

Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*

Maria José Moura* e Maria Margarida Figueiredo**

*Directora Adjunta

LABGRAN. Instituto Pedro Nunes, Quinta da Nora, 3030-199 COIMBRA

**Professora Catedrática

Universidade de Coimbra. Departamento de Engenharia Química, Pinhal de Marrocos, 3000 COIMBRA

Sumário. O presente trabalho tem como objectivo fundamental a determinação da massa volúmica e da porosidade da madeira de uma árvore de *E. globulus*, por aplicação das técnicas de picnometria de gás e de intrusão de mercúrio.

No que respeita à massa volúmica, para além destes métodos, foi também utilizado o método clássico da impulsão, o que possibilitou um estudo comparativo das vantagens e desvantagens da aplicação de cada um deles ao caso da madeira.

A utilização da intrusão de mercúrio permitiu ainda obter informação, quer sobre os valores da porosidade ao longo do tronco da árvore, quer sobre a respectiva distribuição de tamanhos de poros, possibilitando um conhecimento mais pormenorizado da estrutura porosa da madeira da *E. globulus*.

Palavras-chave: massa volúmica; porosidade; intrusão de mercúrio; picnometria de gás; madeira de *E. globulus*.

Abstract. The aim of the present work is the determination of the density and porosity of *E. globulus* wood by using gas pycnometry and mercury porosimetry techniques.

In addition to these techniques, the water displacement method was also used to measure density, allowing a comparative study of the advantages and disadvantages of the application of these methods to the wood.

Mercury porosimetry provided information not only on porosity but also on pore size distribution which permitted a more detailed study of the porous structure of *E. globulus* wood to be made.

Key words: density; porosity; mercury porosimetry; gas pycnometer; *E. globulus* wood.

Résumé. L'objectif principal de ce travail est la détermination de la masse volumique et de la porosité d'un arbre de *E. globulus*, par application des techniques de la picnometrie de gaz et de la porosimétrie de mercure.

En ce qui concerne la détermination de la masse volumique, en plus de ces méthodes, la méthode de poussée d'Archimède a aussi été utilisée, ce qu'a rendu possible une étude comparatif des avantages et désavantages de leur application au cas du bois.

L'utilisation de la porosimétrie de mercure a permis d'obtenir l'information sur la porosité dans l'arbre, sur la distribution des pores et a également permis une connaissance plus détaillée sur la structure poreuse du bois de *E. globulus*.

Mots clés: densité; porosité; mercure porosimetrie; gas picnometrie; bois de *E. globulus*

Introdução

A massa volúmica e a porosidade são consideradas propriedades físicas de grande relevância na caracterização da madeira, mormente quando esta se destina à produção de pasta e papel. Com efeito, a massa volúmica é por muitos considerada a mais importante de todas as propriedades físicas da madeira (ZOBEL e BUIJTENEN, 1989), sendo também aquela que pode ser determinada de forma mais rápida e expedita. Além disso, como de algum modo reflecte as características globais da madeira, é frequentemente utilizada como índice de qualidade.

A massa volúmica é, como se sabe, a quantidade de matéria correspondente a um dado volume. No caso da madeira, que é um material bastante higroscópico, a massa volúmica é dependente do grau de humidade da amostra, o que origina problemas acrescidos na sua determinação. Apesar de na literatura se encontrarem variadas maneiras de expressar a massa volúmica da madeira (REZENDE *et al.*, 1988), as mais utilizadas são:

- *massa volúmica básica*, definida como a relação entre a massa seca, isto é, com um teor de humidade de 0%, e o volume de madeira saturada em água;

- *massa volúmica aparente*, definida como a relação entre a massa e o volume determinados nas mesmas condições de humidade. Usualmente considera-se a massa volúmica normal ou de referência aquela a que se refere ao teor em humidade de 12% (\approx 65% humidade e $20 \pm 2^\circ\text{C}$);

- *massa volúmica anidra* ou *massa volúmica a 0%*, definida como a relação entre a massa e o volume obtidos para

uma humidade de 0% (ou seja, determinados após secagem da amostra em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$).

Importa, no entanto, referir que em todas estas definições, os volumes normalmente medidos contabilizam os poros da madeira. De facto, dificuldades práticas associadas à determinação do verdadeiro volume da madeira (volume ocupado apenas pela matéria lenhosa), quer seja seca quer tenha um dado teor de humidade, fazem com que a massa volúmica básica seja a mais correntemente utilizada.

