OS PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS DAS ESPÉCIES ESTUDADAS	39
FIGURA 5 – ESPECTROS MÉDIOS NA REGIÃO DO VISÍVEL DAS ESPÉCIES....	41
FIGURA 6 – GRÁFICO DE SCORES DO PCA COM O ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DAS ESPÉCIES ESTUDADAS	43
FIGURA 7 – GRÁFICO DE SCORES DO PCA COM O ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA EM SEGUNDA DERIVADA DAS ESPÉCIES ESTUDADAS	43
FIGURA 8 – CINÉTICA DO ÂNGULO DE CONTATO APARENTE DAS ESPÉCIES ESTUDADAS	44
FIGURA 9 – ENSAIO DE ADESÃO PELO MÉTODO <i>PULL-OFF</i>	51

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – CLASSIFICAÇÃO DA VARIAÇÃO TOTAL DA COR (ΔE^*) DE MADEIRAS.....	25
--	----

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS MÉDIOS E CLASSIFICAÇÃO DA COR DAS AMOSTRAS <i>IN NATURA</i>	33
TABELA 2 – MÉDIA DOS PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS PARA OS DIFERENTES REVESTIMENTOS PARA CADA ESPÉCIE.....	36
TABELA 3 – VARIAÇÃO TOTAL DA COR (ΔE^*) ENTRE OS FILMES DE REVESTIMENTO APÓS O INTEMPERISMO.	38
TABELA 4 – ÂNGULO DE CONTATO APARENTE DAS AMOSTRAS APÓS APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS.....	46
TABELA 5 – ÂNGULO DE CONTATO APARENTE DAS AMOSTRAS COM REVESTIMENTOS APÓS ENSAIO DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL	47
TABELA 6 – VARIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO APARENTE DAS AMOSTRAS.....	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVOS	16
1.1.1	Objetivo Geral	16
1.1.2	Objetivos específicos	16
2	REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1	ESPÉCIES MADEIREIRAS ESTUDADAS	17
2.2	REVESTIMENTOS SUPERFICIAIS	18
2.3	NANOCELULOSE.....	20
2.4	COR DA MADEIRA.....	22
2.5	MOLHABILIDADE E AVALIAÇÃO DO ACABAMENTO SUPERFICIAL	25
2.6	INTEMPERISMO ARTIFICIAL EM MADEIRAS	27
3	MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1	PREPARO DAS AMOSTRAS E REVESTIMENTO	29
3.2	CARACTERIZAÇÃO COLORIMÉTRICA DAS MADEIRAS REVESTIDAS	30
3.3	DETERMINAÇÃO DA MOLHABILIDADE SUPERFICIAL.....	31
3.4	RESISTÊNCIA A TRAÇÃO PELO MÉTODO <i>PULL-OFF</i> DAS AMOSTRAS REVESTIDAS	31
3.5	ENSAIO DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL	32
3.6	ANÁLISE ESTATÍSTICA	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	CARACTERIZAÇÃO COLORIMÉTRICA	33
4.1.1	Parâmetros colorimétricos	33
4.1.2	Espectro de reflectância.....	40
4.2	MOLHABILIDADE	44
4.3	ADESÃO SUPERFICIAL.....	49
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	54
	REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

A madeira é caracterizada por sua natureza higroscópica, assim como ocorre com todos os materiais porosos, isso permite que a mesma interaja com a água presente no ambiente, para manter o equilíbrio com a umidade relativa e a temperatura (DIETSCH et al., 2015).

Por ser sensível às intempéries, a madeira é geralmente revestida com vernizes, que são transparentes, ou com tintas ou *stains*, que são opacos, os quais mesmo sendo mais eficientes para proteção da madeira contra os raios UV, são menos populares que os vernizes são mais aplicados por preservarem a estética natural da madeira (VARDANYAN; GALSTIAN; RIELD, 2014).

O acabamento aplicado, além de agregar valor, proporciona melhoria estética da madeira usinada, proteção da superfície e maior durabilidade dos produtos derivados, por este motivo é importante analisar a qualidade do revestimento a ser aplicado (PACE et al., 2018).

No entanto, uma grande parte dos revestimentos comerciais são à base de solventes orgânicos com origem no petróleo, sendo associados à poluição de ambientes e prejudiciais à saúde humana durante sua fabricação e aplicação (ZAFAR et al., 2019).

Induzida pela diretiva europeia 1999/13/EG que limita a emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) devido ao uso de solventes orgânicos, uma substituição de revestimentos de madeira convencionais à base de solvente por sistemas de revestimento à base de água e endurecimento UV ocorreu durante os últimos anos (VEIGEL et al., 2014). Por este motivo, há a necessidade da substituição de materiais poliméricos com base no petróleo por materiais biodegradáveis, de origem renovável e com baixa emissão de compostos orgânicos voláteis.

Assim, o uso de revestimentos à base d'água ganha mercado, apesar de serem frequentemente associados à baixa estabilidade e resistência mecânica em comparação aos revestimentos à base de solvente, as indústrias de revestimentos estão buscando aumentar o desempenho dos revestimentos à base d'água (PACHECO et al., 2021).

Uma solução que objetiva o aumento da resistência dos revestimentos, além da capacidade de reduzir custos e influenciar a reologia do mesmo, é a adição de nanopartículas (NIKOLIC; LAWThER; SANADI, 2015). A maioria dos aditivos

atualmente utilizados para aumentar o desempenho dos vernizes a base d'água são nanopartículas inorgânicas como alumínio, silicone, dióxido de sílica, nanopartículas metálicas e óxidos metálicos (PACHECO et al., 2021, POATY et al., 2014, VEIGEL et al., 2014).

Com base na crescente demanda de produtos que sejam ambientalmente amigáveis e que não tenham origem no petróleo, a celulose ganha destaque. É o polímero mais abundante na Terra, renovável, biodegradável e não tóxica, além da possível obtenção em nanoescala (GRÜNEBERGER et al., 2014; DUFRESNE, 2013).

A celulose em sua forma nanoestrutuada possui potencial de utilização em revestimentos por possuir dureza e rigidez substancialmente mais baixas que as nanopartículas inorgânicas, outro benefício da nanocelulose é a superfície polar e reativa, que permite a formação de forças de valência secundárias entre as fibras e o polímero da matriz, sendo hidrofílica em termos de química superficial, dispersa-se bem em meios aquosos, gerando uma mistura homogênea (KLUGE et al., 2017; VEIGEL et al., 2014).

A nanocelulose também tem sido empregada pela facilidade de formar filmes, renováveis e ecologicamente corretos, que podem atuar nos problemas relacionados à adesão na superfície da madeira (YUAN et al., 2021). A adesão é uma das propriedades que deve ser analisada para determinar a qualidade de um revestimento para madeira (DÉSOR et al., 1999).

Além disso, a estrutura de teia formada pela nanocelulose tem a capacidade de atuar nos microporos formados na aplicação do revestimento ou presentes no substrato, aumentando a estabilidade da molhabilidade e a barreira à vapores e gases na superfície do revestimento (ZHANG et al., 2020). Para a qualidade de filmes de revestimento, a molhabilidade é um importante parâmetro a ser analisado, algumas madeiras atingem ótima molhabilidade com ângulos de contato de aproximadamente 30° (FANG; CUI; DU, 2016).

Nesse contexto, aliando as premissas preconizadas por uma bioeconomia de base florestal e o potencial das nanoestruturas de celulose como aditivo em sistemas poliméricos, este trabalho teve como objetivo analisar a influência da adição de nanocelulose em verniz a base d'água nos aspectos estéticos da madeira, molhabilidade e adesão do revestimento, assim como, quando submetidas ao ensaio de intemperismo artificial.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a influência da adição de celulose nanofibrilada em diferentes proporções para atuar como aditivo em verniz a base d'água.

1.1.2 Objetivos específicos

Avaliar a influência do acabamento aplicado nas amostras de madeira:

- Nas propriedades estéticas da madeira (cor);
- Na molhabilidade da madeira;
- Nas propriedades mecânicas de adesão superficial do revestimento;
- Avaliar as propriedades acima citadas quando submetido ao ensaio de intemperismo artificial.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ESPÉCIES MADEIREIRAS ESTUDADAS

Cysneiros et al. (2018) realizaram uma análise da riqueza de espécies madeireiras comercializadas na Amazônia brasileira com base em dados de dez planos de manejo florestal sustentável (PMFS). Dentre as espécies identificadas os autores destacaram 14 espécies consideradas de maior importância comercial, entre elas encontram-se cumaru (*Dipteryx odorata*), muiracatiara (*Astronium lecointei*) e orelha de macaco (*Enterolobium schomburgki*), todas com ampla distribuição geográfica e presença abundante de indivíduos nas florestas da Amazônia, favorecendo seu manejo por meio de PMFS e se destacando entre as principais espécies madeireiras amazônicas.

Ainda no trabalho de Cysneiros et al. (2018) foi feita uma avaliação das variações dos nomes populares das espécies listadas como de maior importância comercial, para as espécies *Dipteryx odorata* e *Astronium lecointei* os nomes populares apresentaram um padrão entre as PMFSs, já a espécie *Enterolobium schomburgki* apresentou uma maior variedade de nomes populares.

A família Fabaceae compreende as espécies *Dipteryx odorata* (Aublet.) Willd (cumaru) e *Enterolobium schomburgkii* (Benth.) Benth, já a espécie *Astronium lecointei* Ducke pertence à família Anacardiaceae.

A madeira de cumaru caracteriza-se por seu uso diversificado, desde a construção civil e naval, até a confecção de postes, móveis, entre outros (NISGOSKI et al., 2012). É uma madeira de difícil trabalhabilidade, porém recebe excelente acabamento no torneamento, apresenta secagem artificial lenta e com baixa incidência de defeitos (NAHUZ et al., 2013).

Anatomicamente, a madeira apresenta porosidade difusa, poros solitários, geminados e múltiplos (3-6), poros pequenos-médios, obstruídos por óleo resina; parênquima axial aliforme losangular, ocasionalmente formando confluências; raios finos e estratificados; fibras de paredes espessas e camadas de crescimento pouco distintas demarcadas pela espessura da parede das fibras, é considerada uma madeira muito pesada, com densidade aparente de 1,09 g/cm³ a 15% de umidade (MAINIERI; CHIMELO, 1989).

A orelha de macaco também conhecida por fava orelha de negro, fava timborana, fava orelha de macaco, entre outras, tem ocorrência nos estados do Acre, Amazonas, Amapá, Pará, Bahia, Mato Grosso e Espírito Santo (MAINIERI; CHIMELO, 1989). Sua árvore pode atingir até 30 m de altura, com tronco de 60-100 cm de diâmetro, possui madeira pesada com densidade aparente de 0,79 g/cm³ a 15% de umidade, dura ao corte e grã de irregular a revessa (LORENZI, 2002).

O cerne da orelha de macaco é de coloração castanho-claro com fundo amarelado e com estrias mais escuras de aspecto fibroso, e alburno creme; o parênquima axial é visível a olho nu, predominantemente aliforme losangular e eventualmente vasicêntrico; os vasos são visíveis a olho nu, solitários e múltiplos, podendo haver de 2 a 4 poros por mm²; raios finos e numerosos, não estratificados, são curtos e irregularmente dispostos. A orelha de macaco é de fácil trabalhabilidade e apresenta bom acabamento, sendo potencialmente indicada para fins mais nobres (MAINIERI; CHIMELO, 1989; GONÇALEZ; GONÇALVEZ, 2001).

A madeira de muiracatiara possui cerne rosado ao castanho escuro avermelhado, com estrias mais escuras; grã irregular e textura média; os anéis de crescimento são indistintos e possui porosidade difusa, os poros são solitários e múltiplos radiais, parcialmente obstruídos por tilos; raios heterogêneos, não estratificados (NISGOSKI et al., 2018).

A muiracatiara é considerada uma madeira pesada com densidade aparente de 0,97 g/cm³ a 15% de umidade. O uso desta espécie está sendo cada vez maior, pois é de fácil trabalhabilidade e permite excelente acabamento, recebendo bem revestimentos superficiais, a madeira é empregada na fabricação de pisos e assoalhos, móveis decorativos, indústrias de embalagens e de painéis (NAHUZ et al., 2013). Porém, se seca ao ar livre, pode apresentar problemas de empenamentos e rachaduras, e se a secagem artificial for rápida, poderão ocorrer rachaduras profundas e endurecimento superficial, afetando a qualidade final do produto (MAINIERI; CHIMELO, 1989).

2.2 REVESTIMENTOS SUPERFICIAIS

A madeira e grande parte dos produtos que são originários dela necessitam de revestimentos para a proteção de possíveis danos causados por seu uso e por estar exposta às intempéries climáticas (DE SOUZA; SILVA; EVANGELISTA, 2011).

Uma maneira de prevenir a degradação sofrida pela madeira é a aplicação de camadas de revestimentos em sua superfície (TEACĂ et al., 2019)

Os revestimentos também tem como função tornara estética do material mais agradável, e podem ser de origem natural ou sintética. Entre os produtos naturais se destacam as ceras e óleos, e entre os sintéticos, as tintas, vernizes e seladoras, por serem os mais utilizados na indústria moveleira (MAIA et al., 2018).

As tintas e stains, são revestimentos opacos, com alta capacidade de proteção da madeira contra os raios UV. Porém, ainda são menos populares que os vernizes, que mesmo sendo transparentes e possuírem desempenho de proteção UV menores, são preferidos pelos usuários por preservarem a estética natural da madeira (VARDANYAN; GALSTIAN; RIELD, 2014).

A aplicação do verniz é feita em adição com um solvente para poder controlar a viscosidade do produto e facilitar sua aplicação. A partir do tipo de solvente pode-se classificar o verniz como base-d'água, caracterizado pela adição de água como solvente, ou base-solvente, caracterizado pela adição de hidrocarbonetos aromáticos, alifáticos, glicóis e álcoois, que são compostos orgânicos voláteis com origem no petróleo (GNECCO; MARIANO; FERNANDES, 2003).

Os vernizes que utilizam a água como solvente estão ganhando espaço no mercado madeireiro, pelo seu desempenho, serem ecologicamente corretos, não inflamáveis, de fácil limpeza, não possuírem odores fortes, de fácil aplicação e cura rápida (VARDANYAN; GALSTIAN; RIELD, 2014; PACHECO et al., 2021).

Além das características já citadas, os revestimentos a base d'água possuem alta resistência ao risco, facilidade em aplicações utilizando spray e boa adesão à madeira (LIPTÁKOVÁ; KÚDELA; SARVAS, 2000).

