

DÉBORAH NAVA SORATTO

**EFEITO DAS VARIÁVEIS DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS
PROPRIEDADES DA MADEIRA DE *Eucalyptus* sp.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

S713e
2012

Soratto, Déborah Nava, 1987-

Efeito das variáveis do tratamento térmico nas propriedades da madeira de *Eucalyptys* sp. / Déborah Nava Soratto. – Viçosa, MG, 2012.

xi, 63f. : il. ; (algumas col.) ; 29cm.

Orientador: Benedito Rocha Vital

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 56-63

1. Madeira - Tratamento térmico. 2. Madeira - Propriedades físicas. 3. Madeira - Propriedades mecânicas. 4. Controle de temperatura. 5. Vácuo. 6. Nitrogênio. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.981214

DÉBORAH NAVA SORATTO

**EFEITO DAS VARIÁVEIS DO TRATAMENTO TÉRMICO NAS
PROPRIEDADES DA MADEIRA DE *Eucalyptus* sp.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 31 de julho de 2012.

Ana Márcia M. L. Carvalho

Solange de Oliveira Araújo

Rosimeire Cavalcante dos Santos

Angélica de Cássia O. Carneiro
(Coorientadora)

Benedito Rocha Vital
(Orientador)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar a vida, e por me acompanhar em todos os passos de minha caminhada.

Aos meus amados pais, meus primeiros professores, que me ensinaram a importância dos estudos, Jeraldo Soratto e Salete Nava Soratto e aos meus queridos irmãos Thamy e Júnior por todo amor, carinho, compreensão e incentivo.

Ao Fabrício, por estar sempre ao meu lado, pelo amor, carinho, paciência e dedicação.

Ao meu orientador, professor Benedito Rocha Vital, pelo apoio, orientação, dedicação, confiança e oportunidade do mestrado.

Às professoras Angélica de Cássia Oliveira Carneiro, Rosimeire Cavalcante dos Santos e Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho pelas contribuições no trabalho.

À pós-doutoranda Solange de Oliveira Araújo pela enorme contribuição neste trabalho, pelos ensinamentos, por todas as valiosas sugestões, incentivo, ajuda, apoio, dedicação e confiança.

À Universidade do Estado de Santa Catarina, e aos seus professores e funcionários, pelos ensinamentos e convivência durante a graduação.

Aos familiares e amigos de Arroio Trinta, de Lages, e de Viçosa, que mesmo de longe torceram pelo meu sucesso, agradeço pelo apoio, incentivo, e por tornarem esta trajetória mais agradável.

Aos funcionários dos Laboratórios de Painéis de Energia (LAPEM-DEF/UFV), e Laboratório de Propriedades da Madeira (LPM – DEF/UFV), que me ajudaram em todas as etapas do desenvolvimento desse trabalho.

Aos estagiários Raphaell Martins e Marcelino Breguez, que tanto me auxiliaram, à Tatiane da Silveira Silva e aos demais estagiários, e aos amigos e colegas de pós-graduação, que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento do trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Departamento de Engenharia Florestal pela oportunidade de desenvolver esta dissertação.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho.

OBRIGADA!!

BIOGRAFIA

DÉBORAH NAVA SORATTO, filha de Salete Nava Soratto e Jeraldo Soratto, nasceu em 27 de abril de 1987, na cidade de Videira, Santa Catarina.

Em 2005, ingressou na graduação de Engenharia Florestal, na Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC, Lages, Santa Catarina.

Em julho de 2010, concluiu o curso de Engenharia Florestal e, em agosto deste mesmo ano, iniciou o curso de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa - UFV, concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de *Magister Scientiae* em julho de 2012.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS.....	viii
RESUMO	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo Geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
3.1 Processos de termorretificação	4
3.2.1 Celulose	10
3.2.2 Hemiceluloses.....	11
3.2.3 Lignina	12
3.2.4 Extrativos	13
3.4 <i>Eucalyptus</i> sp.	18
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	20
4.1 Preparo da madeira	20
4.2 Termorretificação.....	20
4.3 Determinação das propriedades	23
4.4 Delineamento experimental	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 Análises termogravimétricas da madeira	26
5.3 Umidade de equilíbrio higroscópico	33
5.4 Densidade básica.....	35

5.5	Coeficiente de anisotropia, retratibilidade e inchamento da madeira.....	37
5.6	Resistência à flexão estática	42
5.7	Dureza Janka.....	45
5.8	Cisalhamento na linha de cola	47
5.9	Análise química da madeira.....	49
5.9.1	Extrativos	49
5.9.2	Holoceluloses.....	51
5.9.3	Lignina Total	52
6.	CONCLUSÕES	54
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Mecanismos de reação da madeira tratada termicamente (VTT, 1996).....	8
FIGURA 2 – Estufa com as amostras de madeira a serem termorretificadas....	21
FIGURA 3 – Madeiras entablicadas e sistema com suporte para a fixação.....	21
FIGURA 4 – Madeira de <i>Eucalyptus</i> sp. após os tratamentos.....	22
FIGURA 5 – Termogramas referentes às análises de TGA em função das temperaturas (A) e método de termorretificação (B). Métodos de termorretificação: (1) – Vácuo, (2) – Nitrogênio, (3) – Patamares (Vácuo+Nitrogênio).....	28

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Perda de massa (%), durante a análise termogravimétrica, em função das faixas de temperatura para os tratamentos térmicos e a testemunha	29
TABELA 2 – Valores médios de perda de massa (%) durante os tratamentos para a madeira termorretrificada de <i>Eucalyptus</i> sp. em função do método utilizado.....	31
TABELA 3 – Valores médios de perda de massa (%) durante os tratamentos para a madeira termorretrificada de <i>Eucalyptus</i> sp. em função da temperatura utilizada.....	32
TABELA 4 – Médias de umidade de equilíbrio higroscópico (%) da madeira de <i>Eucalyptus</i> sp. em função do método e da temperatura de termorretrificação ..	33
TABELA 5 – Efeito dos métodos e das temperaturas de tratamento na densidade básica da madeira de <i>Eucalyptus</i> sp.....	36
TABELA 6 – Médias de retratibilidade (%) da madeira de <i>Eucalyptus</i> sp. em função do método e da temperatura de termorretrificação	38
TABELA 7 – Médias da retração radial, tangencial, volumétrica (%) e coeficiente de anisotropia da madeira de <i>Eucalyptus</i> sp. em função do método de termorretrificação	39
TABELA 8 – Médias da retração radial, tangencial, volumétrica (%) e coeficiente de anisotropia da madeira de <i>Eucalyptus</i> sp. em função da temperatura de termorretrificação.....	40
TABELA 9 – Médias de inchamento axial, radial e tangencial (%) da madeira de <i>Eucalyptus</i> sp., em função do método e da temperatura de termorretrificação	41
TABELA 10 – Valores médios do módulo de ruptura (MOR) para a madeira termorretrificada de <i>Eucalyptus</i> sp.....	43
TABELA 11 – Valores médios do módulo de elasticidade - MOE (MPa) para a madeira termorretrificada de <i>Eucalyptus</i> sp. em função da temperatura	44
TABELA 12 – Médias para a dureza Janka (MPa) da madeira de <i>Eucalyptus</i> sp. em função do método e da temperatura de termorretrificação.....	45

TABELA 13 – Médias de cisalhamento na linha de cola (MPa) e falha na madeira (%) de <i>Eucalyptus</i> sp. em função do método e da temperatura de termorreificação	47
TABELA 14 – Médias de extrativos (%) presentes na madeira de <i>Eucalyptus</i> sp. em função do método e da temperatura de termorreificação.....	50
TABELA 15 – Médias de holoceluloses (%) presentes na madeira de <i>Eucalyptus</i> sp. em função do método e da temperatura de termorreificação ..	51
TABELA 16 – Médias de lignina total (%) presentes na madeira de <i>Eucalyptus</i> sp. em função do método e da temperatura de termorreificação.....	52

RESUMO

SORATTO, Déborah Nava, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2012. **Efeito das variáveis do tratamento térmico nas propriedades da madeira de *Eucalyptus* sp.**. Orientador: Benedito Rocha Vital. Coorientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