Uma alternativa ao estudo da estrutura global da madeira consiste na determinação da sua porosidade, expressa pela razão entre o volume de espaços vazios e o volume total ocupado pela madeira (substância lenhosa e espaços vazios). Na madeira, os espaços vazios incluem os lúmenes de vasos e fibras e, ainda, poros existentes na parede das células (STONE, 1964).

Do ponto de vista papeleiro, a porosidade assume uma importância acrescida, dado que está directamente relacionada com a penetração do licor de cozimento nas estilhas durante o processo de deslenhificação (BAMBER, 1985). Apesar da relevância deste parâmetro, e não obstante as técnicas actualmente disponíveis permitirem a sua determinação rápida e rigorosa, os estudos publicados sobre a porosidade da madeira são ainda escassos (STAYTON e HART, 1965; YAO, 1964). Estas foram algumas das razões que motivaram a realização do presente trabalho, cuja tónica dominante é a aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio à determinação da massa volúmica, da porosidade e da distribuição de tamanhos de poros da

madeira. Este trabalho insere-se num estudo mais vasto que visou o conhecimento da variabilidade destes parâmetros numa árvore de *E. globulus* (MOURA, 1999).

Fundamentos das técnicas utilizadas

Picnometria de gás

O picnómetro de gás determina o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido (WEBB e ORR, 1997). Normalmente utiliza-se hélio porque este gás, além de inerte, penetra facilmente nos poros (acessíveis) da amostra, devido ao pequeno tamanho dos seus átomos, permitindo, assim, determinar o volume do sólido com mais rigor.

O picnómetro de hélio é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos (por calibração prévia): a câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão, ligadas por uma válvula (válvula de expansão).

Antes de iniciar a análise propriamente dita, a amostra, colocada na respectiva câmara, é sujeita a um processo de degaseificação que consiste em repetidas purgas com hélio, para remoção de impurezas e humidade que eventualmente possa conter. (No presente trabalho, e sempre que se pretendeu analisar amostras saturadas ou com um dado teor de humidade, estas não foram sujeitas a purga.) Depois de levado todo o sistema à pressão atmosférica, isola-se a câmara de expansão, fechando a válvula de expansão e pressuriza-se a câmara que contém a amostra até uma pressão P_1 (cerca de 17 psig). Seguidamente, a válvula de expansão é aberta e, em

consequência, ocorre um abaixamento de pressão para P_2 . Admitindo comportamento ideal do hélio, o volume do sólido pode ser calculado a partir da seguinte equação (SMITH, 1996):

$$P_1 (V_a - V_s) = P_2 (V_a - V_s + V_e) \quad (1)$$

donde,

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad (2)$$

em que:

- V_a - volume da câmara da amostra;
- V_e - volume da câmara de expansão;
- V_s - volume do sólido.

A massa volúmica é automaticamente calculada pelo aparelho, através da relação entre a massa do sólido (introduzida como dado de entrada) e o volume derivado da Eq. (2).

A principal vantagem deste método reside na sua capacidade para medir apenas o volume da substância lenhosa, ou seja, descontar ao volume total da amostra todos os poros (a menos que estes sejam fechados ou inacessíveis ao gás). Por outro lado, permite, ainda, em princípio, medir volumes de sólidos com qualquer teor de humidade. Como desvantagem, aponta-se o facto de as dimensões da amostra serem limitadas pelo reduzido tamanho do porta-amostras, cuja capacidade máxima é de 10 cm³.

Porosimetria de mercúrio

A utilização da intrusão de mercúrio para obter informação sobre a estrutura porosa dos materiais, nomeadamente a distribuição de tamanhos de poros, a área de superfície, a densidade e a porosidade, remonta aos anos vinte e foi da autoria de Washburn (WEBB e ORR,

1997).

Para a maioria dos materiais o ângulo de contacto entre o mercúrio e o sólido, θ , é maior que 90° (o mercúrio não molha o sólido) pelo que é necessário aplicar uma pressão, P , para forçar o mercúrio a entrar nos poros. Em condições de equilíbrio, a força aplicada iguala a força devida à tensão superficial, γ (que tende a manter o mercúrio fora do poro), ou seja:

$$\pi r_p^2 P = -2 \pi r_p \gamma \cos \theta \quad (3)$$

ou,

$$r_p = - \frac{2 \gamma \cos \theta}{P} \quad (4)$$

em que r_p é o raio do poro.