Uma prática usual é a adição de aditivos ao verniz, seja apenas para reduzir os custos ou também para aumentar a resistência mecânica e influenciar na reologia (NIKOLIC; LAWThER; SANADI, 2015). A maioria dos aditivos atualmente utilizados para aumentar o desempenho dos vernizes a base d'água são nanopartículas inorgânicas como alumínio, silicone, dióxido de sílica, nanopartículas metálicas e óxidos metálicos (POATY et al., 2014; VEIGEL et al., 2014; PACHECO et al., 2021).

2.3 NANOCELULOSE

A celulose é o polímero mais abundante do planeta, renovável, biodegradável e atóxico, isto amplia seu campo de aplicação (DUFRESNE, 2013). Nos vegetais a celulose é predominantemente localizada na parede celular secundária (FIGURA 1). Quando obtida de plantas superiores possui alta resistência à tração, alta cristalinidade e propriedades mecânicas, porém quando obtida de plantas inferiores, como resíduos agrícolas, apresenta menor resistência à tração, cristalinidade e propriedades mecânicas, além de apresentar maiores diâmetros (DHALI et al., 2021; CHERIAN et al., 2022).

Nanocelulose é o termo genérico que abrange todo o leque dos materiais derivados da celulose que possuem diâmetros inferiores a 100 nm e comprimento em alguns micrometros (CHERIAN et al., 2022). Com base na forma de obtenção, morfologia, dimensão, características funcionais e grau de cristalinidade, podem ser definidas como celulose nanocristalina, celulose micro/nanofibrilada e nanocelulose bacteriana (DUFRESNE, 2013; DHALI et al., 2021).

Com o crescente aumento de trabalhos publicados utilizando nanocelulose, as definições e nomenclaturas relacionadas se tornaram numerosas e ambíguas. Com isto, a ISO/TS 20477:2017 tem o objetivo de padronizar a terminologia dos nanomateriais com origem na celulose.

Os principais processos de obtenção da nanocelulose podem ser classificados em *top-down*, no qual as nanopartículas são alcançadas por processos mecânicos, resultando em nanofibrilas de celulose, ou por meio de hidrólise ácida para a obtenção de nanocristais de celulose (DUFRESNE, 2019). Outro processo utilizado é o *bottom-up*, que consiste na biossíntese bacteriana para a obtenção da nanocelulose bacteriana (AMORIM et al., 2020).

Quando obtida por meio da hidrólise ácida, a nanocelulose adota a nomenclatura de nanocristal de celulose, isto porque a região amorfa da fibrila é degradada pela hidrólise permanecendo apenas as regiões cristalinas, por outro lado, quando obtida por processos mecânicos há a presença de regiões amorfas, o que torna estas partículas mais flexíveis (KIAN et al., 2018; DHALI et al., 2021).

Cada um desses processos apresenta suas peculiaridades, porém, o processo mecânico ocasiona uma redução das fibrilas e microfibrilas, e isto causa um aumento na superfície externa, acarretando em uma maior área de contato e maior

Dentre as muitas aplicações da nanocelulose, pode-se ressaltar a atuação como espessante, material de reforço, ou ainda como enchimento em aplicações de revestimento e polímeros biodegradáveis, assim como na fabricação de papel e indústria de embalagens, já no setor farmacêutico, a nanocelulose atua como agente de suporte e de liberação lenta, entre outras aplicações (SZYMONSKA, 2007).

A nanocelulose é capaz de combinar importantes propriedades da celulose como hidrofiliabilidade, capacidade de modificação química e a formação de fibras com morfologia semicristalina. O grande potencial do material está na possibilidade de reforço em materiais compósitos, mas depende de adequada dispersão no meio (ISLAM; ALAM; ZOCCOLA, 2013).

Os materiais compósitos enriquecidos com nanocelulose possuem propriedades mecânicas melhoradas e podem substituir com sucesso muitos componentes convencionais como nanopartículas inorgânicas, confirmando assim seu potencial como um material ecologicamente correto com ampla aplicabilidade (DHALI et al., 2021).

Veigel et al. (2014) estudaram o comportamento mecânico de vernizes para madeira utilizando nanofibrilas de celulose como agente de reforço. Os autores ressaltaram as melhorias nas propriedades mecânicas do revestimento contendo nanofibrilas de celulose quando comparados ao revestimento padrão.

Segundo Dufresne (2019), além da melhoria nas propriedades mecânicas e proteção UV, a durabilidade das tintas e vernizes à base de água pode ser melhorada, assim como as propriedades estabilizantes e espessantes, devido ao efeito de recuperação de viscosidade (tixotropia) induzido pela presença da nanocelulose, a resistência à escorrimo pode ser obtida. O tempo de secagem, atrito e emissões de compostos orgânicos voláteis (VOC) também podem ser significativamente melhorados usando nanocelulose em revestimentos (DUFRESNE, 2019).

2.4 COR DA MADEIRA

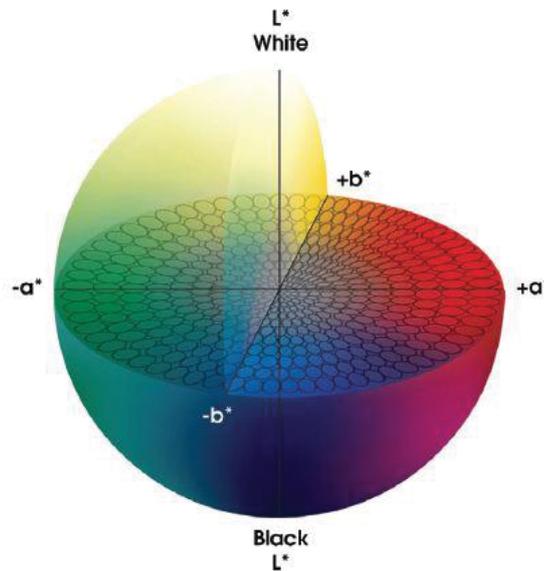
A variação da cor da madeira pode ocorrer rapidamente, pois ela é uma característica sensível, que está relacionada à anatomia e aos constituintes químicos da madeira. Logo, a cor sofre alterações conforme a umidade, temperatura, ataques de organismos xilófagos ou reações fotoquímicas, apesar de sensível é uma característica importante para identificação e aplicação da madeira, ganhando

destaque se associada à textura e desenho, podendo também aumentar o valor comercial de determinadas espécies baseada em padrões de cor (mogno, cerejeira, sucupira) e preferência do mercado consumidor (CAMARGOS; GONÇALEZ, 2001; VARDANYAN, GALSTIAN; RIEDL, 2014; VIEIRA et al., 2019).

A cor é uma característica perceptível à visão humana, contudo, a alta subjetividade das cores e diferenças na iluminação podem implicar em diferentes determinações desta. Assim, métodos quantitativos foram desenvolvidos para sua determinação, empregando variáveis numéricas para representar as interações entre a luz e a superfície (SILVA et al., 2015; SILVA et al., 2019).

A mensuração da cor pode ser feita utilizando a colorimetria, que é uma técnica não destrutiva e está sendo utilizada por diferentes setores industriais a fim de definir e comparar a variação existente em seus produtos. Esta técnica descreve cada elemento da composição de uma cor, numericamente, por meio de aparelhos apropriados e é uma alternativa rápida para verificar a aplicação adequada da madeira, por exemplo, na construção civil ou mobiliário (NISGOSKI et al., 2017; SILVA et al., 2019).

Um dos sistemas aplicados para medição da cor, devido à sua facilidade de interpretação e cálculo de cores diferentes, é o CIE $L^*a^*b^*$ (Comissão Internacional de Iluminantes) (FIGURA 2). Este sistema utiliza os parâmetros colorimétricos de luminosidade (L^*), variando do branco total (100) ao preto absoluto (zero), e as coordenadas cromáticas a^* e b^* , variando de verde (-a) a vermelho (+a) e de azul (-b) a amarelo (+b), analogamente à percepção das cores pelo cérebro, ou seja, cores opostas, sendo que os valores das coordenadas cromáticas encontram-se na faixa de 0 a 60 (LEÃO; ARAÚJO; SOUZA, 2005; ATAYDE; GONÇALEZ; CAMARGOS, 2011).

FIGURA 2 – REPRESENTAÇÃO DAS CORES DO SISTEMA CIE $L^*a^*b^*$ 

FONTE: KONICA MINOLTA SENSING®

Deve-se salientar que a cor da madeira pode apresentar variações dentro do mesmo indivíduo. Camargos e Gonzalez (2001) afirmam em seu trabalho que a cor da madeira pode sofrer influência pelas características gerais como textura, grã e desenho, e conforme o plano de corte (transversal, tangencial e radial).

A colorimetria também é utilizada no segmento de identificação de espécies por ferramentas não destrutivas. Santos et al. (2021a) utilizaram das coordenadas CIELAB e dos espectros visíveis para diferenciação de espécie da família Fabaceae, na Amazônia brasileira, já Vieira et al. (2019) recorreram à colorimetria para distinguir e caracterizar espécimes de Myrtaceae em um remanescente de Mata Atlântica.

Além do uso para a discriminação de espécies, a colorimetria também é utilizada para a predição da densidade, assim como o descrito por Garcia et al. (2014), Sousa et al. (2019) e Costa et al. (2021). Para avaliação de madeira tratada termicamente por Silva, Cremonez e Nisgoski (2019), e para a avaliação de revestimentos como descrito por Vardanyan, Galstian e Riedl (2014), Pace et al. (2018) e Mesquita, Paula e Gonzalez (2020).

Quando utilizada para caracterização de produtos, a análise final da cor garante um padrão de qualidade de mercado exigido mundialmente (ATAYDE; GONÇALEZ; CAMARGOS, 2011). Por essa razão, esta propriedade deve ser incorporada ao planejamento visando à caracterização tecnológica da madeira, para atender aos usos mais nobres deste material (MORI et al., 2005).

Para facilitar comparações da cor entre espécies ou peças de madeira, é utilizado o cálculo da variação total da cor (ΔE^*) pois trata-se apenas de uma informação que representa os três parâmetros do espaço de cor CIE L^* a^* b^* (FERREIRA; SPRICIGO, 2017). O cálculo pode ser expresso pela fórmula 1.

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (1)$$

Onde: ΔE^* = Variação total da cor; ΔL^* = Variação da Luminosidade; Δa^* e Δb^* = Variação das coordenadas cromáticas.

Hikita et al.¹ (2001 citado por BARRETO; PASTORE, 2009) desenvolveram uma classificação da variação da cor (ΔE^*) conforme o QUADRO 1.

QUADRO 1 – CLASSIFICAÇÃO DA VARIAÇÃO TOTAL DA COR (ΔE^*) DE MADEIRAS.

Variação da cor (ΔE^*)	Classificação
0,0 - 0,5	Desprezível
0,5 - 1,5	Ligeiramente perceptível
1,5 - 3,0	Notável
3,0 - 6,0	Apreciável
6,0 - 12,0	Muito apreciável

2.5 MOLHABILIDADE E AVALIAÇÃO DO ACABAMENTO SUPERFICIAL

A molhabilidade é uma propriedade das superfícies que determina o quão rápido um líquido vai espalhar, molhar, ou ser repelido pela superfície, e é de grande valia para uma boa adesão no processo de colagem ou de revestimentos pois no processo de colagem o adesivo deve molhar e penetrar a estrutura da madeira (AKGÜL et al., 2012), o mesmo deve ocorrer com os revestimentos para que tenham uma boa ancoragem na madeira.

Os principais fatores que afetam a molhabilidade da madeira estão relacionados à suas características intrínsecas, como espécie, condições de armazenamento (umidade, luz solar), presença de cerne e alborno, rugosidade,

¹HIKITA, Y.; TOYODA, T.; AZUMA, M. Weathering testing of timber – discoloration. In: IMAMURA, Y. High performance utilization of wood for outdoor uses. Kyoto, Japão: Press-net, 2001.

densidade, processo de secagem e direção anatômica de corte (KALNINS et al., 1988; AMORIM et al., 2013).

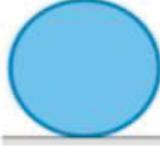
A caracterização da molhabilidade, ou interação e durabilidade de um líquido em um sólido é feita através do ângulo de contato entre as duas fases (SINDERSKI, 2020). O ângulo de contato é uma medida quantitativa da molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido (LIU; TIAN; JIANG, 2013).

O método da gota séssil é um dos métodos mais comuns e simples de se medir ângulo de contato, este método consiste na medida do ângulo θ entre o plano tangente à superfície do líquido e o plano tangente à superfície do sólido (SINDERSKI, 2020). O ângulo de contato é determinado através do ângulo formado entre a superfície plana e a interface do líquido.

Quando utilizados líquidos polares, classificam-se as superfícies como hidrofóbicas quando o ângulo de contato é maior que 90° ou como hidrofílicas, quando o ângulo de contato é menor que 90° (FIGURA 3). Destaca-se ainda a existência de superfícies super-hidrofóbicas ($\theta > 150^\circ$) e super-hidrofílicas ($\theta < 10^\circ$) (WU; BAGHDACHI, 2015). Outro parâmetro associado à caracterização da molhabilidade é a histerese de ângulo de contato, que está associada à facilidade ou dificuldade de uma gota deslizar sobre uma superfície. As superfícies super-hidrofóbicas possuem baixa histerese de ângulo de contato (LATTHE et al., 2012).

Para superfícies hidrofóbicas, que rejeitam a água, a gotícula tem a forma esférica; se a superfície for hidrofílica, a gotícula forma um filme sobre a superfície tornando-a completamente molhada pelo líquido, sendo o ângulo neste caso igual a zero (SOARES et al., 2011).

FIGURA 3 – DIAGRAMA DE GOTAS SOBRE A SUPERFÍCIE COM DIFERENTES GRAUS DE MOLHABILIDADE E CORRESPONDENTES VALORES DE ÂNGULOS DE CONTATO.

	Super- hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de contato	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$



Molhabilidade crescente

FONTE: FERREIRA (2013).

A partir do grau de molhabilidade de uma superfície, pode-se ilustrar que um sólido hidrofílico é aquele que é completamente molhável pela água ou solução aquosa, enquanto um sólido hidrofóbico indica uma molhabilidade parcial deste pela fase aquosa (LIMA; LUZ, 2007).

Alguns dos principais fatores que influenciam a absorção do líquido são a rugosidade e heterogeneidade do filme de acabamento, quanto mais rugoso, maior será a absorção do líquido (LUZ; RIBEIRO; PANDOLFELI, 2008; GÓMEZ; QUINTANA; VILLAR, 2014).

De acordo com Désor et al. (1999), a superfície acabada pode ser avaliada através de ensaios de aderência, resistência ao impacto, abrasividade, entre outros. No entanto, a aderência superficial dos revestimentos pode ser influenciada pelas características intrínsecas, ou inativação superficial da madeira, que conseqüentemente afeta a molhabilidade (CADEMARTORI et al., 2016).