A termorretificação é um tratamento utilizado com diversos objetivos, tais como conferir maior estabilidade dimensional, maior resistência à degradação fúngica e maior dureza superficial. Os tratamentos térmicos tem como efeito a redução da higroscopicidade da madeira através da degradação do seu constituinte mais hidrófilo que são as hemiceluloses, ao reduzir a capacidade de trocar água com o meio, são minimizados também os problemas de contração e inchamento. O objetivo deste trabalho foi verificar o efeito das variáveis do tratamento térmico na umidade de equilíbrio higroscópico, densidade, retratibilidade, módulo de ruptura e elasticidade, dureza Janka, resistência ao cisalhamento na linha de cola, na composição química e nas propriedades termogravimétricas na madeira de *Eucalyptus* sp.. As madeiras foram termorretificadas em estufa com ambiente a vácuo, com nitrogênio e com vácuo e nitrogênio, nesta última combinação, aquecida com patamares de temperatura. As temperaturas utilizadas foram de 140, 180 e 220°C, e o tempo de tratamento foi de 6 horas. O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado. Os dados foram submetidos à análise de variância e, quando estabelecidas diferenças entre eles, aplicaram-se os testes de Tukey e Dunnett. Na análise termogravimétrica, o maior valor de massa residual foi encontrado no tratamento que utilizou o método com nitrogênio e temperatura de 220°C. Os resultados obtidos indicaram que os tratamentos térmicos empregados, foram eficientes na redução na umidade de equilíbrio higroscópico, principalmente para a temperatura de 220°C, assim como aumentou a estabilidade dimensional da madeira. Para as propriedades mecânicas, os tratamentos provocaram efeitos diversos, onde, houve um incremento na dureza Janka no tratamento a 140°C. O teor de extrativos, a lignina total e a holocelulose apresentaram mudanças significativas apenas a 220°C de temperatura, nos três métodos.

ABSTRACT

SORATTO, Déborah Nava, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2012.
Effect of heat treatment variables on the properties of *Eucalyptus* sp..
Adviser: Benedito Rocha Vital. Co-Adviser: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

The heat treatment is used with various objectives, such as providing greater dimensional stability, greater resistance to fungal degradation and increased surface hardness. Heat treatments have the effect of reducing the hygroscopicity of the wood through the degradation of its constituent which are more hydrophilic hemicelluloses, reducing the ability to exchange water with the environment, are also minimized the problems of shrinkage and swelling. The objective of this study was to investigate the effect of varying the heat treatment in hygroscopic equilibrium moisture content, density, shrinkage, modulus of rupture and elasticity, hardness Janka strength in the glue line, the chemical composition and properties of wood in thermogravimetric *Eucalyptus* sp.. The woods were heated in a vacuum oven, in one oven with nitrogen and vacuum and nitrogen, the latter combination, heated with temperature levels. The temperatures used were 140, 180 and 220°C, and treatment time was 6 hours. The experiment was carried out according to a randomized design. Data were subjected to analysis of variance and, when established differences between them, were applied Tukey and Dunnett tests. In the thermogravimetric analysis, the greatest amount of residual mass was found that the treatment method used and with nitrogen and temperatures at 220°C. The results indicated that heat treatments employed, were effective in reducing the moisture equilibrium moisture mainly to the temperature of 220°C then with increased dimensional stability of wood. For mechanical properties, the effects of various treatments resulted where there was an increase in the treatment Janka hardness in the treatment to 140°C. The content of extractives, total lignin and holocellulose showed significant changes only 220°C temperature, in the three methods

1. INTRODUÇÃO

A madeira é um material que, pode ser utilizado para diversas finalidades como a indústria de mobiliário, construção civil, geração de energia, produção de celulose e papel, entre outros produtos. No entanto, existem alguns aspectos negativos, os quais podem prejudicar a sua utilização ou o produto final não apresenta desempenho satisfatório.

Uma das propriedades que a madeira possui, e que pode ser considerada um problema, é a higroscopicidade, que é a sua capacidade de adsorver a umidade do ar e do ambiente. Esta característica traz consigo outro problema, que é a variação dimensional causada pela troca de umidade com o ambiente.

A higroscopicidade é ocasionada pela celulose e hemiceluloses que constituem a madeira. Dentre essas substâncias, as hemiceluloses são as mais hidrofílicas, contribuindo para a variação dimensional da madeira em função da troca de água com o meio.

A variação no teor de umidade em peças de madeira provoca defeitos quando ocorre em teores de umidade inferior à umidade de saturação das fibras — PSF (em torno de 28% de umidade). Desse modo, a variação dimensional pode ser controlada se os constituintes hidrofílicos da madeira alterarem sua afinidade pela água. Através de alguns tratamentos, essa higroscopicidade pode ser reduzida, devido à degradação das hemiceluloses e demais modificações na estrutura da madeira.

Os tratamentos da madeira, para melhorar a sua estabilidade dimensional, podem ser divididos em quatro tipos: modificação química, modificação térmica, modificação da superfície e modificação por impregnação, sendo a modificação térmica a mais empregada comercialmente nos últimos anos.

A termorreificação é uma das formas de tratamento térmico, que consiste em aplicar calor à madeira em temperaturas entre 100 e 250°C. O resultado será a obtenção de um produto sólido apresentando características diferenciadas, comparativamente à sua madeira original (BRITO et al., 2006).

As principais vantagens que a madeira termorretificada apresenta são a menor higroscopicidade, maior estabilidade dimensional e maior resistência biológica. Além dessas vantagens, alguns trabalhos demonstram que o tratamento térmico aumenta a dureza superficial, melhora a compatibilidade da superfície com componentes orgânicos, reduz a flexibilidade da madeira, altera a cor e aumenta a resistência das madeiras a intempéries.

Para entender as mudanças nas propriedades das madeiras após a termorretificação, muitos pesquisadores têm se dedicado a preparar experimentos nos quais os constituintes da madeira são considerados separadamente. As técnicas de análise térmica apontaram que os métodos de preparação da amostra influenciaram diretamente nos resultados de caracterização de amostras de madeiras termorretificadas. Dentre os fatores mais críticos para esta forte dependência destacam-se as variações nas taxas de aquecimento das amostras e as atmosferas utilizadas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo geral avaliar o efeito da termorreificação sobre as propriedades físicas, mecânicas, e químicas de madeiras de *Eucalyptus* sp.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar os efeitos da termorreificação na madeira com os tratamentos em autoclave com vácuo, autoclave em atmosfera de nitrogênio e autoclave com vácuo e nitrogênio aquecida em patamares de temperatura.

- Avaliar os efeitos da termorreificação na madeira com os tratamentos nas temperaturas de 140, 180 e 220°C.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Processos de termorreificação

Muitos processos de termorreificação da madeira são descritos na literatura. Em geral, eles têm em comum o aquecimento da madeira a temperaturas próximas à 200°C durante algumas horas até 3 a 4 dias, dependendo do processo utilizado (ROUSSET et al., 2004).

Segundo Kamdem et al. (2002), normalmente os tratamentos térmicos são realizados com temperaturas de 150 à 240°C e durações variando entre 15 minutos e 24 horas dependendo do processo, do tamanho da amostra, do teor de umidade da madeira, da espécie – devido sua composição química e estrutura anatômica – e das características desejadas ao produto final.

De acordo com Esteves et al. (2008), o processo finlandês utiliza vapor (Thermowood), o holandês usa uma combinação de vapor e ar quente (Plato Wood), o francês um gás inerte (Rectification) e ar quente (Bois Perdure) e o alemão óleo aquecido (OHT). Estes tratamentos térmicos são os mais utilizados comercialmente na Europa com o objetivo de melhorar a estabilidade dimensional e aumentar a resistência biológica da madeira.

As principais diferenças entre esses tratamentos são: temperatura máxima aplicada, uso ou não de atmosfera inerte com nitrogênio ou com vapor, uso de óleos e/ou se o processo é adequado para a madeira seca ou úmida.