Conhecido o ângulo de contacto entre o mercúrio e o material (137° para a celulose (CLARK, 1985)), bem como a sua tensão superficial (520 dynes/cm (CLARK, 1985)), a Eq. (4) reduz-se a:

$$D = \frac{220}{P} \quad (5)$$

onde D é o diâmetro do poro, em μm , e P a pressão aplicada, em psia. Esta equação mostra que com o aumento da pressão, o mercúrio é intrudido em poros sucessivamente mais pequenos. Na prática, para cada valor de pressão, é registado o volume de mercúrio intrudido. Da curva resultante do volume cumulativo de mercúrio para sucessivos aumentos de pressão (curva de intrusão) pode extrair-se valiosa informação sobre o material em estudo, designadamente sobre o tamanho e distribuição dos poros.

Material e métodos

No presente trabalho foram utilizados 32 provetes de madeira provenientes de

um clone de *E. globulus*, devidamente referenciado, de 10 anos de idade, cultivado na Quinta de S. Francisco, em Eixo, Aveiro.

Os provetes, de forma paralelepipedica (1,2x1,2x5 cm), correspondentes a duas posições radiais da árvore, próximo da medula e junto da periferia, e a 16 níveis de altura (espaçados de 1,5m) foram posteriormente cortados em dois: um para medições de densidade e o outro para os ensaios de porosimetria.

Com vista à determinação da massa volúmica, as amostras foram submersas em água destilada, por um período de 3 dias, de acordo com a norma SCAN-CM 43:89, de modo a garantir a sua completa saturação. Após este período, procedeu-se à medição do seu volume quer pelo método da impulsão (SCAN-CM 43:89) quer por picnometria de gás, no *Accupyc 1330* da *Micromeritics* (WEBB e ORR, 1997). As amostras foram então deixadas ao ar até atingirem a humidade de equilíbrio, cerca de 12% (base seca). A partir daí, a secagem dos provetes passou a ser forçada, isto é, foram colocados em estufa, durante 12 horas, a 60°C , seguindo-se um período de 48 horas à temperatura de 103°C para secagem completa (SCAN-CM 43:89). Ao longo do processo de secagem foram realizadas três medições de volume das amostras no picnómetro: uma após se ter atingido a humidade de equilíbrio, outra depois da secagem a 60°C e a última após secagem a 103°C .

A porosidade da madeira foi determinada no porosímetro de mercúrio *Poresizer 9320* da *Micromeritics*, o qual possibilita a medição de poros na gama compreendida entre 140 e $0,007 \mu\text{m}$, respectivamente correspondentes à pressão de enchimento do penetrómetro (cerca de 1,6 psia) e à pressão máxima de

intrusão (30000 psia). Estas medições permitem o cálculo do volume (e consequentemente da massa volúmica) àquelas duas pressões. Assim, o volume da amostra medido à pressão de enchimento incluirá todos os poros inferiores a 140 μm e o medido à pressão máxima apenas os inferiores a 0,007 μm – se a amostra não contiver poros inferiores a este valor, a massa volúmica calculada equivale à massa volúmica verdadeira ou absoluta da madeira.

Importa sublinhar que a análise porosimétrica tem de ser sempre precedida de uma completa degaseificação da amostra, pelo que a massa volúmica obtida por porosimetria de mercúrio será sempre anidra.

Resultados e discussão

Estudo comparativo de métodos de determinação da massa volúmica

No Quadro 1 comparam-se os valores da massa volúmica básica obtidos pelo método da impulsão (MOURA, 1999) e por picnometria de gás, para dois provetes do nível próximo da altura do peito, um situado junto da medula e o outro junto da periferia.