O ensaio de aderência mede o quanto o acabamento aderiu à superfície da madeira, pode ser considerado um dos testes mais importantes, pois analisa a influência da superfície sobre a qualidade do acabamento (SILVA et al., 2010). Quando feita a aplicação da quantidade de demãos indicada pelo fabricante, a estabilidade do verniz é maior e o revestimento tende a aumentar a aderência.

2.6 INTEMPERISMO ARTIFICIAL EM MADEIRAS

Intemperismo é o termo geral utilizado para descrever a degradação de materiais que são expostos ao ar livre, essa degradação ocorre na superfície de qualquer material de origem orgânica, inclusive da madeira, mesmo com acabamento superficial (WILLIAMS et al., 2000).

O intemperismo também pode ser descrito como uma combinação da ação do sol, chuva e vento que ocorre até 2,0 mm abaixo da superfície externa da madeira (HON, 2001). Dentre estes fatores, a exposição à luz ultravioleta, presente na luz solar, é o mais prejudicial, pois inicia modificações químicas dos principais polímeros que constituem a madeira, como a celulose, hemicelulose e, principalmente a lignina (PACE et al., 2018).

O intemperismo resulta em alterações químicas, físicas e anatômicas da madeira, além de alterar algumas de suas características específicas quando exposta, como o brilho, a cor, aumento de rachaduras e da rugosidade superficial

(CADEMARTORI et al., 2015). Gonzalez et al. (2010) afirmam que durante a exposição às intempéries a madeira apresenta inicialmente alterações em sua coloração e posteriormente ocorre a perda de suas propriedades mecânicas.

Para avaliar o impacto da ação do intemperismo com tempo e custos reduzidos, são realizados testes que utilizam câmaras de ensaio de envelhecimento acelerado trabalhando com o controle da atmosfera, monitorando a exposição aos raios UV por meio de reatores fotoquímicos, lâmpadas de luz ultravioleta, e controlando a umidade e temperatura mediante ciclos de exposições (GONÇALEZ et al., 2010).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 PREPARO DAS AMOSTRAS E REVESTIMENTO

Amostras de madeira das espécies *Dipteryx* sp., *Astronium lecointei* e *Enterolobium schomburgkii*, que a partir de agora serão tratadas pelo nome popular de cumaru, muiracatiara e orelha de macaco respectivamente, foram disponibilizadas pelo laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira - UFPR. As amostras se encontravam em padrão comercial de piso, secas e em teor de umidade de equilíbrio com o ambiente ($12\% \pm 1\%$), além de conter somente peças de cerne.

Antes dos ensaios, a superfície longitudinal de cada corpo-de-prova foi preparada passando por lixamento nas lixas de grão 80 e 120 para evitar a influência dos efeitos da oxidação e das marcas de serra nos resultados.

A nanocelulose (CNF) utilizada foi disponibilizada pelo *Process Development Center*, da Universidade de Maine, EUA, proveniente de polpa celulósica originada de um *mix* de espécies de coníferas, caracterizada pela instituição com largura nominal da fibra de 50 nm. A suspensão apresentou 4,33% de teor de sólidos (teor de fibras) na suspensão no momento da realização deste trabalho.

O verniz utilizado foi Verniz Marítimo Base Água (YO.1371.00) da Sayerlack, de cor transparente, acabamento acetinado e $38,35 \pm 2\%$ de teor de sólidos. Segundo informações do fabricante, a diluição do verniz deve ser feita de 10 a 15% com água.

Foram realizadas três diferentes misturas de revestimento, uma contém verniz diluído em 10% de água, e outras duas com teores de nanocelulose de 0,5% e 2% com base no teor de sólidos do verniz, valores estabelecidos com bases em trabalhos prévios desenvolvidos pelo grupo de pesquisa.

Para todas as misturas foi feita agitação mecânica por 10 min a 2000 rpm até a obtenção de uma mistura homogênea, sem a observação de corpo de fundo após a agitação. A viscosidade dos revestimentos foi analisada em um viscosímetro Brookfield, com taxa constante de 20 rpm durante cinco minutos. Para o verniz padrão com diluição em 10% de água a viscosidade apresentada foi de 851,1 cp, para verniz + 0,5% CNF foi 1.705 cp e para verniz + 2,0% CNF foi 4.876 cp

O cálculo para a determinação da quantidade de nanocelulose a ser adicionada teve como base o método adotado por Veigel et al. (2014), conforme a seguinte fórmula:

$$\% \text{ Celulose} = \frac{m_s \times SC_s}{m_c \times SC_c} \times 100 \quad (2)$$

Onde: m_s = massa de nanocelulose, SC_s = teor de sólidos da nanocelulose, m_c = massa do verniz, SC_c = teor de sólidos do verniz.

Foi realizada aplicação por pincelamento com pausa para secagem entre demãos de 4 horas, conforme indicado pelo fabricante. Após a aplicação e secagem da primeira demão, as amostras passaram por lixamento suave com lixa de grão 120 e então foi feita a aplicação da segunda e terceira demãos, que passaram pelo mesmo processo de secagem. Para cada aplicação foi mensurada em balança analítica a massa da camada úmida que foi aplicada às peças, por meio de pesagem do material antes e após o pincelamento.

Após a aplicação do revestimento as amostras passaram por um período mínimo de sete dias em sala climatizada com temperatura de 20 ± 2 °C e $60 \pm 5\%$ de umidade relativa, para então serem realizados todos os testes propostos.

3.2 CARACTERIZAÇÃO COLORIMÉTRICA DAS MADEIRAS REVESTIDAS

As informações de cor foram obtidas em um espectrofotômetro Konica Minolta CM-5, com faixa espectral de 350 nm à 750 nm, operando com padrão de luz D65 e ângulo de observação de 10° (CIE $L^*a^*b^*$ standard). Foram obtidos os espectros e os valores de luminosidade (L^*), coordenada cromática vermelho-verde (a^*) e coordenada cromática azul-amarelo (b^*). Com os valores anteriores foram calculados a saturação (C^*) e o ângulo de tinta (h) de acordo com as equações (3) e (4), respectivamente.

$$C^* = \sqrt[2]{(a^{*2} + b^{*2})} \quad (3)$$

$$h = \arctg \frac{b^*}{a^*} \quad (4)$$

Além dos parâmetros já citados também foi calculada a diferença de cor ΔE^* para mensurar a variação total da cor após a aplicação dos filmes de acabamento. O cálculo pode ser expresso pela seguinte fórmula:

$$\Delta E^* = \sqrt[2]{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (5)$$

Onde: ΔE^* = Variação total da cor; ΔL^* = Variação da Luminosidade; Δa^* e Δb^* = Variação das coordenadas cromáticas.

3.3 DETERMINAÇÃO DA MOLHABILIDADE SUPERFICIAL

A molhabilidade das amostras foi analisada pela técnica do ângulo de contato pelo método gota séssil, utilizando um goniômetro modelo Drop Shape Analysis (DSA) da marca KRÚSS. Foram dispensadas três gotas de 5 μ L cada de água destilada através de uma seringa colocada perpendicularmente à superfície da amostra. Os valores do ângulo de contato foram medidos a cada cinco segundos, nos tempos $t=5s$, $t=10s$, $t=15s$, $t=20s$, $t=25s$ e $t=30s$.

O trabalho de adesão (WoA), definido pelo trabalho necessário para separar o líquido da superfície sólida pode ser obtido medindo a tensão superficial do líquido (γ_{lv}) e o ângulo de contato (θ). A informação de adesão foi apresentada pelo *software* DSA4 utilizado para o cálculo do ângulo de contato. Esta propriedade pode ser calculada conforme a Equação de Young-Dupré (Equação 6).

$$WoA = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta) \quad (6)$$

Onde: γ_{lv} = tensão superficial da interface líquido-vapor e θ = ângulo de contato.

3.4 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO PELO MÉTODO *PULL-OFF* DAS AMOSTRAS REVESTIDAS

A adesão do revestimento ao substrato foi mensurada pela técnica de resistência à tração pelo método *pull-off*, com base na norma ASTM D4541 (ASTM,2009). Utilizou-se um equipamento Posi Test AT-A *pull-off* adhesion tester (DeFelsko, USA). Três peças metálicas (*dollies*) com 20mm de diâmetro foram fixadas em cada uma das amostras com o auxílio de uma resina epóxi bicomponente com tempo de cura mínimo de 24 horas antes da realização do teste. Neste trabalho foi determinado 48 horas como tempo padrão de cura, pois a resina se mostrou ainda úmida após 24 horas. Os ensaios de adesão revestimento/substrato foram realizados com a aplicação de uma taxa constante de 0,2 MPa/s para a obtenção da resistência

máxima do revestimento até o arrancamento da peça metálica fixada à superfície das amostras.

3.5 ENSAIO DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL

O ensaio foi realizado em uma câmara de intemperismo artificial, modelo BASS-UV-STD-SPRAY-4400/2013, com radiação luminosa de $1,35\text{W/m}^2/\text{nm}$, conforme procedimento descrito pela norma *American Society for Testing and Materials* – ASTM G154 (ASTM, 2017). Cada ciclo simulado pela câmara representou os efeitos de degradação causados pela luz solar (8h na faixa do ultravioleta a $60 \pm 3^\circ\text{C}$), chuva (0,20h de spray de água) e orvalho (3,40h de condensação a $50 \pm 3^\circ\text{C}$) na superfície das amostras. Foram realizados 20 ciclos, cada um com 12h de duração, totalizando 240h de exposição.

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para analisar a significância dos resultados, utilizou-se a computação estatística e o ambiente de programação gráfica R 4.0.2 (R Core Team, 2020). Após a confirmação da normalidade (Kolmogorov–Smirnov) a comparação de médias pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro foi realizada para verificar se existiam diferenças nas propriedades entre o verniz, o verniz com adição de nanocelulose em diferentes proporções e após o ensaio de intemperismo.

A análise dos componentes principais (PCA) foi realizada no software R, aplicando os pacotes FactoMineR (LÊ; JOSSE; HOSSON, 2008) e factoextra (KASSAMBARA; MUNDT, 2017). A PCA foi aplicada para verificar o comportamento das espécies em relação aos espectros obtidos com as diferentes variações do revestimento aplicados e o ensaio de intemperismo artificial, com dados originais e segunda derivada de Savitzky-Golay, com suavização = 3.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO COLORIMÉTRICA

4.1.1 Parâmetros colorimétricos

Inicialmente, foram comparadas as médias dos parâmetros colorimétricos (L^* , a^* , b^* , C^* e h) e a classificação da cor para as três espécies estudadas (TABELA 1), para compreender o comportamento das amostras.

TABELA 1 – PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS MÉDIOS E CLASSIFICAÇÃO DA COR DAS AMOSTRAS *IN NATURA*

Espécie	L^*	a^*	b^*	C^*	h	Cor (*)
Cumaru 	52,24 b (4,61)	11,06 b (1,45)	20,22 b (3,49)	23,09 c (3,51)	61,06 b (3,42)	Marrom-claro
Muiracatiara 	50,93 b (5,34)	14,26 a (2,00)	21,12 b (3,57)	25,51 b (3,92)	55,81 c (2,69)	Marrom-avermelhado
Orelha de macaco 	58,25 a (3,45)	11,29 b (1,14)	28,23 a (2,66)	30,44 a (2,51)	68,08 a (2,75)	Marrom-oliva

FONTE: A autora (2022).

Em que: L^* = luminosidade; a^* = coordenada do eixo cromático vermelho-verde; b^* = coordenada do eixo cromático azul-amarelo; C^* = saturação ou cromaticidade; h = ângulo de tinta; médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não diferiram estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey; desvio padrão em parênteses.

(*) Grupo de cores baseado em Camargos e Gonzalez (2001).

Considerando os intervalos dos parâmetros colorimétricos das amostras, foi possível fazer a classificação das três espécies analisadas em três diferentes padrões de cores, porém todos com nuances de marrom. Melo et al. (2019) afirmaram que a

formação de grupos de cores para madeira é uma vantagem para a comercialização, pois frequentemente clientes buscam madeiras com padrões estéticos pré-estabelecidos. Os autores ainda alertam que a variação da cor pode ocorrer por conta da complexa anatomia e composição química da madeira, visto que os extrativos presentes na superfície influenciam a tonalidade.

Baseado no parâmetro L^* , Camargos e Gonzalez (2001), sugeriram a classificação de madeiras em duas categorias, sendo um grupo de espécies de madeiras escuras por possuírem luminosidade menor ou igual a 56 ($L^* \leq 56$), e o outro grupo de espécies de madeiras claras, por apresentarem luminosidade maior do que 56 ($L^* > 56$). Logo, as espécies cumaru e muiracatiara são consideradas escuras (L^* entre 52,24 e 50,93), e a espécie orelha de macaco considera clara ($L^* = 58,25$).

Referente às coordenadas cromáticas, para todas as espécies, os parâmetros a^* e b^* exibiram valores positivos, apresentando cromaticidade vermelha e amarela (LIMA et al., 2013), e sendo classificados no primeiro quadrante CIE $L^*a^*b^*$, sendo este o padrão esperado para madeiras (SOUSA et al., 2019). Quando comparado à literatura, cumaru apresentou valores médios de $L^*a^*b^*$ semelhantes aos encontrados por Santos et al. (2021a), obtendo a mesma classificação de cor “marrom-claro”. Para muiracatiara foram observados valores próximos aos encontrados por Silva et al. (2017), porém a classificação de cor não foi semelhante. Nishino et al. (1998) em seu trabalho fizeram a descrição colorimétrica de madeiras da Guiana francesa e a espécie orelha de macaco estava entre as estudadas, apresentando comportamento semelhante ao encontrado neste estudo.

Camargos e Gonzalez (2001) afirmam que a saturação (C^*) possui grande relação com a cor amarela nas madeiras, podendo ser confirmada a relação dos maiores valores do parâmetro C^* com os maiores valores do parâmetro b^* das espécies citadas. O parâmetro h confirma a diferença na tonalidade das espécies, sendo que orelha de macaco apresenta os maiores valores, seguida do cumaru e muiracatiara com os menores valores.

As diferenças entre os valores absolutos apresentados neste estudo em comparação aos descritos na literatura estão relacionados a fatores como, idade, teor de umidade, características anatômicas e químicas, densidade da madeira, fatores climáticos e posição no tronco (SILVA et al., 2017; SOUSA et al., 2019; VIEIRA et al., 2019).

Além da comparação entre os parâmetros colorimétricos das amostras *in natura*, também foi feita a comparação das médias dentro do nível espécie para cada revestimento aplicado para observar o desempenho da nanocelulose na estética da madeira com os revestimentos, antes e após do processo de intemperismo artificial. (TABELA 2).