O ThermoWood® é uma marca registrada pela Finished ThermoWood Association e que foi desenvolvida segundo a tecnologia da finlandesa VTT. O material é aquecido entre 185 e 212°C sob vapor de água para garantir proteção e facilitar alguns processos químicos. O processo é constituído de três fases distintas, na primeira fase que consiste no aquecimento e secagem, a estufa é aquecida rapidamente até 100°C, a umidade do ambiente é mantida e controlada para que a madeira seja protegida. Após atingir os 100°C inicia-se uma rampa de aquecimento até 130°C, sendo esta uma fase de secagem e a umidade da madeira fica próxima a 0%. Na segunda fase ocorre o tratamento térmico, onde a madeira é submetida a um patamar entre 185 e 212°C e a temperatura desejada é mantida por 2 a 3 horas. Na terceira fase há o

resfriamento da madeira até 80 - 90°C, onde há um sistema de injeção de vapor que auxilia na umidificação, dando umidade à madeira, ficando em torno de 4 a 7% (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

O processo ThermoWood® possui dois tipos de tratamento, denominados de Thermo-S e Thermo-D. No primeiro a madeira é tratada com patamares de temperatura menores (185-190°C), o que produz uma madeira de cor marrom clara, utilizada em ambientes interiores ou em ambientes onde a madeira não fica diretamente exposta ao contato direto com a água por longos períodos. No Thermo-D, a madeira é tratada em patamares com maiores temperaturas (200-212°C), o resultado apresenta uma madeira com maior estabilidade dimensional, com cor marrom escura e mais resistente ao ataque de micro-organismos (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

O processo Plato®Wood é uma técnica baseada em quatro etapas, onde na primeira ocorre a hidrotermólise, sendo a madeira com umidade de 14 a 20% aquecida em temperaturas entre 150 a 180°C, em ambiente úmido e pressão de 7 atm. Este processo auxilia a degradação das hemiceluloses e gera ácidos orgânicos. Na segunda etapa ocorre a secagem, em que a madeira é colocada em sua condição seca a partir de métodos convencionais e em uma atmosfera com umidade entre 8 e 10%, esta etapa pode levar mais de uma semana. Na etapa de cura, que é a terceira, a madeira é novamente aquecida entre 150 a 190°C. O aquecimento ocorre em ambiente seco por um período de 12 a 16 horas. E na última etapa ocorre o condicionamento, quando a umidade é elevada entre 4 a 6%, podendo esta fase durar até 3 dias (MILITZ E TJEERDSMA, 2000).

O processo Retification® ou Retiwood é francês, e consiste em tratar a madeira que está com aproximadamente 12% de umidade em temperaturas que podem variar de 160 a 180°C. Após a secagem ocorre o aquecimento em ambiente inerte (nitrogênio). A madeira, depois, passa por um resfriamento lento com vapor de água até atingir a temperatura ambiente. Há um controle rigoroso da concentração de oxigênio durante o aquecimento (RETIWOOD, 2012).

O Processo Le Bois Perdure foi desenvolvido no Canadá e consiste na secagem inicial da madeira, seguida de aquecimento em patamares de

temperatura que variam de 200 a 230°C em uma atmosfera controlada e com adição de vapor (LE BOIS PERDURE, 2009).

Outro processo europeu é o Oil Heat Treatment (OHT), este é realizado pela MENZ HOLZ na Alemanha, no qual a madeira é tratada em um tanque fechado, imersa em óleo quente com temperaturas variando entre 180 e 220°C durante 2 - 4 horas, não considerando o tempo de aquecimento inicial e o resfriamento pós-tratamento (RAPP, 2001; RAPP & SAILER, 2002; THÉVENON, 2002).

De acordo com Esteves e Pereira (2009), o processo Thermowood, desenvolvido pela VTT, é provavelmente o mais bem sucedido na Europa. De acordo com os mesmos autores, produziram-se cerca de 130.800 m³ de madeira tratada termicamente em 2007, representando a madeira tratada pelo processo Thermowood mais de 50%, tanto que as vendas de madeira tratada por este processo aumentaram de 18.799 m³ em 2001 para 72.485 m³ em 2007. A maioria da madeira em 2007 (92%) foi vendida na Europa, sendo 19% na Finlândia e 73% em outros países europeus.

Já a madeira produzida pelo processo Plato, desenvolvido e comercializado pela Plato Internacional, possui uma fábrica com a capacidade de produção de 15 000 m³ localizada em Arnhem (Holanda), sendo que em 2007, foram produzidos 7000 m³.

Na França, o processo Rectification foi desenvolvido pela École des Mines de Saint-Etienne, e a patente adquirida pela Companhia NOW (New Option Wood), também conhecida como RETITECH, cuja industrialização teve início em 1997 e a madeira é vendida com a marca Retiwood, porém, não existem dados sobre os volumes de madeira tratada e vendida. Já o processo Bois Perdure pertence à companhia BCI- MBS, que em 2003 abriu uma unidade em St-Ambroise (Quebec) e outra em Cacouna (Quebec). Em 2005 abriu em Dolbeau (Quebec) uma unidade pertencente à empresa Kisis Technologies. Da mesma forma que na tecnologia Rectification, não informa dados sobre o volume de madeira tratada e comercializada.

Na Alemanha a primeira fábrica, propriedade da companhia Menz Holz, em Reulbach na Alemanha, iniciou-se em Agosto de 2000, existindo atualmente 3 companhias na Alemanha: a Menz Holz que produziu 800 m³ em

2007, a Thermoholz que produziu 4.000 m³ e a Bad Essen (Hagensieker) que tem a capacidade de produzir 10.000 m³ da madeira tratada, e atualmente já se encontra em funcionamento embora não existam estatísticas das quantidades comercializadas.

Outros tratamentos foram desenvolvidos e testados no Brasil, por exemplo, Araújo (2010), que utilizou tratamentos em prensa hidráulica e em estufa com controle de temperatura, pressão e vácuo, durante uma hora. Os tratamentos utilizados pela autora utilizaram diferentes atmosferas de tratamento, sendo vácuo e nitrogênio.

Modes (2010) utilizou duas formas de tratamento, uma denominada de combinação, em que a madeira é tratada previamente em autoclave (130°C, por 3 horas) e após um período de climatização, é submetida ao tratamento em estufa (100°C por 24 horas e 160°C por 3 horas), o outro tratamento denominado de estufa, que utilizou apenas a etapa de estufa.

A metodologia que Pessoa et al (2006) utilizaram foi a termorreificação em temperaturas de 120, 140, 160, 180 e 200°C, com uma taxa de aquecimento de 0,135° min⁻¹. Quando a temperatura de cada tratamento era atingida, a estufa era desligada e o material permanecia no seu interior para resfriamento até 30°C.

Borges e Quirino (2004) utilizaram tratamentos com temperaturas em 120, 140, 160 e 180°C, os quais foram realizados com os corpos de prova saturados em água, submetidos ao aquecimento em meio oxidante, saturado de vapor de água, propiciando assim uma termo-hidrólise. Nos tratamentos de 140, 160 e 180°C, foi programado um patamar na temperatura de 105°C, de forma a permitir o material ultrapassar de forma homogênea a transição viscoelástica da lignina. Os tratamentos tiveram uma duração total de 3,5 horas para cada, dentro deste espaço de tempo, os tratamentos que utilizaram o patamar em 105°C, permaneceram por 1 hora nesta etapa.

Brito et al (2006), testaram 5 diferentes temperaturas, 120, 140, 160, 180 e 200°C. Os tratamentos foram realizados em uma estufa elétrica com controle de temperatura, tendo duração de 4,8 horas no total, onde metade deste tempo era utilizado para que se chegasse à temperatura desejada.

3.2 Modificações na composição química da madeira devido ao tratamento térmico

Toda madeira, quando aquecida, passa por transformações físicas e químicas (Figura 1). A magnitude destas mudanças depende dos procedimentos adotados durante os experimentos. O primeiro constituinte da madeira a sofrer influências do calor são as hemiceluloses (SHAFIZADEH e CHIN, 1977). Os demais componentes majoritários, lignina e celulose, são mais resistentes à ação da temperatura. Porém, é uma tarefa bastante complicada detectar as alterações da madeira com o calor quando se considera o volume da madeira e os entrecruzamentos moleculares que podem acontecer. Com o aquecimento, podem ocorrer reações secundárias durante processos de degradação, com isso, produtos secundários, voláteis ou não podem ser produzidos, dificultando consideravelmente o acompanhamento do processo de aquecimento de amostras de madeiras por técnicas termogravimétricas, por exemplo. A existência de processos endo e exotérmicos competindo entre si podem mascarar os resultados e reduzir a possibilidade de caracterização de espécies de madeiras após a variação da temperatura.