Quadro 1 - Valores da massa volúmica básica obtidos por diferentes técnicas

Técnicas de Medida	Massa Volúmica Básica (g/cm^3)	
	Centro	Periferia
Método da impulsão	0,437	0,562
Picnometria de gás	0,450	0,596

A sua análise revela que, independentemente da técnica, a massa volúmica básica na periferia é maior que no centro

(comportamento verificado para todos os níveis). Além disso, constata-se que os valores obtidos por picnometria, embora próximos, são ligeiramente maiores que os determinados pelo método da impulsão. Este desvio, verificado para todas as amostras testadas, resulta da formação de pequenas bolhas de ar à superfície dos provetes (visíveis durante a sua imersão), cujo volume é contabilizado pelo método da impulsão e não pelo picnómetro, originando portanto maiores valores de densidade neste último caso. De qualquer modo estes resultados são comparáveis aos da literatura (CARVALHO, 1962; TOMAZELLO FILHO *et al.*, 1987; VALENTE e MENDES DE SOUSA, 1988; DOWNES *et al.*, 1997; RAYMOND *et al.*, 1997).

No Quadro 2 apresentam-se os resultados da massa volúmica, obtidos para diversos teores de humidade, no picnómetro de hélio. O valor mais elevado, verificado para a madeira saturada (e concordante com a literatura (STAMM, 1964)), é, sobretudo, consequência da elevada massa que a madeira apresenta quando está saturada. Para baixos teores de humidade, a massa volúmica da madeira mantém-se praticamente invariável. Estes valores foram, no entanto, em termos absolutos, postos em causa por serem surpreendentemente baixos. De facto, sendo a picnometria de gás uma técnica que determina a densidade "verdadeira" de sólidos porosos, já que desconta os espaços vazios, seria de esperar que a densidade da madeira obtida deste modo se assemelhasse à da substância lenhosa, 1,46 g/cm^3 (PANSIN e ZEEUW, 1980; STAMM, 1964). Esta discrepância levou a questionar se, por um lado, a forma paralelepipedica do provete, e por outro, a duração da análise seriam as mais

adequadas para que o gás penetre completamente no todo da amostra. Se isso não suceder (como parece ser o caso), o valor obtido não corresponderá ao volume verdadeiro da madeira mas incluirá alguns poros (pelo menos, os mais inacessíveis).

Quadro 2 – Massa volúmica determinada por picnometria de hélio para diferentes teores de humidade

Teor de Humidade*	Massa Volúmica (g/cm ³)
≈55% (Saturada)	1,11
≈12% (T=22°C)**	0,748
≈1% (T=60°C)	0,751
0% (T=103°C)	0,756

*base seca

**seca ao ar

Com o objectivo de ultrapassar este problema, reduziu-se o provete original a estilhas e posteriormente a serradura. As amostras assim obtidas foram analisadas, quer no picnómetro quer no porosímetro, estando os resultados apresentados no Quadro 3, onde se inclui também o obtido para o provete pelo método da impulsão. De realçar que, uma vez que a intrusão de mercúrio exige a desgaseificação prévia da amostra, apenas foram

utilizadas amostras anidras (mesmo para o método da impulsão).

Sendo a massa da amostra um parâmetro comum aos valores da massa volúmica listados no Quadro 3, então as diferenças encontradas resultam das medições obtidas para o volume ocupado pela madeira. Para facilitar a discussão, a análise do quadro irá ser feita, em primeiro lugar, por colunas, isto é, função da técnica de medição, e depois por linhas, ou seja, consoante a forma da amostra.

Os resultados obtidos para o provete sugerem os seguintes comentários:

i) o volume medido por impulsão (efectuado com a máxima rapidez possível para minimizar os erros resultantes da absorção de água pela amostra aquando da sua imersão) corresponde a um volume envolvente, que inclui todos os poros e por isso será, em princípio, semelhante ao volume determinado geometricamente – de facto, as massas volúmicas do provete determinadas pelo método da impulsão e calculadas a partir das suas dimensões foram, respectivamente, 0,507 e 0,523 g/cm³ (este último valor pressupõe que o provete tem uma forma perfeitamente paralelepipedica);

Quadro 3 – Massa volúmica anidra obtida pelo método da impulsão, por picnometria de gás e por porosimetria de mercúrio (a duas pressões de intrusão) em provetes, estilhas e serradura

Técnicas de Medida	Massa Volúmica Anidra (g/cm ³)		
	Provete	Estilhas	Serradura
Método da impulsão*	0,507	---	---
Picnometria de gás	0,756	1,25	1,46
Porosimetria de mercúrio (P=1,6 psia)	0,569	0,536	0,523
Porosimetria de mercúrio (P=30000 psia)	1,42	1,41	1,44