Para o parâmetro L^* as amostras *in natura* apresentaram os maiores valores e se distinguiram estatisticamente de todos os revestimentos, para todas as espécies. As espécies cumaru e orelha de macaco apresentaram o mesmo comportamento para este parâmetro, em ambas as espécies, somente a madeira *in natura* foi estatisticamente diferente dos revestimentos aplicados, e estes foram estatisticamente semelhantes independente do percentual de nanocelulose ou do intemperismo.

TABELA 2 – MÉDIA DOS PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS PARA OS DIFERENTES REVESTIMENTOS PARA CADA ESPÉCIE.

Revestimento	L*	a*	b*
Cumaru			
<i>In natura</i>	52,24 a (4,61)	11,06 c (1,45)	20,22 b (3,49)
Verniz padrão	42,12 b (2,55)	14,71 ab (1,13)	26,08 a (2,50)
Verniz padrão pós intemperismo	41,70 b (2,85)	15,65 a (1,09)	27,88 a (3,28)
Verniz + 0,5% CNF	41,87 b (2,35)	15,01 ab (1,00)	25,88 a (2,63)
Verniz + 0,5% CNF pós intemperismo	41,18 b (2,46)	15,61 a (0,97)	26,83 a (2,90)
Verniz + 2,0% CNF	44,22 b (3,17)	14,06 b (0,80)	25,57 a (1,99)
Verniz + 2,0% CNF pós intemperismo	42,41 b (1,46)	15,35 ab (1,02)	26,73 a (1,87)
Muiracatiara			
<i>In natura</i>	50,93 a (5,34)	14,26 c (2,00)	21,12 d (3,57)
Verniz padrão	41,61 bc (5,58)	17,97 ab (2,05)	30,05 ab (5,07)
Verniz padrão pós intemperismo	39,34 bc (5,14)	18,31 ab (3,21)	28,49 ab (5,26)
Verniz + 0,5% CNF	44,59 b (3,95)	17,88 ab (1,68)	31,53 a (3,93)
Verniz + 0,5% CNF pós intemperismo	41,24 bc (1,29)	19,54 a (2,83)	30,88 ab (3,52)
Verniz + 2,0% CNF	43,05 b (3,24)	16,47 b (0,97)	26,58 bc (2,82)
Verniz + 2,0% CNF pós intemperismo	36,23 c (2,79)	18,27 ab (0,98)	23,23 cd (2,26)
Orelha de macaco			
<i>In natura</i>	58,25 a (3,45)	11,29 d (1,14)	28,23 c (2,66)
Verniz padrão	49,49 b (3,08)	15,22 bc (0,55)	37,94 ab (3,61)
Verniz padrão pós intemperismo	50,65 b (2,61)	16,13 ab (0,84)	38,93 ab (2,08)
Verniz + 0,5% CNF	50,62 b (2,89)	14,63 c (0,52)	37,58 ab (2,38)
Verniz + 0,5% CNF pós intemperismo	51,07 b (2,45)	16,35 a (0,68)	39,87 a (1,75)
Verniz + 2,0% CNF	50,95 b (1,51)	15,09 bc (0,66)	36,6 b (1,09)
Verniz + 2,0% CNF pós intemperismo	51,05 b (1,53)	16,51 a (0,80)	37,42 ab (1,44)

FONTE: A autora (2022).

Em que: L* = luminosidade; a* = coordenada do eixo cromático vermelho-verde; b* = coordenada do eixo cromático azul-amarelo; médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna para cada espécie, não diferiram estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey; desvio padrão em parênteses.

A coordenada a* (eixo vermelho-verde) é considerada a principal coordenada para alteração de cor da madeira entre espécies (GARCIA et al., 2014). Em geral, a adição dos filmes de acabamento fez com que o valor de a* aumentasse,

intensificando a coordenada cromática vermelha. Martins, Sucupira e Soares (2015) afirmam que a cor observada, será a cor complementar refletida no determinado comprimento de onda. Como este comportamento foi observado para todas as amostras com revestimento, possivelmente alguma substância química presente no verniz, base para todos os acabamentos, absorveu um determinado comprimento de onda que conseqüentemente refletiu maiores tonalidade de vermelho.

A coordenada b^* seguiu o mesmo padrão da coordenada a^* , as amostras *in natura* de cada espécie apresentaram os menores valores, após a aplicação do revestimento, todas as amostras intensificaram as coordenadas cromáticas.

Ao aplicar os revestimentos, independente da adição de nanocelulose, ocorreu o escurecimento das madeiras estudadas. E este comportamento também foi observado por Mesquita, Paula e Gonzalez (2020) que estudaram a colorimetria e espectroscopia no infravermelho médio em madeira de curupixá frente ao intemperismo artificial, e também por Silva, Pastore e Pastore (2007), que em seu estudo utilizaram cinco espécies de madeiras tropicais frente ao intemperismo, ambos os trabalhos utilizaram verniz e *stain* como acabamento. A partir deste ponto pode-se afirmar que a adição de nanocelulose não foi o principal fator de influência na cor dos revestimentos.

Na análise da variação total da cor (ΔE^*), determinada pela equação 5, são consideradas as diferenças entre as coordenadas cromáticas e a luminosidade (TABELA 3) e assim, fornece uma visão mais ampla da variação de cor entre os tipos de filme de acabamento antes e depois do ensaio de intemperismo.

TABELA 3 – VARIAÇÃO TOTAL DA COR (ΔE^*) ENTRE OS FILMES DE REVESTIMENTO APÓS O INTEMPERISMO.

Esp.	Revestimento	Tratamento	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*	Classificação
Cumaru	Verniz padrão	Pré-intemperismo x Pós-intemperismo	-0,43	0,94	1,80	2,08	Notável
	Verniz + 0,5% CNF		-0,69	0,60	0,95	1,32	Ligeiramente perceptível
	Verniz + 2,0% CNF		-1,81	1,29	1,16	2,50	Notável
Muiracatiara	Verniz padrão	Pré-intemperismo x Pós-intemperismo	-2,27	0,34	-1,56	2,77	Notável
	Verniz + 0,5% CNF		-3,35	1,66	-0,65	3,80	Apreciável
	Verniz + 2,0% CNF		-6,82	1,80	-3,36	7,81	Muito apreciável
Orelha de macaco	Verniz padrão	Pré-intemperismo x Pós-intemperismo	1,16	0,90	0,99	1,77	Notável
	Verniz + 0,5% CNF		0,45	1,72	2,29	2,90	Notável
	Verniz + 2,0% CNF		0,10	1,42	0,82	1,64	Notável

FONTE: A autora (2022).

Após a aplicação das variações de revestimento, a variação total da cor (ΔE^*) foi classificada como muito apreciável para todos os revestimentos quando comparados ao verniz padrão. Após o ensaio de intemperismo artificial, a variação total da cor foi comparada novamente (TABELA 3), comparando o mesmo tipo de revestimento e variando o tipo de tratamento (intemperismo), neste cenário a variação da cor não foi tão evidente, mas ainda assim houve variação.

Apesar das amostras com adição de nanocelulose possuírem variação da cor, Vardanyan, Galstian e Riedl (2014) comentam em seu trabalho que, quando exposta ao intemperismo, a madeira que possui acabamento com verniz e adição de nanocelulose (1 e 2% de consistência) aumenta o desempenho de intemperismo na superfície envernizada e melhora a resistência ao desvio de cor, por conta da absorção da luz UV pela celulose e degradação desta na camada de revestimento protegendo a madeira das alterações provocadas pelo intemperismo.

Para este trabalho somente o revestimento contendo Verniz + 0,5% CNF para a espécie cumaru apresentou classificação da variação total da cor após o ensaio de intemperismo inferior ao revestimento contendo somente verniz. Para muiracatiara e orelha de macaco, os revestimentos contendo verniz padrão teve melhor desempenho na variação total da cor após o ensaio de intemperismo.

Após a análise dos dados médios dos parâmetros colorimétricos $L^*a^*b^*$ verificou-se que existem semelhanças entre os revestimentos contendo ou não

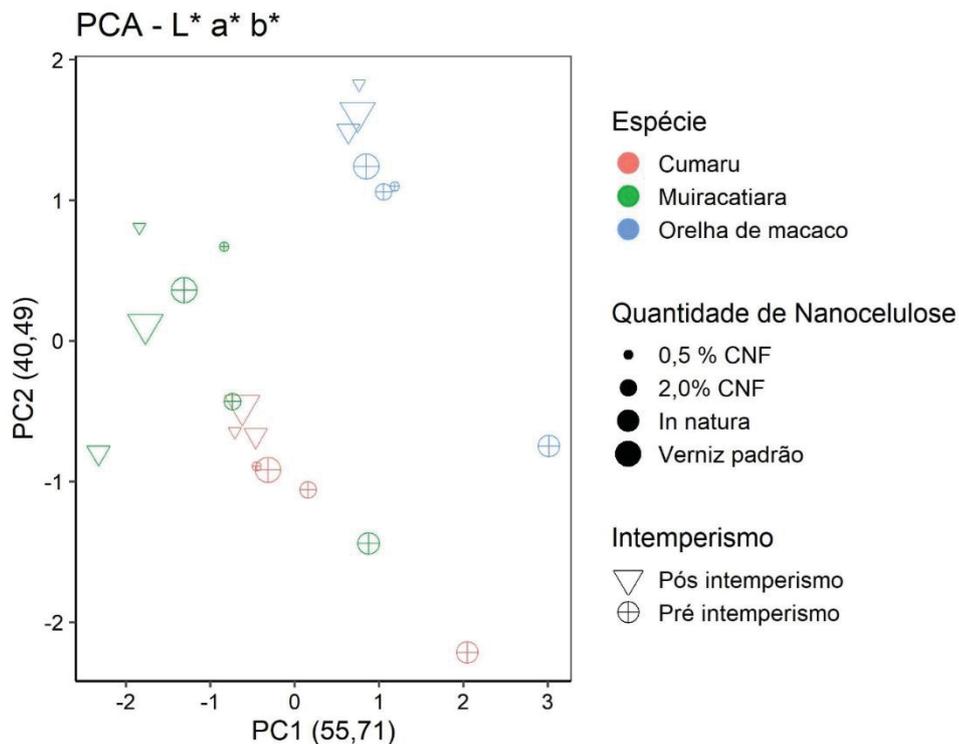
nanocelulose e antes e após o ensaio de revestimento. Assim, para identificar a possível identificação das amostras, foi realizada a análise de componentes principais (PCA) com os parâmetros colorimétricos (FIGURA 4). A PCA pode formar grupos de indivíduos com base na semelhança em seus parâmetros.

A análise de PCA utilizando os parâmetros colorimétricos L^* a^* b^* apresentou importantes informações sobre a distinção das espécies, dos revestimentos, das amostras *in natura* e do processo de intemperismo.

As amostras *in natura* se mantiveram afastadas de todas as demais que possuíam algum tipo de revestimento. Para muiracatiara as amostras não apresentaram padrão de agrupamento, havendo uma sobreposição do revestimento contendo Verniz + 2,0% CNF com a amostra de cumaru contendo Verniz padrão após o intemperismo.

O uso dos parâmetros colorimétricos para análise de componentes principais se mostra potencial para a discriminação de espécies. Vieira et al. (2019) e Santos et al. (2021a, 2021b) apresentaram em seus trabalhos resultados promissores utilizando a técnica.

FIGURA 4 – GRÁFICO DE SCORES DO PCA COM OS PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS DAS ESPÉCIES ESTUDADAS



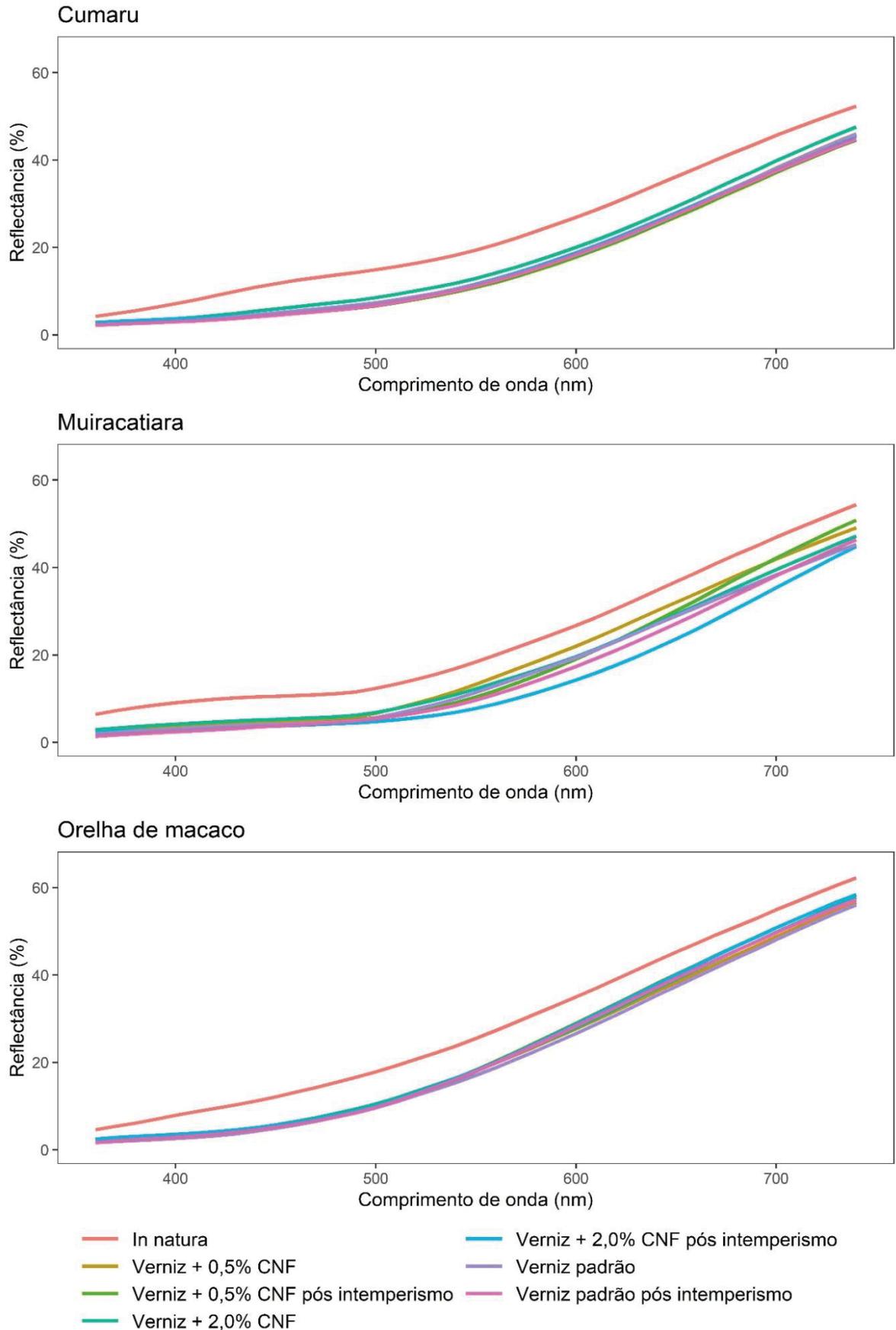
FONTE: A autora (2022).