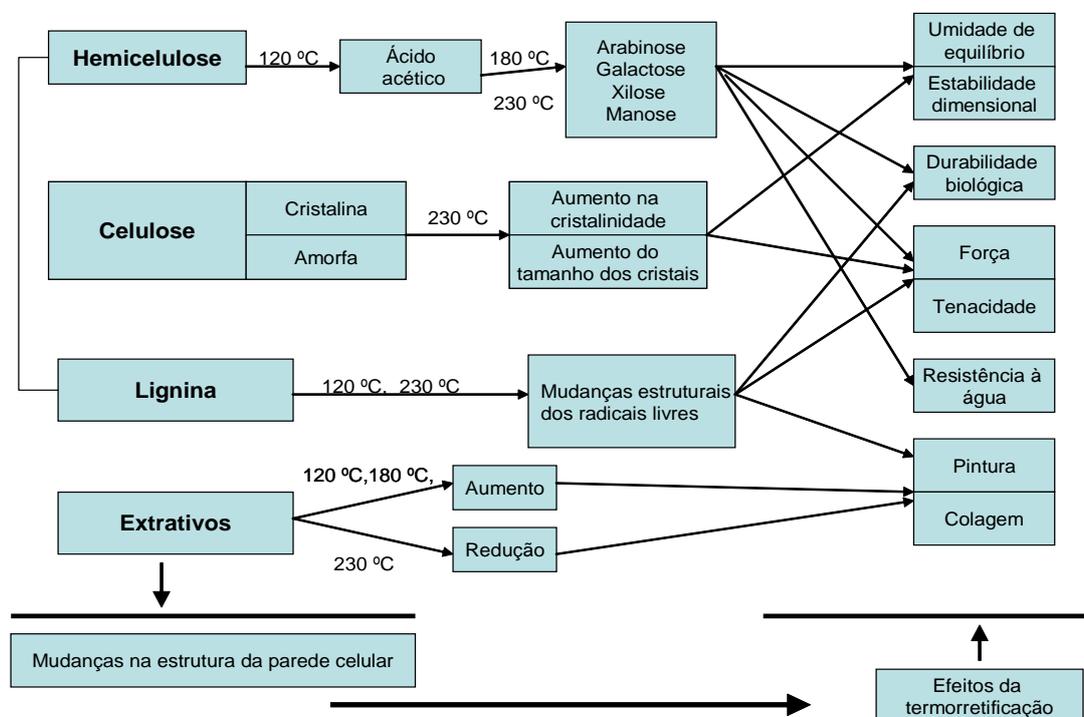


FIGURA 1 – Mecanismos de reação da madeira tratada termicamente (VTT, 1996).

Para entender as mudanças nas propriedades da madeira durante o tratamento térmico, muitos pesquisadores tem se dedicado a preparar experimentos nos quais os constituintes da madeira são considerados separadamente. Dentre os fatores mais críticos de dependência destacam-se as variações nas taxas de aquecimento das amostras e as atmosferas utilizadas (inertes ou não).

Em temperatura menor do que 150°C ocorre a volatilização de alguns extrativos e a perda de água livre das amostras de madeira em geral. Acima desta temperatura, inicia-se a quebra de ligações químicas de produtos menos instáveis, levando à formação de ácido acético, ácido fórmico, metanol, CO e CO₂ (BOURGOIS e GUYONNET, 1988). É nesta situação que ocorre também a desidratação da madeira pela perda de água de constituição, detectada pelo decréscimo na concentração de grupamentos-OH presentes na madeira.

Espectros de infravermelho mostraram que o aquecimento da madeira em atmosferas ricas em oxigênio produz um decréscimo, seguido por um acréscimo na quantidade de grupamentos carbonilas para longos tempos de exposição à temperatura. Os autores sugeriram que a redução seja causada pela perda de grupos ligados a funções ésteres e ácidos carboxílicos. A seguir, esses grupos desprendidos reagiram, formando novas moléculas através de uma carboxilação oxidativa. A temperatura e a presença de extrativos na madeira também são fatores fortes, determinantes para a variação das concentrações de grupos-OH (CHOW, 1971).

Quando se trata da influência da quantidade de água no processo de degradação da madeira, Mitchell (1988) observou que o tratamento térmico das amostras em atmosferas úmidas favorecia a formação de ácidos orgânicos os quais eram responsáveis por acelerar a degradação da hidrólise das hemiceluloses e da celulose amorfa. Além disso, as reações de hidrólise são mais lentas em baixas temperaturas. Por esse motivo, o tratamento térmico das amostras deve ser feito preferencialmente em temperaturas superiores a 150°C, mas limitada a 230°C aproximadamente. Nesta faixa, é possível produzir uma madeira termorretificada com qualidades desejadas, tais como a estabilidade dimensional, decréscimo da higroscopicidade e aumento da resistência biológica.

3.2.1 Celulose

De acordo com Fengel e Wegener (1989) a celulose é o constituinte mais abundante na madeira, o seu grau de polimerização é elevado, chegando a valores próximos a 10.000. Por isso, uma única molécula de celulose pode ter comprimento próximo a um micrômetro.

As cadeias de celulose se unem por ligações de hidrogênio para formar as microfibrilas, e que podem se associar com várias outras moléculas por meio de seus agrupamentos-OH. O fato de se ligarem entre si para formarem as microfibrilas, dá a celulose uma estrutura ordenada, cristalina e que é responsável pela estabilidade térmica e baixa reatividade da madeira (FENGEL E WEGENER, 1989), o que confere a esta uma menor higroscopicidade.

Quando a formação da microfibrila é iniciada, há uma menor possibilidade de interferências da vizinhança e isso origina um núcleo mais cristalino. À medida que a microfibrila fica maior, recebendo mais e mais cadeias de celulose ela começa a sofrer interferências de defeitos localizados, contribuindo para a formação da região amorfa da celulose. Além disso, cabe à sua região mais externa o trabalho de formar novas interações com o meio, permitindo assim as interações químicas e físicas entre a celulose, lignina e hemiceluloses (DUMITRIU, 2004).

A celulose pode coexistir em duas formas distintas quanto à sua organização estrutural, podendo ser amorfa ou cristalina. De acordo com os autores, a primeira delas se parece muito com as hemiceluloses, carregada por pentoses, assumindo uma maior sensibilidade ao calor. A celulose cristalina é mais resistente ao calor, este tipo de celulose sente os efeitos do calor quando a temperatura alcança valores superiores a 300°C. A combinação de calor com água pode ser suficiente para permitir que a região amorfa se converta para a forma cristalina, tornando-se mais resistente (FENGEL e WEGENER, 1989).

De acordo com Fengel e Wegener (1989) o aquecimento da celulose, em altas temperaturas e atmosfera com ar, conduz à produção de grupos carbonílicos e hidroxilas devido à presença do oxigênio. A produção de monóxido e dióxido de carbono leva ao amarelamento e escurecimento da madeira à medida que o tratamento térmico é feito em temperaturas maiores. A

degradação da celulose teria como produtos furanos e derivados, e o principal seria a levoglucosama, principalmente em tratamentos superiores a 300°C.

3.2.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses são outro constituinte químico estrutural da madeira que se diferencia da celulose principalmente por apresentar um grau de polimerização menor (em torno de 200 a 300) e por ter ramificações pequenas, formadas por unidades de açúcar, ligadas à sua cadeia principal. Devido à presença de agrupamentos hidroxilas conectados à sua cadeia principal e expostos por causa da sua condição amorfa, as hemiceluloses tornam-se mais suscetíveis às reações químicas de degradação e são menos tolerantes à ação do calor (WATANABE et al, 1989).

Os grupamentos-OH e as ramificações de açúcar das hemiceluloses fazem com que elas desempenhem um papel importante de ligação e de estabilização entre as microfibrilas, que são altamente polares e unidas via ligações de hidrogênio, e a lignina, que é menos polar, mas quimicamente ligada por ligações covalentes. Esse é um dos seus papéis mais fundamentais devido à sua natureza viscoelástica, garantindo assim rigidez física à estrutura, mas deixando-a também bastante vulnerável aos ataques de radicais livres (JEFRIES, 1990).