* sem saturação prévia da amostra

ii) o volume determinado por porosimetria de mercúrio a 1,6 psia também inclui os espaços vazios da amostra, daí a sua proximidade aos valores da massa volúmica referidos na alínea anterior – a superioridade é facilmente justificada, por um lado, pela formação de bolhas no processo de impulsão e, por outro, pelo facto de já ter havido alguma intrusão de mercúrio na amostra àquela pressão (conforme referido, a 1,6 psia já estão preenchidos todos os poros superiores a 140 μm (Eq.(5));

iii) o valor máximo da massa volúmica anidra foi obtido, no provete, por porosimetria de mercúrio a 30000 psia; apesar do volume medido a esta pressão poder incluir ainda poros menores que 0,007 μm , o seu elevado valor leva a supor que os espaços vazios contabilizados, a existirem, são em pequena quantidade e que portanto a densidade assim determinada será uma densidade verdadeira;

iv) o valor da massa volúmica anidra medido pelo picnómetro de gás (0,756 g/cm^3) é intermédio entre os medidos por porosimetria de mercúrio a 1,6 psia e a 30000 psia, indiciando que o hélio não consegue penetrar completamente na intrincada estrutura porosa da madeira do provete.

No que se refere às medições nas estilhas, as conclusões são sensivelmente as mesmas que as retiradas para o provete. Para a serradura, o maior valor da massa volúmica foi o determinado por picnometria de gás, sendo próximo do obtido por porosimetria de mercúrio para a pressão máxima de intrusão.

Analisando agora o Quadro 3 em função da forma como a amostra se

apresenta para análise, pode concluir-se que:

i) as diferenças nos valores obtidos por picnometria de gás para a massa volúmica anidra no provete, estilhas e serradura, são devidas à maior facilidade de penetração do hélio à medida que a área de exposição da amostra ao gás aumenta – de facto, a moagem da madeira na forma de serradura facilita a penetração do gás nos poros da estrutura lenhosa, justificando os valores mais elevados; além disso, a constância observada para este valor em amostras provenientes de zonas distintas da árvore e, ainda, a sua proximidade aos valores da literatura (PANSHIN e ZEEUW, 1980; STAMM, 1964) demonstram que corresponde à densidade verdadeira da madeira;

ii) no que respeita aos valores obtidos por porosimetria de mercúrio parece não existir dependência do estado de desagregação da amostra.

Porosidade do lenho e distribuição de tamanhos de poros

A Figura 1 ilustra a variação longitudinal da porosidade, para as duas posições radiais extremas (centro e periferia). Como se vê, para um mesmo nível, a porosidade é sempre menor na periferia que junto à medula, em oposição, e como era de esperar, à variação da densidade (Quadro 1).

O valor médio da porosidade da árvore de *E. globulus* abatida, calculado a partir dos valores individuais dos provetes testados (num total de 20) e ponderado em função da distância radial dos mesmos, foi de 54%. Este valor é muito semelhante ao obtido para a

humidade da madeira no dia do abate, 53% (MOURA, 1999), o que era expectável já que a capacidade da madeira para absorver, ou reter, água está intimamente relacionada com a quantidade de espaços vazios.

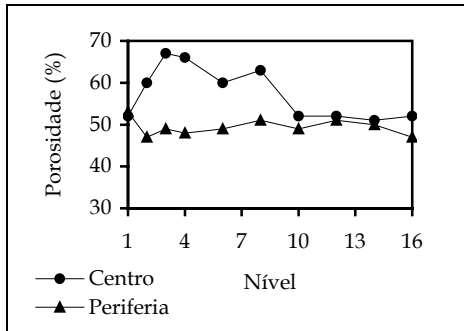


Figura 1 - Variação longitudinal da porosidade da *E. globulus*

No que toca à distribuição de tamanhos de poros, talvez a aplicação mais nobre da técnica de intrusão de mercúrio, apresenta-se na Figura 2 um resultado típico da curva cumulativa de intrusão e da respectiva curva diferencial. O pico situado mais à esquerda, abrangendo uma gama de diâmetros compreendida entre 140 e 10 μm , corresponde, muito provavelmente, ao enchimento dos poros de maior tamanho, os quais, no caso da madeira de eucalipto, serão, sobretudo, vasos. A segunda moda, que ronda os 0,3 μm , é da mesma ordem de grandeza do diâmetro reportado para as pontuações das fibras de eucalipto (BAMBER, 1985).