4.1.2 Espectro de reflectância

Na Figura 5, são apresentados os espectros médios na região do visível das madeiras estudadas. De maneira geral, a aplicação dos revestimentos causou uma redução na reflectância e destacando as amostras *in natura* com perfil da curva apresentando elevados valores de reflectância e se afastando das curvas das amostras com revestimento, esse comportamento se repetiu para todas as espécies.

Apesar do comportamento das curvas das amostras com revestimento serem semelhantes, há uma sutil diferenciação da curva das amostras com Verniz + 2,0% de CNF, para a espécie Cumaru. Já para os demais revestimentos, para a mesma espécie, houve uma sobreposição das curvas, apresentando semelhantes padrões de reflectância ao longo do comprimento de onda independente da adição de nanocelulose e do ensaio de intemperismo artificial.

FIGURA 5 – ESPECTROS MÉDIOS NA REGIÃO DO VISÍVEL DAS ESPÉCIES



FONTE: A autora (2022).

Para muiracatiara a sobreposição das curvas das amostras contendo revestimentos ocorre entre os comprimentos de onda compreendidos entre 360 – 520 nm, a partir deste comprimento de onda, onde ocorre transição de cores e as cores predominantes passam a ser cores quentes, o perfil das curvas de reflectância são alterados por conta da influência das tonalidades de vermelho, ressaltando que naturalmente a coloração da madeira de muiracatiara possui nuances avermelhadas e desenho característico, que foram mais afetadas pela adição do revestimento e ação do intemperismo, seja com nanocelulose ou não.

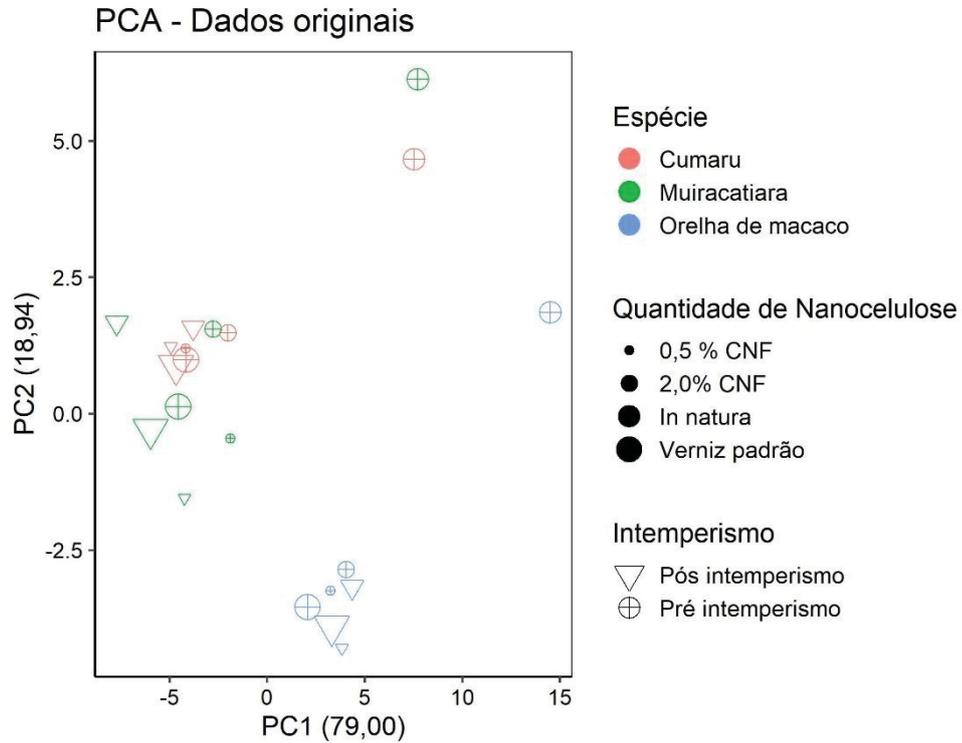
Para orelha de macaco a sobreposição das curvas de reflectância das amostras contendo revestimento e após o intemperismo foi padrão para todo o comprimento de onda. Comportamento similar foi observado por Santos et al. (2021a) em seu estudo com seis espécies da família Fabaceae, entre elas uma espécie do gênero *Enterolobium*, também com influência da cor vermelha.

Para verificar a variação da reflectância, foi feita uma análise de componentes principais (PCA) com os espectros originais das espécies estudadas. A PCA realizada com os espectros originais (FIGURA 6) possui alto índice de significância da PC1 (79,0%). As amostras *in natura* mantiveram o comportamento diferenciado das amostras com revestimento, sendo estas as mais afastadas dos grupos formados. Houve também a formação de um grupo da espécie orelha de macaco, com os dados de antes e depois do intemperismo.

Buscando alternativas para melhor distinção dos revestimentos e do ensaio de intemperismo, os dados foram transformados em segunda derivada (FIGURA 7). A utilização da PCA com dados em segunda derivada é frequente para a distinção de espécies. Nisgoski et al. (2017) utilizaram em seu trabalho para a distinção de amostras de eucalipto, e Vieira et al. (2019) para espécies de Myrtaceae da floresta ombrófila mista.

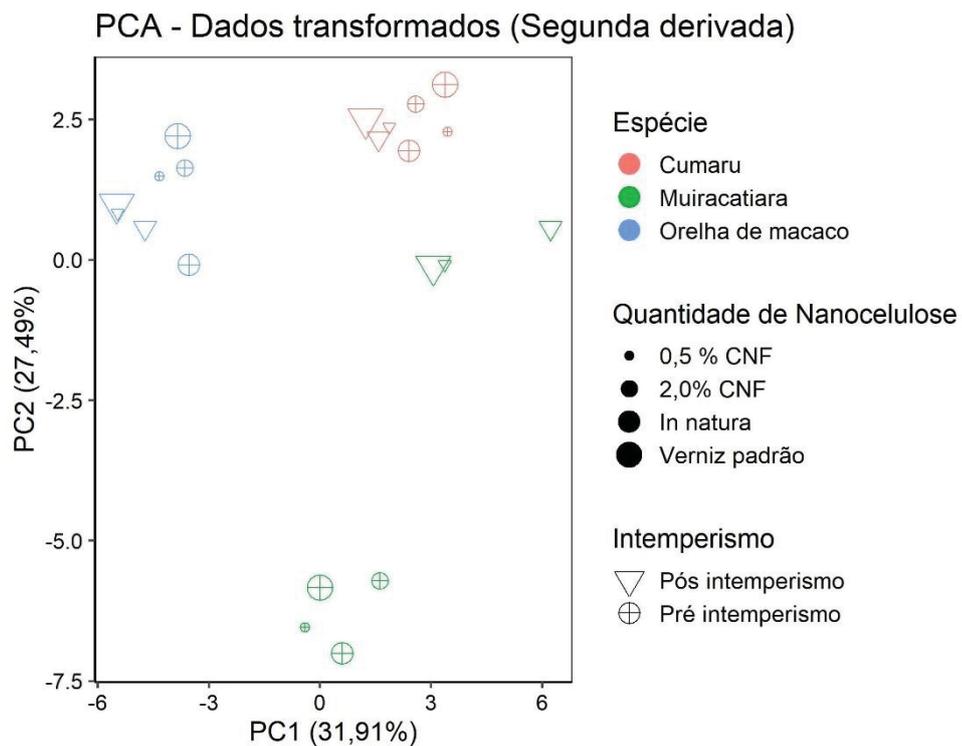
A PCA utilizando os dados transformados em segunda derivada (FIGURA 7) apresentou valores mais satisfatórios. De maneira geral, as diferentes espécies trabalhadas tiveram a formação de grupos separados, não havendo confusão entre espécies. Além do fato de terem se formados grupos distintos com as amostras antes e após o ensaio de intemperismo artificial, chamando a atenção para os grupos formados da espécie muiracatiara.

FIGURA 6 – GRÁFICO DE SCORES DO PCA COM O ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DAS ESPÉCIES ESTUDADAS



FONTE: A autora (2022).

FIGURA 7 – GRÁFICO DE SCORES DO PCA COM O ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA EM SEGUNDA DERIVADA DAS ESPÉCIES ESTUDADAS



FONTE: A autora (2022).

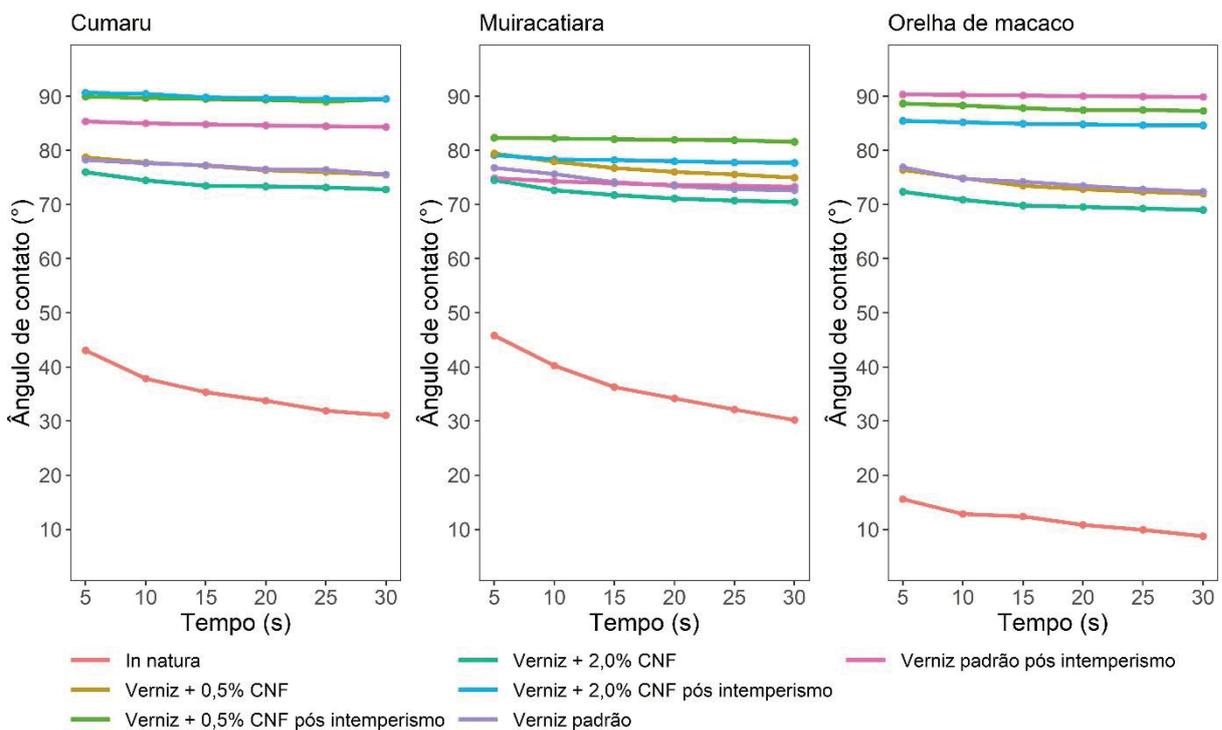
Considerando as amostras antes do ensaio de intemperismo é mais clara a distinção entre os tipos de acabamento aplicado, neste ponto a PCA com os dados em segunda derivada aponta a influência da adição da nanocelulose, não sendo este tipo de revestimento semelhante ao verniz padrão.

Após o ensaio de intemperismo artificial, as amostras das espécies muiracatiara e orelha de macaco apresentaram variações em suas características semelhantes para os revestimentos com verniz padrão e contendo 0,5% CNF no verniz. Segundo Hongyu, Sandanielo e De Oliveira Junior (2016) na PCA o agrupamento de amostras é resultante da semelhança entre as variações das características do material analisado.

4.2 MOLHABILIDADE

O ângulo de contato aparente (CA) para as amostras com as variações de revestimentos foi analisado durante 30 segundos, com suas medidas tomadas a cada cinco segundos. A cinética do ângulo de contato aparente por espécie ao decorrer do tempo analisado consta na Figura 8.

FIGURA 8 – ÂNGULO DE CONTATO APARENTE DAS ESPÉCIES ESTUDADAS



FONTE: A autora (2022).

Observa-se que o ângulo de contato aumentou para todas as madeiras revestidas, independentemente da condição de tratamento, e com maior estabilidade do ângulo de contato ao decorrer do tempo analisado. Os valores do material revestido permaneceram entre 70 e 90°, denotando um caráter mais hidrofóbico. Por outro lado, a madeira in natura apresentou um comportamento de material hidrofílico, isto é, redução do ângulo de contato em função do tempo.

Da Fonte, Carneiro e Muniz (2018) apresentaram em seu trabalho ângulo de contato próximo à 72° para a madeira de *Cryptomeria japonica* revestida com verniz à base d'água.

Para todas as espécies o comportamento do ângulo de contato das amostras revestidas mostrou um declínio nas curvas, principalmente no tempo 15s, apresentando uma tendência a estabilizar o ângulo de contato com o decorrer do tempo. Após o período de intemperismo artificial, as amostras apresentaram ângulo de contato com maior estabilidade ao longo do tempo analisado. Destaca-se as espécies cumaru e orelha de macaco com ângulos próximos a 90°.

A presença de CNF nos revestimentos para as espécies cumaru e muiracatiara após o ensaio de intemperismo artificial contribuiu para uma menor degradação do revestimento se comparado ao verniz padrão. Além disso, a presença de 0,5% CNF no verniz se mostrou mais satisfatória que 2,0% de CNF para a espécie muiracatiara após o intemperismo, este comportamento pode ter ocorrido devido às alterações da rugosidade superficial, que segundo Wenzel (1936), é um fator determinante para as variações do ângulo de contato, pois pode aumentar o espalhamento do líquido.

As médias dos valores de ângulo de contato aparente para cada tempo e cada revestimento são apresentadas na Tabela 4. Além dos valores de ângulo de contato, foi mensurado o coeficiente de trabalho de adesão inicial e final.

Após 5s, as amostras contendo o revestimento de verniz + 2,0% CNF para as espécies muiracatiara e orelha de macaco apresentaram os menores valores de ângulo de contato. Já para a espécie cumaru os valores foram estatisticamente semelhantes. Com o decorrer dos tempos analisados o comportamento dos revestimentos para a espécie cumaru se manteve o mesmo, havendo uma ligeira alteração para o revestimento contendo 2,0% CNF em 25 segundos, mas ao final da

análise o CA se manteve estatisticamente semelhante aos demais revestimentos, não havendo impacto negativo da adição de CNF.