Nas folhosas, a proporção de hemiceluloses, que tem como composição principal as xilanas, é geralmente maior do que aquela encontrada nas coníferas (BELGACEM e GANDINI, 2008).

A temperatura elevada e o tempo de exposição da amostra ao calor são os principais fatores de degradação das hemiceluloses na madeira termorretrificada (BOURGOIS et al, 1989).

Quando o tratamento térmico é realizado em ambientes herméticos, a degradação das hemiceluloses acontece ainda mais rapidamente, sendo catalisada pelos ácidos orgânicos (como o ácido acético) que são formados como subprodutos do aquecimento inicial (MITCHELL et al, 1953).

De acordo com Stam (1964) durante a termorreificação ocorre a produção de furfural e o aumento da taxa relativa de material cristalino da madeira. Ambas as situações têm uma grande importância porque contribuem para o aumento da hidrofobicidade da madeira. O aumento relativo da parte cristalina na madeira estaria associado à reorganização estrutural da celulose amorfa paralelamente à sua parcial degradação. Além do furfural, outros oligossacarídeos surgem da degradação das hemiceluloses, a desidratação desses compostos leva à formação de pentoses e hexoses, precursoras de subprodutos como furano, ácidos levulínico e piromúxico, entre outros.

Pesquisas desenvolvidas por Beall (1971) mostraram que atmosferas com oxigênio aumentam a taxa de degradação da madeira quando comparado ao mesmo experimento realizado sob condição de atmosfera inerte. Também concluiu que a maior perda de massa ocorria após o tratamento térmico em 200 °C e que o processo era mais agressivo para as folhosas do que para as coníferas nesta condição. O mesmo trabalho concluiu que a degradação das hemiceluloses poderia ser minimizada por meio de um tratamento de desacetilação. O processo reduziria a porcentagem de radicais acetis evitando a formação dos ácidos orgânicos responsáveis por acelerar a degradação da madeira.

Em geral as coníferas toleram melhor o calor do que as folhosas, e isso se deve à maior concentração de pentoses nas hemiceluloses das folhosas e por serem as hexoses (presentes nas hemiceluloses das coníferas) as mais tolerantes ao calor (SIAU, 1971 e FENGEL e WEGENER, 1989).

3.2.3 Lignina

A lignina é um composto amorfo e com uma alta concentração de estruturas fenólicas com variadas massas moleculares, sendo que não existe uma estrutura padrão para a lignina.

A forma da lignina confere o poder da rigidez à madeira, bem como de promover a ligação entre as macromoléculas próximas. Quando é aquecida em temperaturas superiores a 140°C e se sujeita a efeitos de umidade, a lignina passa pelo processo de plastificação, fazendo com que as moléculas de água

entrem em sua estrutura. A distinção entre as coníferas e as folhosas pode ser conseguida pela identificação do composto siringila e guaiacila presentes na lignina, pois as coníferas possuem concentrações de guaiacila muito superiores às folhosas.

Apesar de a lignina um dos compostos mais estáveis da madeira, devido principalmente ao tamanho e arranjo de sua estrutura, que é capaz de minimizar os efeitos provocados pelo calor, a literatura demonstra que é um composto sensível à taxa de aquecimento, medidas termogravimétricas realizadas sobre lignina pura e seca levou à observação de picos endotérmicos em temperaturas baixas, tais picos foram associados ao rearranjo molecular da lignina devido ao seu amolecimento. A maior degradação foi observada em temperaturas acima de 280°C (WINDEISEN et al, 2007).

Compostos como a siringila e a guaiacila são identificados em uma maior ou menor quantidade em função do tratamento térmico adotado. Acima de 230°C, os autores observaram que o conteúdo de lignina extraído era menor o que é um indicativo de que cadeias menores de lignina se ligaram montando redes maiores (SARNI et al, 1990).

3.2.4 Extrativos

São considerados como extrativos substâncias, presentes no lúmen ou na parede celular, e que são constituídos de materiais orgânicos tais como graxas, óleos, gorduras, taninos, carboidratos, ácidos, gomas e resinas. Estes materiais são produzidos principalmente durante a formação do cerne e podem reduzir a higroscopicidade e a permeabilidade da madeira (MENDES, 2005).

De acordo com Klock et al. (2005) a maioria dos componentes acidentais, são facilmente solúveis em solventes orgânicos neutros ou água, esses são chamados extrativos. Alguns outros tais como proteínas materiais inorgânicos e ácidos e sais orgânicos são parcialmente insolúveis nos solventes usados para remover os extrativos.

Trabalhos realizados descrevem o comportamento dos extrativos quando submetidos ao tratamento térmico, e que são observados frequentemente na superfície das madeiras após passarem por tratamento,

como uma resina ou goma superficial. Por exemplo, Nuoponem et al (2003), observou que os extrativos, principalmente as ceras e gorduras de baixa massa molecular, migraram para a superfície quando as amostras foram submetidas a temperaturas entre 100 a 160°C e evaporaram por completo quando passaram por tratamento em 180°C. Para tratamentos térmicos acima de 200°C nenhuma resina foi detectada na superfície da madeira, e nem em seu interior.

No ThermoWood Handbook os autores Mayes e Oksanen (2002) descreveram que houve um maior índice de contaminação atmosférica por ácido originado da madeira termorretificada do que na madeira não tratada.

Os extrativos são frequentemente responsáveis por determinadas características da madeira como: cor, cheiro, resistência natural ao apodrecimento, gosto e propriedades abrasivas. Além disso, eles também influenciam nos processos de secagem, adesão, higroscopicidade, propriedades térmicas e acústicas da madeira.

3.3 Efeito da termorretificação nas propriedades da madeira

3.3.1 Efeito da termorretificação nas propriedades físicas da madeira

Rousset et al. (2004) afirmam que a madeira termorretificada é menos higroscópica e apresenta melhor estabilidade dimensional devido à degradação das hemiceluloses, à ruptura dos grupos hidroxílicos livres da região amorfa da celulose e à reticulação dos polímeros que compõem a madeira durante o seu tratamento.

Segundo Unsal e Ayrilmis (2005), após o aquecimento da madeira de *Eucalyptus camaldulensis*, entre 120°C e 180°C, durante 2 a 10 horas, houve um decréscimo na sua massa específica a 12% de umidade com o aumento da temperatura e do tempo de exposição ao tratamento. A madeira tratada por 10 horas a 150°C e 180°C apresentou reduções de 7,1% e 10,0% respectivamente, na propriedade física estudada.

Madeiras de *Pinus sylvestris* e de *Picea abies* submetidas ao processo “ThermoWood®” a 170°C, 190°C, 210°C e 230°C, por 3 horas, apresentaram

relação direta entre a perda de massa e o aumento da temperatura. O alburno de *Pinus* quando submetido a tais temperaturas, apresentou, respectivamente, perda de massa na ordem 1,8%, 4,1%, 6,7% e 11,8% e o cerne reduções equivalentes a 5,4%, 5,9%, 6,9% e 11,0%. Para o alburno de *Picea*, as perdas de massa foram de 1,8%, 3,3%, 6,6% e 10% quando submetidas a 170°C, 190°C, 210°C e 230°C e, no cerne, as respectivas reduções apresentaram-se em torno de 3,6%, 5,3%, 6,9% e 11,4% (METSÄ-KORTELAJINEN et al., 2005).

Hakkou et al. (2005) salientaram que a madeira de *Fagus sylvatica* termorretrificada durante 8 horas, sob temperatura de 180°C, apresentou perda de massa em torno de 7%. Com o aumento da temperatura, houve um aumento progressivo da perda de massa até um valor máximo de 35% na madeira tratada à 260°C.

Em outro estudo, Hakkou et al. (2005b) salientaram que a madeira de *Fagus sylvatica* submetidas ao processo “Retification®”, durante 8 horas, sob temperatura de 120°C é considerada hidrofílica, e torna-se hidrofóbica quando submetida em temperaturas de 160°C. Assim, segundo os autores, as temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos (200°C) são maiores do que as necessárias para modificar o caráter hidrofílico das madeiras.