Atendendo ao diagrama da Figura 3, que pretende representar a secção transversal de uma fibra de eucalipto, pode considerar-se que os lúmenes das fibras, cujo acesso é feito através das pontuações, ou melhor, através do chamado canal da pontuação, se

assemelham a poros com a forma de "garrafa". Como a intrusão de mercúrio no interior deste tipo de poros não ocorre sem que seja atingida uma pressão tal que force o mercúrio através da entrada estreita do "gargalo" da garrafa, o diâmetro calculado pela equação de Washburn será o diâmetro da pontuação e não o do lúmen, ou por outras palavras, o diâmetro do "gargalo" e não o diâmetro da "garrafa". Não obstante, o volume de mercúrio intrudido corresponde ao enchimento dos lúmenes das fibras.

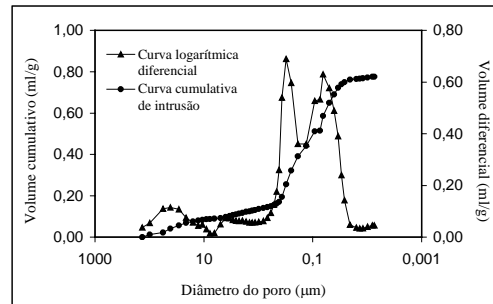


Figura 2 - Curvas, cumulativa de intrusão e logarítmica diferencial, obtidas para a madeira da *E. globulus*

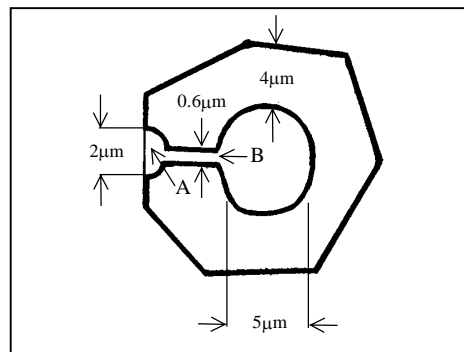


Figura 3 - Diagrama esquemático da secção transversal de uma fibra de eucalipto. A - pontuação com membrana; B - canal da pontuação. Adaptado de BAMBER, 1985

O pico situado mais à direita, de 0,09 μm de moda, poderá, eventualmente, estar relacionado com a porosidade de células com outro tipo de pontuações, de menor diâmetro, como por exemplo as células de parênquima (a literatura refere que, nas resinosas, este tipo de células possui pontuações de 0,1 μm de diâmetro (STONE, 1964)), ou, ainda, com a presença de pontuações providas de membrana (PARHAM, 1983) cuja intrusão requer pressões ligeiramente mais elevadas (razão pela qual este pico se encontra deslocado, relativamente ao anterior, no sentido dos poros mais pequenos). Não se exclui, no entanto, a hipótese de este pico ser, em parte, também resultado de alguma alteração sofrida pela madeira na gama das elevadas pressões.

Quanto à porosidade da parede celular propriamente dita (cujos poros, segundo a literatura, se situam entre 0,001 - 0,012 μm (STONE, 1964)), nada se pode concluir porque o limite mínimo da técnica usada é de apenas 0,007 μm .

Conclusões

Um dos aspectos mais inovadores deste trabalho foi a aplicação das técnicas de picnometria de gás e de porosimetria de mercúrio, especialmente vocacionadas para o estudo de materiais porosos, à caracterização física de um produto natural, altamente variável do ponto de vista estrutural, como é o caso da madeira.

No que respeita à massa volúmica foi efectuado um estudo comparativo de métodos utilizados para a medição deste parâmetro. Embora o método da impulsão seja o mais fácil de implementar do ponto de vista experimental, o facto de requer a madeira saturada de água faz

com que os resultados só estejam disponíveis após vários dias. Além disso, com este método não é possível obter a densidade verdadeira da madeira, ou melhor, da matéria lenhosa, o que só é conseguido com a picnometria de gás e a porosimetria de mercúrio. Todavia, devido à complexa estrutura porosa da madeira, a picnometria de hélio, embora mais expedita e incomparavelmente mais rápida que a porosimetria de mercúrio, apenas determina a densidade "verdadeira" se todos os poros forem acessíveis ao gás, o que parece só se verificar se a madeira for reduzida a serradura.