TABELA 4 – ÂNGULO DE CONTATO APARENTE DAS AMOSTRAS APÓS APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

Revestimento	CA (°)						WoA (5s)	WoA (30s)
	5s	10s	15s	20s	25s	30s		
Cumaru								
Verniz padrão	78,23 a (2,37)	77,63 a (2,43)	77,31 a (2,75)	76,55 a (2,92)	76,41 a (2,97)	75,60 a (2,93)	86,78 a (2,90)	90,01 a (5,06)
Verniz + 0,5% CNF	78,74 a (4,56)	77,78 a (5,06)	77,19 a (5,08)	76,35 a (4,87)	77,05 a (3,53)	74,67 a (5,75)	86,14 a (5,53)	91,06 a (6,11)
Verniz + 2,0% CNF	76,02 a (3,31)	74,48 a (3,38)	73,5 a (3,77)	73,39 a (3,11)	73,20 b (3,21)	72,80 a (3,36)	89,48 a (4,02)	93,39 a (4,01)
Muiracatiara								
Verniz padrão	76,79 ab (2,30)	75,66 a (2,49)	74,18 ab (2,56)	73,44 ab (2,60)	72,84 ab (2,24)	74,98 a (1,80)	88,55 ab (2,82)	93,63 ab (2,16)
Verniz + 0,5% CNF	79,48 a (3,15)	77,96 a (3,02)	76,78 a (3,21)	76,03 a (3,05)	75,58 a (2,81)	72,63 ab (2,59)	85,25 b (3,88)	90,77 b (3,15)
Verniz + 2,0% CNF	74,50 b (3,56)	72,66 b (3,14)	71,76 b (3,35)	71,13 b (3,54)	70,76 b (3,58)	70,48 b (3,58)	91,32 a (4,28)	96,14 a (4,17)
Orelha de macaco								
Verniz padrão	76,90 a (3,06)	74,78 a (3,10)	74,26 a (3,39)	73,48 a (3,21)	72,85 a (3,29)	72,39 a (3,10)	88,42 b (3,74)	93,89 b (3,74)
Verniz + 0,5% CNF	76,42 a (3,77)	74,92 a (3,94)	73,48 a (3,35)	72,86 a (3,29)	72,36 a (3,04)	72,00 a (2,93)	88,99 b (4,63)	94,35 b (3,53)
Verniz + 2,0% CNF	72,38 b (2,41)	70,88 b (2,07)	69,84 b (2,23)	69,58 b (2,32)	69,32 b (2,38)	69,00 b (2,37)	93,91 a (2,90)	97,92 a (2,79)

FONTE: A autora (2022).

NOTA: Médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não apresentam diferença estatística ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey para cada espécie; desvio padrão em parênteses.

O comportamento do CA ao longo do tempo analisado, para as espécies muiracatiara e orelha de macaco seguiu o mesmo padrão, onde o revestimento verniz + 0,5% CNF teve um comportamento favorável quando comparado ao revestimento com 2,0% de CNF.

Pacheco et al. (2021) em seu trabalho, desenvolveram um revestimento com adição de celulose nanocristalina (CNC) e concluíram que a adição da nanocelulose melhorou a resistência ao intemperismo artificial. Cataldi et al. (2017) adicionaram CNC em resina foto curável e identificaram maiores ângulos de contato. Outros

trabalhos utilizando CNC e CNC modificada para revestimentos em madeira também registraram aumento do ângulo de contato nos revestimentos contendo CNC (POATY et al., 2014; VARDANYAN; GALSTIAN; RIEDL, 2014).

O trabalho de adesão (WoA), foi mensurado para os tempos 5s e 30s, conforme o tempo decorrido do ensaio houve uma redução do CA ($^{\circ}$), que implica na absorção ou espalhamento da água, e como consequência houve aumento do WoA, pois a água penetrada no material terá uma ligação maior com as moléculas presentes no revestimento e na madeira, e exigirá um trabalho maior para a separação das interfaces do líquido e da superfície.

TABELA 5 – ÂNGULO DE CONTATO APARENTE DAS AMOSTRAS COM REVESTIMENTOS APÓS ENSAIO DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL

Revestimento	CA ($^{\circ}$)						WoA (5s)	WoA (30s)
	5s	10s	15s	20s	25s	30s		
Cumaru								
Verniz padrão	85,38 b (4,89)	85,04 b (4,86)	84,83 b (4,95)	84,65 b (4,87)	85,45 b (3,70)	83,53 b (5,61)	77,88 a (6,09)	80,18 a (6,13)
Verniz + 0,5% CNF	89,97 a (3,42)	89,71 a (3,56)	89,53 a (3,69)	89,38 a (3,61)	89,03 a (3,63)	89,50 a (3,64)	72,14 b (4,29)	72,71 b (4,83)
Verniz + 2,0% CNF	90,68 a (3,32)	90,46 a (3,27)	89,81 a (3,21)	89,68 a (3,31)	89,58 a (3,29)	89,53 a (3,40)	71,24 b (4,18)	72,70 b (6,93)
Muiracatiara								
Verniz padrão	74,89 b (4,01)	74,34 b (4,00)	73,94 b (3,90)	73,63 c (3,80)	73,49 c (3,73)	73,29 c (3,77)	90,83 a (4,86)	92,78 a (4,53)
Verniz + 0,5% CNF	82,36 a (3,51)	82,24 a (3,67)	82,08 a (3,66)	81,99 a (3,72)	81,91 a (3,71)	81,58 a (3,40)	81,66 b (4,37)	82,64 c (4,23)
Verniz + 2,0% CNF	79,16 a (4,16)	78,38 a (4,30)	78,26 a (4,25)	78,01 b (4,38)	77,80 b (4,33)	77,72 b (4,38)	85,63 b (5,17)	87,40 b (5,40)
Orelha de macaco								
Verniz padrão	90,36 a (5,13)	90,28 a (5,20)	90,16 a (5,18)	90,06 a (5,19)	89,87 a (5,18)	89,90 a (5,15)	71,63 b (6,41)	72,21 b (6,44)
Verniz + 0,5% CNF	88,68 a (6,39)	88,33 ab (6,62)	87,83 ab (6,88)	87,84 a (7,11)	87,52 a (7,16)	87,33 a (7,11)	73,73 ab (7,95)	75,40 ab (8,81)
Verniz + 2,0% CNF	85,94 a (2,27)	85,20 b (2,41)	84,97 b (2,51)	84,83 a (2,46)	84,86 a (2,43)	84,65 a (2,52)	77,77 a (2,86)	78,82 a (3,14)

FONTE: A autora (2022).

NOTA: Médias seguidas pela mesma letra na mesma coluna não apresentam diferença estatística ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey para cada espécie; desvio padrão em parênteses.

O ângulo de contato das amostras após o ensaio de intemperismo artificial (TABELA 5) foi maior que o encontrado antes do intemperismo. Além das propriedades superficiais da madeira como a morfologia, rugosidade e permeabilidade, a molhabilidade pode ser afetada pela inativação da superfície, que resulta em uma queda na energia da superfície e, conseqüentemente, reduz a molhabilidade (NUSSBAUM, 1999).

A exposição às intempéries, alterou a superfície da madeira, aumentando seu comportamento hidrofóbico. Esse efeito pode ter ocorrido devido à redução dos grupos hidroxila presentes na fração de hemicelulose (HERRERA et al., 2015). Além de ter possibilitado a migração dos extrativos para a superfície e o fechamento de poros da madeira, levando a oxidação e perda de alguns grupos hidroxila, como observado por Christianser (1990) quando analisou a madeira exposta a uma secagem excessiva.

Para as amostras da espécie cumaru, a adição de nanocelulose nos revestimentos influenciou positivamente o ângulo de contato após o intemperismo, sendo estes valores superiores aos encontrados para o verniz padrão, porém, não houve diferença entre as diferentes proporções de CNF incorporadas ao verniz.

Já para a espécie muiracatiara, os melhores valores de ângulo de contato ao decorrer do tempo analisado são apresentados para o revestimento contendo 0,5% CNF. Quando analisados os tratamentos para esta espécie e para cumaru, o indicativo de uso de 0,5% CNF se destaca frente a 2,0% CNF, pelo fator econômico atrelado ao desempenho da proporção de CNF incorporada.

Como apontado na cinética, a nanocelulose influenciou positivamente a estabilidade do ângulo de contato das amostras após o período de intemperismo artificial. A variação entre os valores do ângulo de contato final e inicial para amostras revestidas corrobora a estabilidade adquirida pela adição de CNF ao revestimento após o intemperismo (TABELA 6).

TABELA 6 – VARIAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO APARENTE DAS AMOSTRAS.

Revestimento	Pré intemperismo			Pós intemperismo		
	CA		Variação (%)	CA		Variação (%)
	5s	30s		5s	30s	
Cumaru						
Verniz padrão	78.23	75.60	-3.36%	85.38	83.53	-2.17%
Verniz + 0,5% CNF	78.74	74.67	-5.17%	89.97	89.50	-0.52%
Verniz + 2,0% CNF	76.02	72.80	-4.24%	90.68	89.53	-1.27%
Muiracatiara						
Verniz padrão	76.79	74.98	-2.36%	74.89	73.29	-2.14%
Verniz + 0,5% CNF	79.48	72.63	-8.62%	82.36	81.58	-0.95%
Verniz + 2,0% CNF	74.50	70.48	-5.40%	79.16	77.72	-1.82%
Orelha de macaco						
Verniz padrão	76.90	72.39	-5.86%	90.36	89.90	-0.51%
Verniz + 0,5% CNF	76.42	72.00	-5.78%	88.68	87.33	-1.52%
Verniz + 2,0% CNF	72.38	69.00	-4.67%	85.94	84.65	-1.50%

FONTE: A autora (2022).

Quanto menor for a variação apresentada, mais estável será o ângulo de contato ao longo do tempo analisado, para as espécies cumaru e muiracatiara, os revestimentos contendo nanocelulose após o intemperismo, apresentaram variação muito menor que o verniz padrão, destacando que a menor variação ocorreu para o revestimento contendo 0,5% CNF.

Hubbe et al. (2017) afirmam que para obter melhor resistência à molhabilidade, deve-se utilizar nanocelulose com alto grau de desfibrilação, que ainda contenha extrativos e lignina, pois a lignina apresenta menor hidrofobicidade que a celulose.

4.3 ADESÃO SUPERFICIAL

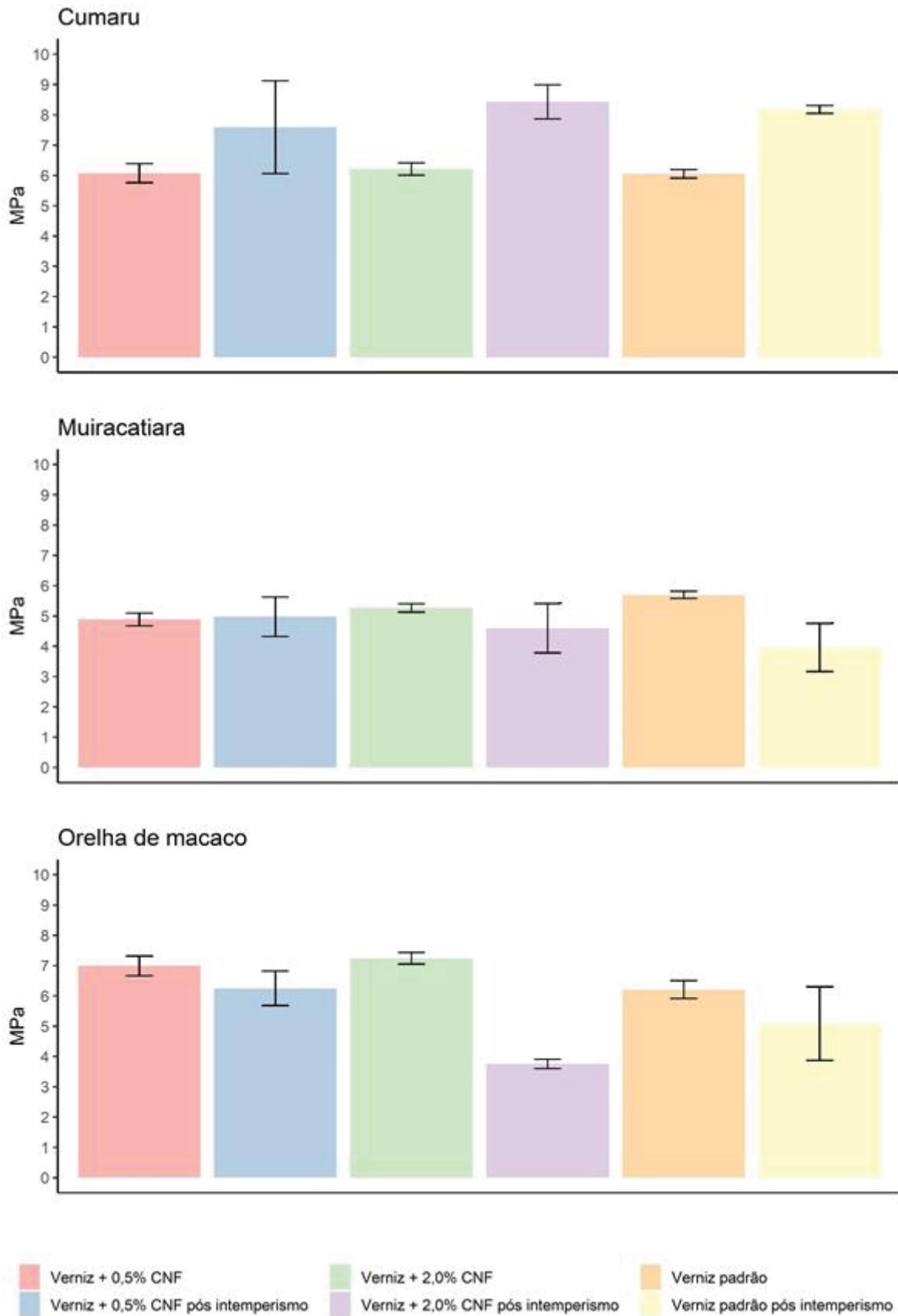
Os resultados do ensaio de adesão para cada uma das espécies contendo os diferentes revestimentos propostos são apresentados na Figura 9.