Rousset et al. (2004) verificaram que o tratamento “Retification®” a 200°C, durante 1 hora, diminuiu significativamente a higroscopicidade da madeira de *Populus robusta* entre 40% e 60%. Contudo, o tratamento não alterou a permeabilidade da madeira, pois não gerou rachaduras internas e não afetou a morfologia dos poros.

Wikberg e Maunu (2004) caracterizaram o alburno das madeiras de uma conífera e de quatro folhosas com um espectrofotômetro, e, concluíram que a termorretrificação entre 160°C e 195°C pelo processo “ThermoWood®”, durante 2 a 3 horas, promoveu um aumento na região cristalina da celulose de 54% para 65% na conífera *Picea abies*, e de respectivamente, 41% para 52%, de 48% para 54% e de 54% para 65% nas folhosas *Betula pendula*, *Populus tremula* e *Quercus robur*.

Conclusões semelhantes foram encontradas por Ishiguri et al. (2003) que, após aquecerem toras de *Cryptomeria japonica* à 80°C de temperatura, verificaram um aumento no grau de cristalinidade da celulose a partir de 40

horas de aquecimento e, concomitantemente, um decréscimo no teor de umidade de equilíbrio da madeira.

As madeiras termorretificadas em torno de 200°C além de apresentarem menor higroscopicidade do que as não tratadas e se estabilizam em torno de 4% a 5% de umidade de equilíbrio, em vez de 10% a 12% (VERNOIS, 2001).

Militz e Tjeerdsma (2001) estudando o efeito do tratamento térmico “Plato-Process®”, com hidrotermólise a 165°C e cura a 180°C, concluíram que o tratamento reduziu em 45% a higroscopicidade da madeira de *Fagus sylvatica* e que houve redução no inchamento tangencial e radial da madeira de *Pinus sylvestris*, respectivamente, na ordem de 33% e 41%.

Silva e Trugilho (2003) estudando o efeito da temperatura, entre 200°C e 900°C, sobre o comportamento dimensional do cerne da madeira de Jatobá (*Hymenaeae courbaril* L.) concluíram que cada incremento em 100°C provoca reduções de 2,55%, 4,24% e 8,36%, respectivamente, nas dimensões lineares, longitudinal e transversal e no volume da madeira. Para o alburno tais reduções apresentaram-se na ordem de 2,64%, 5,02% e 9,15%.

Brito et al. (2006) estudaram o efeito da termorretificação entre 120°C e 200°C na madeira de *Eucalyptus grandis* e concluíram que o material tratado na condição mais severa apresentou contração volumétrica máxima 25% significativamente menor do que no material sem tratamento, e que nas demais temperaturas não houve melhora na estabilidade dimensional da madeira.

3.3.2 Efeito da termorretificação nas propriedades mecânicas da madeira

Em geral, as propriedades mecânicas da madeira decrescem com o aquecimento e aumentam com o resfriamento (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 1999). Segundo esses autores, o aumento da temperatura tem um efeito reversível nas propriedades mecânicas devido às mudanças transitórias ao nível interno de energia, e/ou outro efeito irreversível devido à reorganização estrutural permanente em função da degradação da substância madeira.

Os efeitos imediatos sobre as propriedades mecânicas são reversíveis em temperaturas abaixo de 100°C, sendo que a propriedade mecânica retornará ao valor inicial desde que o retorno para a temperatura original seja rápido (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 1999).

Thiam et al. (2002) compararam o efeito da secagem convencional, com temperatura máxima de 82°C, e da secagem à alta temperatura, com 116°C, sobre a resistência mecânica da madeira de *Tsuga heterophylla* e, concluíram que houve: uma redução não significativa de 1,2% no MOE em flexão entre as madeiras secas em estufa convencional (8547 MPa) e as secas em alta temperatura (8447 MPa); uma redução não significativa de 4,7% no MOR em flexão entre as madeiras secas em estufa convencional (38,12 MPa) e as sob alta temperatura (36,34 MPa); e uma redução significativa de 6,4% na resistência ao cisalhamento entre a madeira seca em estufa convencional (9,58 MPa) e a seca em alta temperatura (8,97 MPa).

Entretanto, Severo e Tomaselli (2000) estudando a vaporização à 100°C de temperatura, respectivamente, por 20 e 3 horas, em toras e em madeira serrada de *Eucalyptus dunnii*, concluíram que o módulo de elasticidade à compressão paralela às fibras e o esforço no limite proporcional em compressão perpendicular às fibras não sofreram alterações com os tratamentos térmicos, enquanto que as resistências máximas à compressão paralela às fibras e ao cisalhamento (radial e tangencial) diminuíram significativamente.

Vital et al. (1983) estudaram o efeito do aquecimento entre 105°C e 155°C, durante 10 a 160 horas, sobre as propriedades mecânicas da madeira de *Eucalyptus saligna* e concluíram que a exposição da madeira em temperaturas maiores, durante um maior número de horas, proporciona reduções permanentes na rigidez e na resistência em compressão paralela às fibras e na resistência ao cisalhamento.

Aliado à perda de massa, as propriedades mecânicas da madeira reduzem, em geral, em torno de 30% devido aos tratamentos térmicos (HOMAN et. al, 2000).

Bekhta e Niemz (2003) concluíram que o aquecimento da madeira de *Picea abies* à 200°C, durante 2 a 24 horas, proporcionou reduções de 44% a

55% nas curvas de resistência em flexão da madeira, e que os respectivos módulos de elasticidade foram reduzidos de 4% a 9%.

Em estudo semelhante, Sundqvist et al. (2006) verificaram que as madeiras de *Betula pubescens* tratadas durante 4 horas pelo “ThermoWood®”, com temperaturas de 160°C, 180°C e 200°C, apresentaram rigidez em flexão na ordem de 19000, 8000 e 3000 MPa e que as suas respectivas resistências foram de 125, 92 e 9 MPa.

Militz e Tjeerdsma (2001) afirmam que o tratamento térmico “Plato-Process®” promoveu reduções de cerca de 5% a 18% na resistência mecânica das madeiras de *Fagus sylvatica*, *Betula pendula*, *Pseudotsuga menziesii*, *Pinus sylvestris* e *Pinus radiata*. Os módulos de rupturas em flexão estática das madeiras não tratadas e das tratadas termicamente apresentaram-se, respectivamente, na ordem de 94 e 91 MPa, 87 e 78 MPa, 83 e 73 MPa, 90 e 74 MPa, e 72 e 60 MPa.

3.4 *Eucalyptus* sp.

O gênero *Eucalyptus* pertence à família Mirtaceae que contém cerca de 600 espécies e grande número de variedades e híbridos (TRUGILHO et al., 1996).

A madeira apresenta cerne e alborno distintos, com alborno de coloração clara e estreito e cerne que varia de marrom claro até mais avermelhado. Pode atingir uma altura de 25 a 55 metros (VALVERDE et al., 2006), e como tem crescimento rápido, é muito visada pela indústria, também é de fácil manejo e propagação. Porém, apesar das suas características favoráveis, tem seu uso limitado em algumas situações por apresentar defeitos como a retratibilidade e o inchamento.

É indicado para a produção de celulose, lenha e carvão, painéis, laminação, caixotaria e o principal enfoque deste estudo, a madeira serrada que pode ser utilizada para móveis, construção civil e brinquedos.

Desta forma, sendo a madeira de *Eucalyptus* sp. amplamente utilizada e com base nas sugestões de Araújo (2010), constata-se a necessidade de

desenvolvimento de mais pesquisas sobre termorretificação, testando métodos e temperaturas diferentes, e o efeito do tratamento na qualidade da madeira, que é importante para a consolidação do uso desse tratamento pela indústria.

4. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido nos Laboratórios de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM) e Propriedades da Madeira (LPM), da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais.

Utilizou-se madeira de *Eucalyptus* sp. proveniente de uma serraria localizada no município de Viçosa-MG.

4.1 Preparo da madeira

A madeira foi adquirida na forma de tábuas e com dimensões nominais de aproximadamente 3 m, 15 cm e 2,5 cm, correspondente ao comprimento, largura e espessura, respectivamente. As tábuas estavam inicialmente com teor de umidade próximo a 25% e foram entabizadas até atingirem a umidade de equilíbrio higroscópico.