De salientar, no entanto, que embora se tenham obtido resultados para a massa volúmica por porosimetria de mercúrio, a finalidade principal da utilização desta técnica foi a determinação da porosidade do lenho. Complementarmente foi também fornecida informação sobre a distribuição de tamanhos de poros, com base na qual se pode conhecer em mais detalhe a estrutura porosa da madeira da *E. globulus*.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao RAIZ - Instituto de Investigação da Floresta e Papel - toda a colaboração prestada a nível de dados bibliográficos, equipamento de preparação das lâminas e frutuosa debates.

Bibliografia

- BAMBER, R.K., 1985. The Wood Anatomy of Eucalypts and Papermaking. *Appita*, **38** (3) : 210-216.
- CARVALHO, A., 1962. *Madeira de Eucalipto (Eucalyptus globulus Labill) - Estudos, Ensaios e Observações*. Estudos e Divulgação Técnica Geral dos Serviços Florestais e Aquícolas, D.G.S.F.A., Lisboa, 160 pp.

- CLARK, J.A., 1985. *Pulp Technology and Treatment for Paper*. 2nd ed., Miller Freeman Publications, Inc., San Francisco, Chap.6.
- DOWNES, G.M., HUDSON, I.L., RAYMOND, C.A., DEAN, G.H., MICHELL, A.J., SCHIMLECK, L.R., EVANS, R., MUNERI, A., 1997. *Sampling Plantation Eucalyptus for Wood and Fibre Properties*. CSIRO, Austrália.
- MOURA, M.J., 1999. *Caracterização Morfológica da Madeira de Eucalyptus globulus – Estudos de Variabilidade numa Árvore*. Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.
- Norma SCAN-CM 43:89, 1989. Wood Chips for Pulp Production - Basic density. *Scandinavian Pulp, Paper and Board*.
- PANSHIN, A.J., ZEEUW, C., 1980. *Textbook of Wood Technology*. 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY, 643 pp.
- PARHAM, R.A., 1983. Trees and their Production of Wood. In *Pulp and Paper Manufacture: Properties of Fibrous Raw Materials and their Preparation for Pulping*, Kocurek, M.J., Stevens, C.F.B. (eds.), Vol.1, Joint Textbook Committee of the Paper Industry, New York, pp. 10-21.
- RAYMOND, C.A., MUNERI, A., MACDONALD, A.C., 1997. Non-Destructive Sampling for Basic Density in *Eucalyptus globulus* and *E. nitens*. 51st Appita Annual General Conference, I : 183-188.
- SMITH, D., 1996. Characterization of Lactose by Helium Pycnometer. In Stephens, K. (ed.), *The Microreport: News and Ideas for Decision Makers*, 2nd Quarter, 7(2) Micromeritics Instrument Corporation, USA.
- STAMM, A.J., 1964. *Wood and Cellulose Science*. Vol. 1 e 2, The Ronald Press Company, New York.
- STAYTON, C.L., HART, C.A., 1965. Determining Pore-Size Distribution in Softwoods with a Mercury Porosimeter. *Forest Products Journal*, October : 435-440.
- STONE, J.E., 1964. The Porous Structure of Wood and Fibres. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, January : 3-11.
- TOMAZELLO FILHO, M., 1987. Variação Radial da Densidade Básica e da Estrutura Anatômica da Madeira do *Eucalyptus globulus*, *E. pellita* e *E. acmenioides*. IPEF, Piracicaba 36 : 35-42.
- REZENDE, M.A., ESCOBEDO, J.F., FERRAZ, E.S., 1988. Retrabilidade Volumétrica e Densidade Aparente da Madeira em Função da Humidade. IPEF, Piracicaba 39 : 33-40.
- VALENTE, C., MENDES DE SOUSA, A., 1988. A Componente Tecnológica de um Melhoramento Florestal. IX Encontro Nacional da TECNICELPA, Covilhã, Maio, pp. 53-64.
- WEBB, P.A., ORR, C., 1997. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics Instrument Corporation, USA, 301 pp.
- YAO, J., 1964. Determination of Lumen Size Distribution in Softwood by the Mercury Injection Method. *Forest Products Journal*, April : 167-170.
- ZOBEL, B.J., BUIJTENEN, J.P., 1989. *Wood Variation - Its Causes and Control*. Springer-Verlag, Germany, 363 pp.

Submetido para publicação em Maio de 2000
 Aceite para publicação em Julho de 2002