Os valores médios para a adesão das amostras foram próximos à 6,11 MPa, 5,28 MPa e 6,81 MPa para as espécies cumaru, muiracatiara e orelha de macaco respectivamente. Segundo Pacheco et al. (2021) a adesão do revestimento é considerada aceitável com valores superiores a 3,45 MPa, logo, os resultados apresentados neste estudo se referem à uma boa adesão para todos os revestimentos aplicados.

Bila et al. (2020) utilizou duas espécies de madeira de messassa e três tipos de revestimentos, entre eles verniz a base d'água e obtiveram resultados médios de 2,83 MPa para *Brachystegia spiciformis* e de 3,41 MPa para *Julbernardia globiflora*, resultados inferiores aos obtidos neste trabalho.

Poaty et al. (2014) realizaram o mesmo ensaio, utilizando celulose nanocristalina em adição ao verniz, e obtiveram resultados aproximados à 6 Mpa para o verniz com a CNC, semelhante ao encontrado neste trabalho para os revestimentos contendo 0,5 e 2,0 % de CNF.

As amostras revestidas, após o ensaio de intemperismo, apresentaram valores médios próximos a 8,06 MPa para cumaru, 4,51 MPa para muiracatiara e 5,03 MPa para orelha de macaco, mantendo uma boa adesão entre o revestimento e o substrato mesmo após o intemperismo artificial, por apresentarem valores superiores a 3,45 MPa (PACHECO et al., 2021).

FIGURA 9 – ENSAIO DE ADESÃO PELO MÉTODO *PULL-OFF*

FONTE: A autora (2022).

De modo geral, todas as espécies apresentaram adesão semelhante antes e depois do ensaio de intemperismo artificial para o revestimento verniz padrão. Quando aplicados os revestimentos contendo CNF, a diferença na proporção das nanofibrilas utilizadas em cada revestimento não afetou a adesão deste.

Evans, Thay e Schmalzl (1996) afirmam que a adesão é menor na superfície radial do que na superfície tangencial e que com o aumento da exposição às intempéries, a adesão é reduzida. A orientação de algumas amostras pode ter influenciado na redução da adesão após o ensaio de intemperismo.

A maior quantidade de nanocelulose presente no revestimento verniz + 2,0% de CNF para orelha de macaco pode ter influenciado o baixo desempenho apresentado pelo revestimento. Este comportamento pode estar atrelado a quantidade de nanocelulose presente, que pode inferir em resultados negativos devido a um certo grau de agregação das nanofibrilas.

Kong et al. (2019), exploraram o uso da nanocelulose obtida pelo método de oxidação 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil (TEMPO) para reforçar e melhorar as propriedades mecânicas da resina PU à base de água. Em seu trabalho, os autores também utilizam diferentes proporções de adição de nanocelulose com base no teor de sólidos da resina PU, e obtiveram os melhores resultados para o ensaio de resistência à tração utilizando uma máquina universal de ensaios, com as menores taxas de adição de nanocelulose (0,1% m/m), justificada por uma dispersão mais uniforme da nanocelulose, e nos casos com maiores proporções de nanocelulose indicam que pode ter ocorrido um certo grau de agregação da nanocelulose.

Nikolic, Lawther e Sanadi (2015) afirmam que a exposição às intempéries irá primeiro decompor a lignina em radicais que irão provocar a decomposição de outros polímeros na madeira, e os produtos desta deterioração irão então emergir, o que resultará na perda de adesão entre a madeira e o revestimento e, eventualmente, delaminação do revestimento.

Apesar da literatura citar a perda de adesão após o intemperismo. A presença de nanocelulose nos revestimentos, auxiliou na estabilidade da resistência à tração mesmo após o ensaio de intemperismo para muiracatiara com verniz + 0,5% CNF, apresentando incremento de 2% na variação na adesão. E quando revestida com verniz + 2,0% CNF, teve uma redução de 13% na resistência, já para o verniz padrão esta redução de 31%, mais acentuada que os demais revestimentos.

A adesão do revestimento ao substrato foi afetada pela adição de nanocelulose após o ensaio de intemperismo artificial. Estes resultados indicam o potencial de uso da nanocelulose como aditivo no verniz para a manutenção da resistência à tração dos filmes de acabamento expostos às intempéries.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A nanocelulose pode ser uniformemente dispersa no verniz a base d'água, sem a observação de corpo de fundo.

A presença de nanocelulose ao verniz não resultou em alterações na cor da madeira, fator desejável do ponto de vista estético. Pode-se afirmar que a maior variação da cor se dá por conta do verniz, base para todos os revestimentos aplicados.

Após o ensaio de intemperismo artificial, a variação total da cor (ΔE^*) do revestimento com a adição de 0,5% CNF ao verniz foi considerada ligeiramente perceptível, para a espécie cumaru. E os revestimentos contendo nanocelulose mostraram maior estabilidade na redução do ângulo de contato na adesão do revestimento ao substrato.

Estes resultados indicam o potencial de uso da nanocelulose como aditivo no verniz para a manutenção da resistência à tração e da molhabilidade dos filmes de acabamento expostos às intempéries.

Como recomendação para futuros trabalhos é indicado incluir análises químicas para verificar se houve ou não a deterioração da madeira e seus constituintes, e realizar um estudo da rugosidade superficial. Além de, realizar testes com a utilização da nanocelulose como pré-filme de acabamento para auxiliar as interações e ancoragem do revestimento ao substrato.

REFERÊNCIAS

- AKGÜL, M; KORKUT, S; ÇAMLIBEL, O; CANDAN, Z; AKBULUT, T. Wettability and surface roughness characteristics of medium density fiberboard panels from rhododendron (*Rhododendron ponticum*) biomass. **Maderas, Ciencia y Tecnología**, v.14, n.2, p.185-193, 2012. <https://doi.org/10.4067/S0718-221X2012000200006>.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4541 Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers**, Philadelphia, USA, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 154**: Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials, Philadelphia, USA, 2017.
- AMORIM, M.R.S; RIBEIRO, P.G; MARTINS, S.A; DEL MENEZZI, C.H.S; DE SOUZA, M.R. Surface wettability and roughness of 11 Amazonian tropical hardwoods. **Floresta e Ambiente**, v.20, p.99–109, 2013. <http://dx.doi.org/10.4322/floram.2012.069>.
- AMORIM, J.D.P; SOUZA, K.C; DUARTE, C.R. RIBEIRO, F.A.S; SILVA, G.S; FARIAS, P.M.A; STINGL, A; COSTA, A.F.S; VINHAS, G.M. Plant and bacterial nanocellulose: production, properties and applications in medicine, food, cosmetics, electronics and engineering. A review. **Environmental Chemistry Letters**, v.18, p.851–869, 2020. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-00989-9>
- ATAYDE, C.M; GONÇALEZ, J.C; CAMARGOS, J.A. Características colorimétricas entre as seções anatômicas da madeira de muirapiranga (*Brosimum* sp.). **Cerne**, v.17, n.2, p.231-235, 2011. <https://doi.org/10.1590/S0104-77602011000200011>.
- BARRETO, C. C. K.; PASTORE, T. C. M. Resistência ao intemperismo artificial de quatro madeiras tropicais: o efeito dos extrativos. **Ciência Florestal**, v.19, n.1, p.23-30, 2009.
- BILA, N. F; TRIANOSKI, R; EGAS, A.F; IWAKIRI, S; DA ROCHA, M.P. Evaluation of the quality of surface finish of messassa wood for three types of varnishes. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v.8, n.2, p.122-130, 2020. <https://doi.org/10.20873/jbb.uft.cemaf.v8n2.bila>.
- CADEMARTORI, P.H.G; MISSIO, A.L; MATTOS, B.D; GATTO, D.A. Natural weathering performance of three fast-growing *Eucalypt* woods. **Maderas, Ciencia y Tecnología**, v. 17, n.4, p.799-808, 2015. <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2015005000069>.
- CADEMARTORI, P.H.G; NISGOSKI, S; MAGALHÃES, W.L. E; MUNIZ, G.I.B. Surface wettability of Brazilian tropical wood flooring treated with He plasma. **Maderas, Ciencia y Tecnología**, v.18, n.4, p.715-722, 2016. <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-221X2016005000062>.

CAMARGOS, J.A.A.; GONÇALEZ, J.C. Colorimetria aplicada como instrumento para elaboração de uma tabela de cores para madeira. **Brasil Florestal**, v.71, p.30-41, 2001.

CATALDI, A; CORCIONE, C. E; FRIGIONE, M; PEGORETTIA, A. Photocurable resin/nanocellulose composite coatings for wood protection. **Progress in Organic Coatings**. v.106, p.128-136, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.01.019>.

CHERIAN, R. M; THARAYIL, A; VARGHESE, R. T; ANTONY, T; KARGARZADEH, H; CHIRAYIL, C. J; THOMAS, S. A review on the emerging applications of nano-cellulose as advanced coatings, **Carbohydrate Polymers**, v.282, n.119123, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119123>.

CHRISTIANSEN, A.W. How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives: a critical review of the literature. Part I. Physical responses. **Wood and Fiber Science**, v.22, n.4, p.441-459, 1990.

COSTA, A. C. S; PEREIRA, B. L. C; DE ALMEIDA SILVA, M. F; LENGOWSKI, E. C; OLIVEIRA, A. C. Colorimetric characterization of Amazonian tropical hardwood floors. **Advances in Forestry Science**, v.8, n.3, p.1511-1518, 2021. <https://doi.org/10.34062/afs.v8i3.12533>.

CYSNEIROS, V.C; MENDONÇA JÚNIOR, J.O; LANZA, T.R; MORAES, J.C.R; SAMOR, O.J.M. Espécies madeireiras da Amazônia: riqueza, nomes populares e suas peculiaridades. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 38, 2018. <https://doi.org/10.4336/2018.pfb.38e201801567>.

DA FONTE, A.P.N; CARNEIRO, M.E.; MUNIZ, G.I.B. The penetration and wettability of varnish in *Cryptomeria japonica*. **Floresta**, v.49, n.1, p.117-124, 2018.

DE SOUZA, M.O.A; SILVA, J.de C; EVANGELISTA, W. V. Aplicação de acabamentos superficiais em madeira de *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh. e *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake visando ao uso na indústria moveleira. **Scientia Forestalis**, v.39, n.92, p.403-409, 2011.

DÉSOR, U.; KRIEGER, S.; APITZ, G.; KUROPKA, R. Water-borne acrylic dispersions for industrial wood coatings. **Surface Coatings International**, v. 10, p.488– 496, 1999.

DHALI, K; GHASEMLOU, M; DAVER, F; CASS, P; ADHIKARI, B. A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability. **Science of the Total Environment**, v.775, n.145871, 2021. <https://doi.org/10.1016/J>.

DIETSCH, P; FRANKE, S; FRANKE, B; GAMPER, A; WINTER, S. Methods to determine wood moisture content and their applicability in monitoring concepts. **Journal of Civil Structural Health Monitoring**, v.5, p.115-127, 2015. <https://doi.org/10.1007/s13349-014-0082-7>.

DUFRESNE, A. Nanocellulose processing properties and potential applications. **Current Forestry Report** v.5, n.2, p.76–89, 2019. <https://doi.org/10.1007/s40725-019-00088-1>

DUFRESNE, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. **Materials Today**, v.16, n. 6, p.220-227, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2013.06.004>.

EVANS, P; THAY, P; SCHMALZL, K. Degradation of wood surfaces during natural weathering. Effects on lignin and cellulose and on the adhesion of acrylic latex primers. **Wood Science and Technology**, v.30, n.6, p.411–422, 1996.

FANG, Q; CUI, H.W; DU, G.B. Surface wettability, surface free energy, and surface adhesion of microwave plasma-treated *Pinus yunnanensis* wood. **Wood Science and Technology**, v.50, p.285–296, 2016. <https://doi.org/10.1007/s00226-015-0793-x>.

FERREIRA, L.M.V. Revestimentos hidrofóbicos. 77 f. **Dissertação (Mestrado)** - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2013.

FERREIRA, M. D.; SPRICIGO, P. C. Colorimetria - princípios e aplicações na agricultura. In: FERREIRA, M. D. (Ed.técnico). **Instrumentação pós-colheita em frutas e hortaliças**. São Carlos: Embrapa Instrumentação, p. 209-220, 2017.

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

GNECCO, C.; MARIANO, R.; FERNANDES, F. **Tratamento de superfície e pintura**. Rio De Janeiro: IBS/SBCA, 2003.

GÓMEZ, N.; QUINTANA, E.; VILLAR, J.C. Effect of paper surface properties on coated paper wettability with different fountain solutions. **Bioresources**, v.9, n.3, p.4226-4241, 2014.

GONÇALEZ, J.C; FÉLIX, T.L.F; GOUVEIA, F.N; CAMARGOS, J.A.A; RIBEIRO, P.G. Efeito da radiação ultravioleta na cor da madeira de freijó (*Cordia goeldiana* Huber) após receber produtos de acabamentos. **Ciência Florestal**, v.20, n.4, p.657-664, 2010. <https://doi.org/10.5902/198050982424>.

GONÇALEZ, J.C; GONÇALVEZ, D.M. Valorização de duas espécies de madeira *Cedrelinga catenaeformis* e *Enterolobium schomburgkii* para a indústria madeireira. **Brasil Florestal**, Brasília, n.70, p.69-74, 2001.

GRÜNEBERGER, F; KÜNNIGER, T; ZIMMERMANN, T; ARNOLD, M. Nanofibrillated cellulose in wood coatings: mechanical properties of free composite films. **Journal of Materials Science**, v.49, p.6437–6448, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8373-2>.

HERRERA, R; MUSZYŃSKA, M; KRYSZTOFIK, T; LABIDI, J. Comparative evaluation of different thermally modified wood samples finishing with UV-curable

and waterborne coatings. **Applied Surface Science**, v.357, Part B, p.1444-1453, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.259>.

HON, D. N. S. Weathering and photochemistry of wood. In: HON, D. N. S.; SHIRAISHI, N. **Wood and cellulosic chemistry**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2001. v.2, p.512-546.

HONGYU, K; SANDANIELO, V.L.M; DE OLIVEIRA JUNIOR, G.J. Análise de componentes principais: resumo teórico, aplicação e interpretação. **E&S Engineering and science**, v. 5, n. 1, p. 83-90, 2016.

HUBBE, M. A; FERRER, A; TYAGI, P; YIN, Y; SALAS, C; PAL, L; ROJAS, O.J. Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review. **BioResources**, v.12, p.2143-2233, 2017.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/TS 20477: 2017: Nanotechnologies—Standard terms and Their Definition for Cellulose Nanomaterial**. 2017.

ISLAM, M.T.; ALAM, M.M.; ZOCCOLA, M. Review on modification of nanocellulose for application in composites. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v.2, n 16, p. 5444–5451, 2013.