Após o equilíbrio, as tábuas foram cortadas em peças de 60 x 7,5 x 2 cm (comprimento, largura e espessura), e as que apresentaram defeitos, tais como rachaduras, nós, empenamentos, ataques de insetos e manchas foram descartadas. Após o corte, as madeiras foram novamente entabizadas até atingirem umidade de equilíbrio de 12%.

4.2 Termorreificação

As amostras de madeira para termorreificação foram pesadas e medidas (largura x comprimento x espessura), para posterior verificação e cálculo de perda de massa.

Os tratamentos foram realizados em uma estufa (Figura 2) com controle de temperatura, vácuo e pressão. Internamente, a estufa tem um formato cilíndrico e possui uma plataforma de apoio para colocação das amostras de madeiras a serem tratadas. Antes de acondicionar as tábuas no interior da estufa, estas foram entabizadas e fixadas entre suportes de ferro (Figura 3),

para evitar o empenamento e o contato da madeira com o fundo e as laterais da estufa. Foram utilizadas 6 tábuas para cada tratamento.



FIGURA 2 – Estufa com as amostras de madeira a serem temorrretificadas.



FIGURA 3 – Madeiras entablicadas e sistema com suporte para a fixação.

Os métodos foram denominados de testemunha (sem tratamento), método 1, 2 e 3, para vácuo, nitrogênio, vácuo e nitrogênio com patamares de temperatura, respectivamente.

Foram utilizadas três temperaturas (140, 180 e 220°C) nos métodos a seguir:

- Vácuo (**método 1**): o material foi inserido na estufa já aquecida na temperatura desejada. A seguir, aplicou-se o vácuo, que foi mantido durante todo o tratamento. A duração do tratamento foi de 6 horas.

- Nitrogênio (**método 2**): o material foi inserido na estufa como descrito anteriormente, a câmara foi evacuada e posteriormente preenchida com nitrogênio até uma pressão máxima de 0,6 kgf/cm². A duração do tratamento foi de 6 horas.

- Vácuo + Nitrogênio com patamares de temperatura (**método 3**): o material foi inserido na estufa a uma temperatura de 25°C, então a câmara era evacuada assim permanecendo por uma hora. A seguir a temperatura foi elevada a 140°C e a câmara preenchida com nitrogênio, permanecendo por mais uma hora. A seguir a estufa foi aquecida a 140 ou 180 ou 220°C assim permanecendo durante 4 horas.

Após cada tratamento, as tábuas foram retiradas do suporte (Figura 4) e resfriadas até a temperatura ambiente, pesadas, medidas e entabicadas até o corte dos corpos de prova e preparação do material para a realização dos ensaios físicos, químicos e mecânicos.



FIGURA 4 – Madeira de *Eucalyptus* sp. após os tratamentos.

Para avaliar o efeito dos tratamentos térmicos sobre a madeira, amostras não tratadas de madeira (testemunha) foram cortadas nas mesmas dimensões e entabicadas para posterior realização dos testes e análises das propriedades.

4.3 Determinação das propriedades

Para a determinação das propriedades foram preparados os corpos de prova, que foram climatizados a 20°C de temperatura e umidade relativa de 65%, conforme a Norma NBR 7190.

As amostras para a determinação da resistência ao cisalhamento na linha de cola foram climatizadas antes e após da colagem e também lixadas antes da aplicação do adesivo para adequação da superfície a ser colada. Para a colagem dos corpos de prova utilizou-se o adesivo à base de acetato de polivinila (PVA), com a gramatura de 200g/m², divididos nas duas faces. A espessura dos corpos de prova foram de 2 cm.

Para a determinação do inchamento, retratibilidade e do coeficiente de anisotropia os corpos de prova foram saturados em água e depois aquecidos em uma estufa a 103±2°C. As dimensões dos corpos de prova e sua respectiva massa foi determinada antes e após a saturação e também após a secagem.

O teor de umidade de equilíbrio higroscópico, a retratibilidade tangencial, radial, axial e volumétrica, o coeficiente de anisotropia, a dureza Janka e o cisalhamento na linha de cola foram determinados de acordo com os procedimentos estabelecidos na norma NBR 7190 (1997) da ABNT, com uma pequena adaptação na espessura do corpo de prova de cisalhamento na linha de cola, onde houve uma redução de 3 para 2 cm.

A densidade básica foi determinada pelo método de imersão em água, com os corpos de prova saturados e secos, conforme descrito por Vital (1984).

A resistência a flexão estática foi determinada conforme estabelecido pela norma do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (1956), "Métodos de ensaios adotados no IPT para os estudos de madeiras nacionais". A utilização desta norma foi necessária porque a espessura da madeira, que não permitia preparar corpos de prova nas dimensões especificadas na norma NBR 7190 (1997).

Para determinação da composição química foram empregadas as amostras de madeira moídas, formando uma amostra composta por método e

temperatura para cada repetição, utilizando-se a fração que passou pela peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na peneira com malha de 60 mesh (ASTM, 1982).

Os teores de extrativos foram determinados em duplicatas, de acordo com a norma TAPPI 204 om-88 (TAPPI, 1996), utilizando-se o “Método de determinação de extrativos totais”, apenas substituindo o etanol/benzeno, pelo etanol/tolueno.

Os teores de lignina insolúvel foram determinados em duplicata pelo método Klason, modificado de acordo com o procedimento proposto por Gomide e Demuner (1986). A lignina solúvel foi determinada por espectrometria, conforme Goldschimid (1971), a partir da diluição do filtrado proveniente do procedimento para obtenção da lignina insolúvel. O teor de lignina total foi obtido por meio da soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel.

A análise termogravimétrica foi realizada em um aparelho TGA 1000, Navas Instruments, sob atmosfera nitrogênio em cápsula de aço aberta, a uma vazão constante de 50 ml.min⁻¹. Utilizou-se aproximadamente 1 g de serragem selecionada em peneiras sobrepostas de malha de 200 e 270 mesh, sendo a fração utilizada àquela retida nesta última. As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de 50°C até temperatura máxima de 400°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. A partir das curvas termogravimétricas calculou-se a perda de massa nos intervalos de temperatura: 50-100°C, 100-200°C, 200-300°C, 300-400°C. Calculou-se também a massa residual na temperatura de 400°C.

4.4 Delineamento experimental

O experimento foi conduzido em Delineamento Inteiramente Casualizado (DIC), em um arranjo fatorial, constituído de aquecimento sob vácuo, nitrogênio, vácuo+nitrogênio em patamares de temperatura e temperaturas de 140, 180 e 220°C, em três repetições, tendo seis unidades amostrais por repetição, totalizando 162 tábuas tratadas e mais 18 tábuas sem tratamento (testemunha).

Os resultados foram analisados com auxílio de análise de variância (ANOVA). Quando observadas diferenças significativas entre eles, as médias foram comparadas empregando-se o teste de Tukey a 5% de significância.