KALNINS, M.A; KATZENBERGER, C; SCHMIEDING, S.A; BROOKS, J.K. Contact angle measurement on wood using videotape technique. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.125, p.344–346, 1988. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90084-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90084-7).

KASSAMBARA A; MUNDT F. 2017. **Factoextra**: Extract and visualize the results of multivariate data analyses. R package version 1.0.5. <https://CRAN.R-project.org/package=factoextra>.

KIAN, L.K; JAWAID, M; ARIFFIN, H; KARIM, Z. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from roselle-derived microcrystalline cellulose. **International Journal of Biological Macromolecules.**, v.114, p.54-63, 2018. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.065>.

KLUGE, M; VEIGEL, S; PINKL, S; HENNIGES, U; ZOLLFRANK, C; ROSSLER, A; GINDL-ALTMUTTER, W. Nanocellulosic fillers for waterborne wood coatings: reinforcement effect on free-standing coating films. **Wood Science and Technology**, v.51, n.3, p.601-613, 2017. <https://doi.org/10.1007/s00226-017-0892-y>.

KONG, L; XU, D; HE, Z; WANG, F; GUI, S; FAN, J; PAN, X; DAI, X; DONG, X; LIU, B; LI, Y. Nanocellulose-reinforced polyurethane for waterborne wood coating. **Molecules**, v.24, 2019. <https://doi.org/10.3390/molecules24173151>.

LATTHE, S. S; GURAV, A. B; MARUTI, C. S; VHATKAR, R. S. Recent progress in preparation of superhydrophobic surfaces: A review. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, v.2, n. 2, p.76-94, 2012.

LÊ, S; JOSSE, J; HUSSON, F. FactoMineR R: An R Package for Multivariate Analysis. **Journal of Statistical Software**, v.25, n.1, p.1-18, 2008.

LEÃO, A.C; ARAÚJO, A. DE A; SOUZA, L.A.C. Implementação de sistema de gerenciamento de cores para imagens digitais. In: TEIXEIRA, A.C., BARRÉRE, E., ABRÃO, I.C. (Ed.). **Web e Multimídia: Desafios e Soluções**. Minas Gerais: Editora PUC-Minas, 2005, p.61-96.

LIMA, C. M.; GONÇALEZ, J. C.; COSTA, T. R. V.; PEREIRA, R. S.; LIMA, J. B. M.; LIMA, M. S. A. Comportamento da cor de lâminas de madeira de Pau-marfim (*Balfourodendron riedelianum*) tratada com produtos de acabamento. **Revista Árvore**, v.37, n.2, p.377-384, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-67622013000200020>.

LIMA, R. M. F.; LUZ, J. A. M. Medida de ângulo de contato. **Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2007. p. 491-503.

LIPTÁKOVÁ, E; KÚDELA, J; SARVAS, J. Study of the system wood-coating material. I. Wood-liquid coating material. **Holzforschung**, v.54, n.2, p.189–196, 2000.

LIU, K; TIAN, Y; JIANG, L. Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application. **Progress in Materials Science**, v.58, n.4, p.503-564, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.11.001>.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. 2ed. Nova Odessa: Plantarum, 2002. v.2, 368p.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, 54(330): 174-183, 2008.

MAIA, J.H; MOURA, M.D; MAGALHÃES, A.S; DE CASTRO, V.G. Comportamento colorimétrico da madeira de maçaranduba tratada com produtos de acabamento. **Nativa**, v.6, p.767-772, 2018

MAINIERI, C.; CHIMELO, J.P. **Fichas de características das madeiras brasileiras**. IPT: São Paulo, 1989. 420p.

MARTINS, G. B. C; SUCUPIRA, R. R.; SUAREZ, P. A. Z. A química e as cores. **Revista Virtual de Química**, v.7, n.4, p.1508-1534, 2015.

MELO, R. R.; STANGERLIN, D. M.; DEL MENEZZI, C. H. S.; CASTRO, V. G.; SOUZA, M. J. C.; MEDEIROS, D. T. Grouping of commercial tropical timber using wood color. **Revista de Ciências Agrárias**, v.62, p.1-6, 2019. <http://dx.doi.org/10.22491/rca.2019.3108>.

MESQUITA, R. R. S. DE; PAULA, M. H. DE; GONÇALEZ, J. C. Colorimetria e espectroscopia no infravermelho médio em madeira de curupixá frente ao intemperismo artificial com produtos de acabamento. **Ciência Florestal**, v.30, n.3, p.688-699, 2020. <https://doi.org/10.5902/1980509831248>.

- MORI, C. L. S. O.; LIMA, J. T.; MORI, F. A.; TRUGILHO, P. F.; GONCALEZ, J. C. Caracterização da cor da madeira de clones de híbridos de *Eucalyptus* spp. **Cerne**, v. 11, n. 2, p. 137-146, 2005.
- NAHUZ, A. R.; MIRANDA, M. J. A. C.; IELO, P. K. Y.; PIGOZZO, R. J. B.; YOJO, T. Catálogo de madeiras brasileiras para a construção civil. **São Paulo: IPT-Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo**, 2013. Disponível em: https://www.ipt.br/download.php?filename=980-Catalogo_de_Madeiras_Brasileiras_para_a_Construcao_Civil.PDF. Acesso em: 02 fev. 2022.
- NIKOLIC, M.; LAWATHER, J.M.; SANADI, A.R. Use of nanofillers in wood coatings: a scientific review. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 12, n. 3, p. 445-461, 2015.
- NISGOSKI, S.; MUÑIZ, G. I. B.; FRANÇA, R. F.; BATISTA, F. R. R. Anatomia do lenho carbonizado de *Copaifera* cf. *langsdorffii* Desf. e *Dipteryx odorata* (Aubl.) Wild. **Revista Ciência da Madeira**, v.3, n.2, p.66-79, 2012.
- NISGOSKI, S.; MUNIZ, G.; GONÇALVES, T.A.P.; BALLARIN, A. W. Use of visible and near-infrared spectroscopy for discrimination of eucalypt species by examination of solid samples. **Journal of Tropical Forest Science**, v.29, p.371-379, 2017. <https://doi.org/10.26525/jtfs2017.29.3.371379>.
- NISGOSKI, S.; SCHARDOSIN, F.Z.; FRANÇA, R.F.; MARCHIORI, J.N.; SANTOS, S.R.; MUÑIZ, G.I.B. Características anatômicas de 20 espécies do mato grosso. In: GIMÉNEZ, A.M; MUÑIZ, G.I.B (Ed.). **Los bosques y el futuro: consolidando un vínculo permanente en la educación forestal**. Santiago del Estero: UNSE; UFPR, 2018.
- NISHINO Y, JANIN G, CHANSON B, DÉTIENNE P, GRIL J, THIBAUT B. Colorimetry of wood specimens from French Guiana. **Journal of Wood Science**, v.44, n.1, p.3–8, 1998.
- NUSSBAUM, R.M. Natural surface inactivation of Scots pine and Norway spruce evaluated by contact angle measurements. **European Journal of Wood and Wood Products**, v.57, n.6, p.419-424, 1999.
- PACE, J. H. C.; CARVALHO, A. M.; NASCIMENTO, A. M.; LATORRACA, J. V. F.; DIAS JÚNIOR, A. F. A ação do intemperismo interfere no acabamento superficial e na coloração da madeira de espécies florestais. **Revista de Ciências Agrárias**, v.61, p.1-7, 2018. <http://dx.doi.org/10.22491/rca.2018.2442>.
- PACHECO, C.M; BUSTOS, A.C; REYES, G; OVIEDO, C; FERNÁNDEZ-PÉREZ, A; ELSO, M; ROJAS, O.J. Nanocomposite additive of SiO₂/TiO₂/nanocellulose on waterborne coating formulations for mechanical and aesthetic properties stability on wood. **Materials Today Communications**, v.29, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102990>.

POATY, B; VARDANYAN, V; WILCZAK, L; CHAUVE, G; RIEDL, B. Modification of cellulose nanocrystals as reinforcement derivatives for wood coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.77, n.4, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.009>.

POTULSKI, D. C.; VIANA, L. C.; MUNIZ, G. I. B. de. ANDRADE, A. S. de. KLOCK, U. Caracterização de nanofilmes de celulose nanofibrilada obtida em diferentes consistências. **Scientia Forestalis**, v.44, n.110, p.361-372, 2016. <https://dx.doi.org/10.18671/scifor.v44n110.09>.

R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>, 2020.

SANTOS, J. X.; VIEIRA, H. C.; NAIDE, T. L.; SOUZA, D. V.; MUÑIZ, G. I. B.; SOFFIATTI, P.; NISGOSKI, S. Vis spectroscopy and CIELAB parameters of six wood species of the Fabaceae family marketed in the Brazilian Amazon. **International Wood Products Journal**, v.12, n.3, p.164-171, 2021a. <http://dx.doi.org/10.1080/20426445.2021.1929763>.

SANTOS, J. X.; VIEIRA, H. C.; SOUZA, D. V.; COSTA, P.A.B; MUÑIZ, G. I. B.; SOFFIATTI, P.; NISGOSKI, S. Characterization of wood popularly known as “Louros” in the Brazilian amazon by visible spectroscopy and CIELAB parameters. **Forest Systems**, v.30, n.2, 2021b. <https://doi.org/10.5424/fs/2021302-17943>.

SILVA, E. J. da; CREMONEZ, V. G; NISGOSKI, S. Color change and thermogravimetric analysis of thermally treated *Eucalyptus grandis* wood. **Cerne**, v.10, n.1, p.39-47, 2019. <https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v10n1p39-47>.

SILVA, E. S.; STANGERLIN, D. M.; GATTO, D. A.; CALEGARI, L.; PARIZ, E. Colorimetria da madeira de oito espécies nativas do estado do Rio Grande do Sul, Brasil. **Ciência da Madeira**, v.6, n.1, p.31-37, 2015. <https://dx.doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v6n1p31-37>.

SILVA, J. O; PASTORE, T. C. M; PASTORE, F. Resistência ao intemperismo artificial de cinco madeiras tropicais e de dois produtos de acabamento. **Ciência Florestal**, v.17, p.17-23, 2007.

SILVA, J. R. M. da; ALVES, J. de A.; NOGUEIRA, M. de O. G.; BRAGA, P. P. de C. Qualificação da superfície acabada em madeiras de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden, *Toona ciliata* M. Roemer e *Coffea arabica* L. **Cerne**, v. 16, p.15 - 22, 2010.

SILVA, R. A. F; SETTER, C; MAZETTE, S. S; DE MELO, R. R; STANGERLIN, D. M. Colorimetry of wood from thirty tropical species. **Ciência da Madeira**, v.8, n.1, p.36-41, 2017.

SILVA, S. B.; ANDRADE, J. K. B; ARANTES, M. D. C.; SILVA, J. G. M.; BROCCO, V. F.; PAES, J. B. Color variability and relationship with basic density and extractive content of *Calycophyllum spruceanum* wood. **Floresta**, v.49, n.4, p.803-812, 2019. <https://dx.doi.org/10.5380/uf.v49i4.59374>.

SINDERSKI, L.G.Z. Ângulo de contato e rugosidade de madeiras, uma breve revisão. **Ciência da Madeira**, v.11, p.1-11, 2020. <https://doi.org/10.12953/2177-6830/rcm.v11n1p1-11>.

SOARES, A. C, MARQUES, R. O, BRISOLARI, A. SALES, A. GONÇALES, D. Molhabilidade em amostras de *Araucaria angustifolia* e *Pinus elliottii* após tratamento térmico e envelhecimento. **Scientia Forestalis**, v.39, n.92, p.447-456, 2011.

SOUSA, W. C. S.; BARBOSA, L. J.; SOARES, A. A. V.; GOULART, S. L.; PROTÁSIO T. P. Wood colorimetry for the characterization of amazonian tree species: a subsidy for a more efficient classification. **Cerne**, v.25, n.4, p.451-462, 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/01047760201925042650>.

SZYMONSKA, J. Starch nanoparticles. In: TOMASIK P, YURYEV V.P., BERTOFT, E. (Ed.). **Starch: progress in basic and applied science**. Cracow: Polish Society of Food Technologists, 2007.

TEACĂ, C.A: ROȘU, D; MUSTAȚĂ, F; RUSU, T; ROȘU, L; ROȘCA, I; VARGANICI, C. D. Natural bio-based products for wood coating and protection against degradation: A review. **BioResources**, v.14, n.2, p.4873-4901, 2019

VARDANYAN, V; GALSTIAN, T; RIEDL, B. Effect of addition of cellulose nanocrystals to wood coatings on color changes and surface roughness due to accelerated weathering. **Journal of Coatings Technology and Research**, v.12, n.2, p.247-258, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11998-014-9634-3>.

VEIGEL, S.; GRÜLL, G.; PINKL, S.; OBERSRIEBNIG, M.; MÜLLER, U.; GINDL-ALTMUTTER, W. Improving the mechanical resistance of waterborne wood coatings by adding cellulose nanofibres. **Reactive & Functional Polymers**, v.85, p.214-220, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.07.020>.

VIEIRA, H.C.; SILVA, E.L.; SANTOS, J.X.; MUÑIZ, G.I.B.; MORRONE, S.R.; NISGOSKI, S. Wood colorimetry of native species of Myrtaceae from a Araucaria Forest. **Floresta**, v. 49, n. 2, p. 353, 2019. <http://dx.doi.org/10.5380/ufv.v49i2.58236>.

WENZEL, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial and Engineering Chemistry**, v.28, n.8, p.988–994, 1936.

WILLIAMS, R.S; JOURDAIN, C; DAISEY, G.I; SPRINGATE, R.W. Wood properties affecting finish service life. **Journal of Coatings Technology**, v.72, p.35–42, 2000. <https://doi.org/10.1007/BF02698003>.

WU, L; BAGHDACHI, J. **Functional Polymer Coatings: Principles, Methods, and Applications**. Wiley, 2015. <https://dx.doi.org/10.1002/9781118883051>.

YUAN, B; GUO, M; HUANG, Z; NAIK, N; HU, Q; GUO, Z. A UV-shielding and hydrophobic graphitic carbon nitride nanosheets/cellulose nanofibril (gCNNS/CNF) transparent coating on wood surface for weathering resistance. **Progress in Organic Coatings**, v.159, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106440>.

ZAFAR, F; GHOSAL, A; SHARMIN, E; CHATUVERDI, R; NISHAT, N. A review on cleaner production of polymeric and nanocomposite coatings based on waterborne polyurethane dispersions from seed oils. **Progress in Organic Coatings**, v.131, p.259-275, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.02.014>.

ZHANG, X; LIU, Z; LI, Y; CUI, Y; WANG, H; WANG, J. Durable superhydrophobic surface prepared by designing “micro-eggshell” and “web-like” structures. **Chemical Engineering Journal**, v.392, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123741>.
2.014.