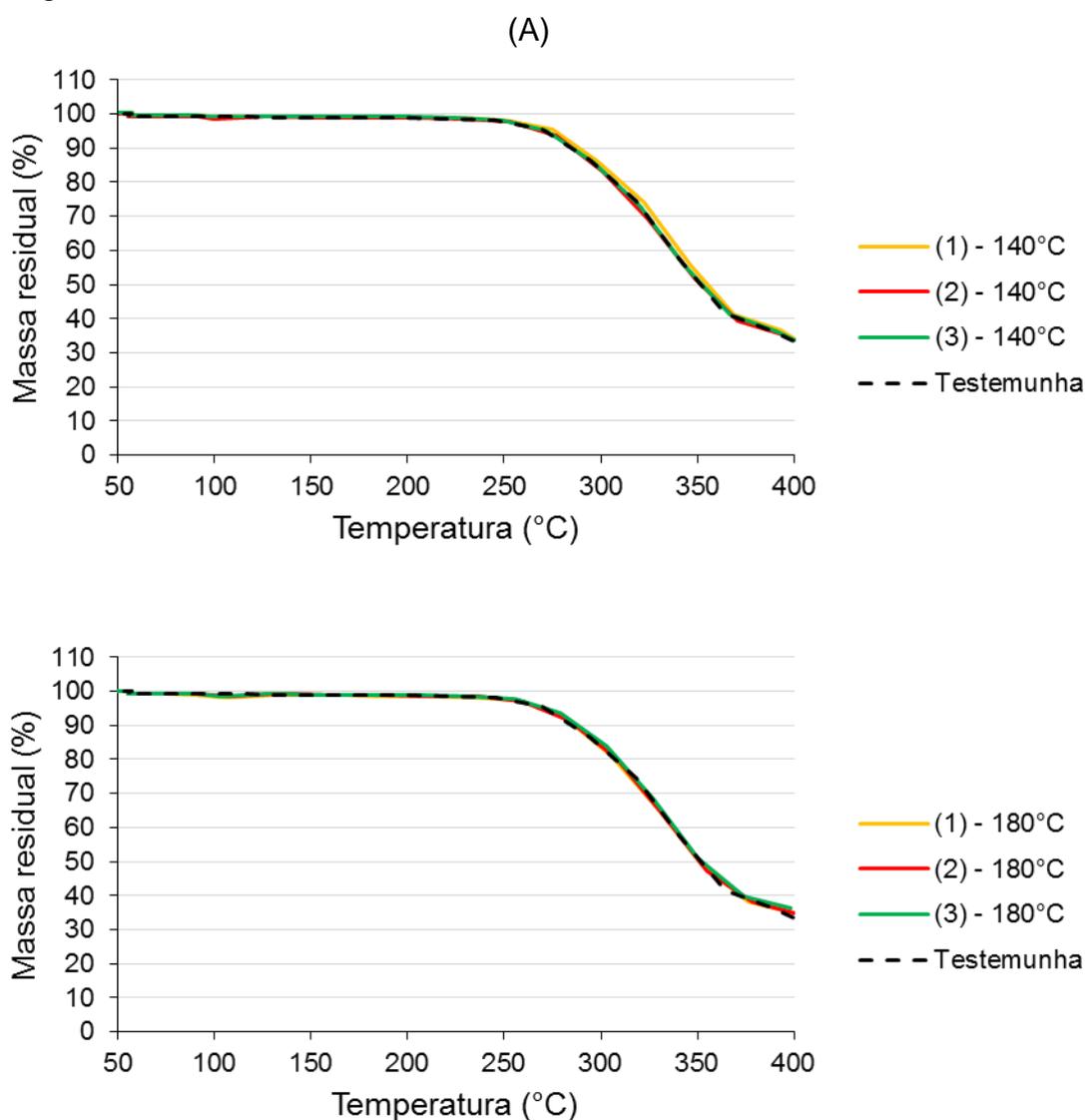
As análises estatísticas foram feitas nos softwares R Development Core Team (2012) e STATISTICA 8.0 (2008).

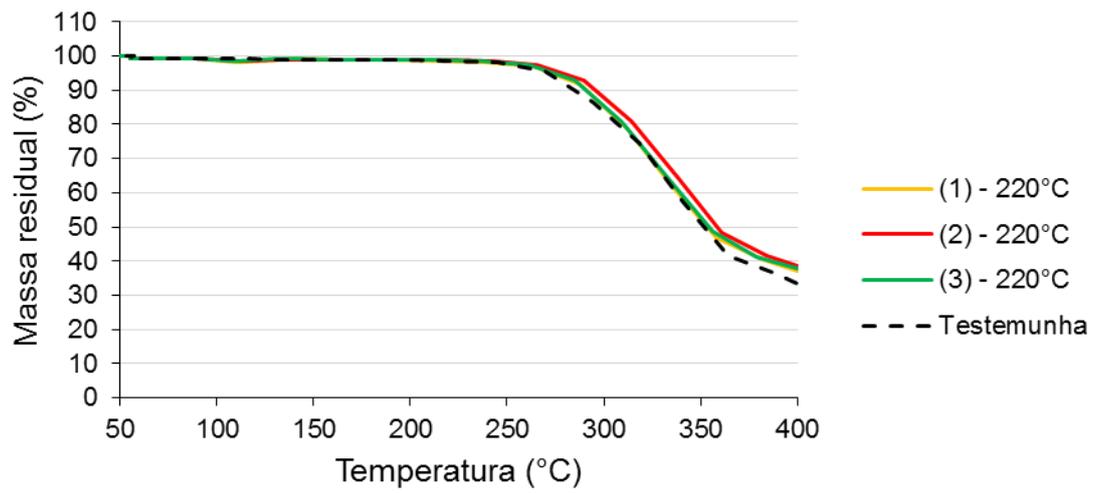
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises termogravimétricas da madeira

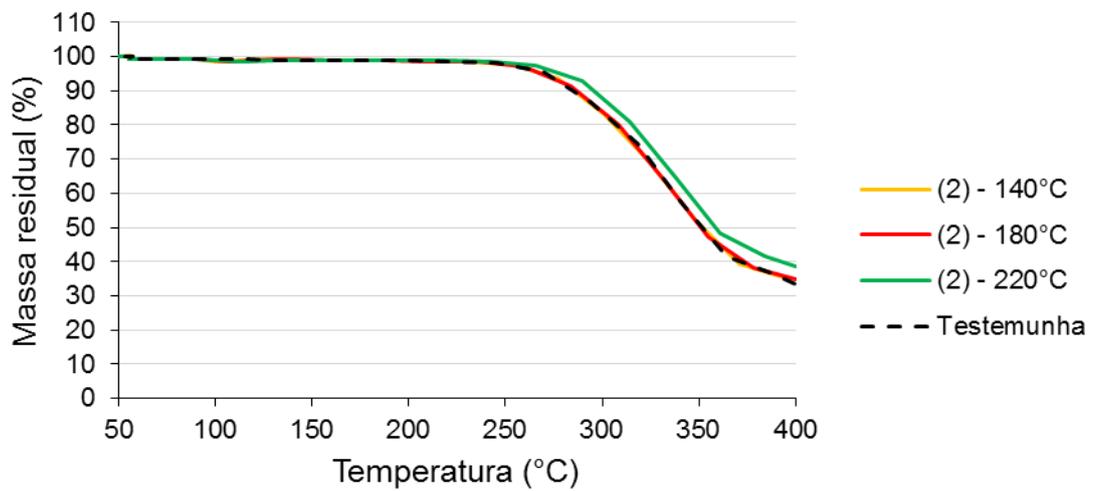
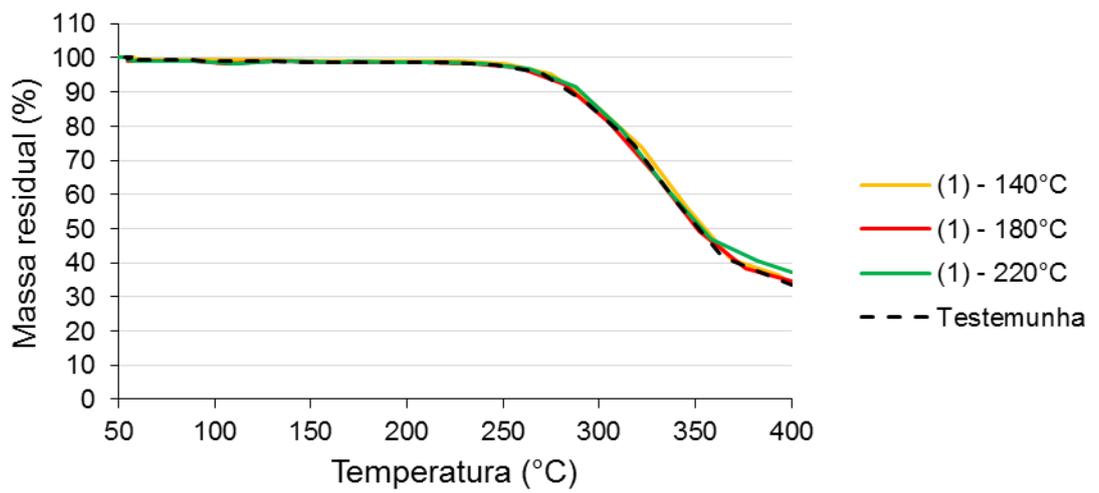
Na figura 5 estão apresentados as curvas termogravimétricas (TG) da madeira termoretificada de *Eucalyptus* sp. e da testemunha, a partir da curva intermediária obtida para cada temperatura e método de tratamento térmico, no intervalo de temperatura de 50 a 400°C.

As curvas termogravimétricas representam a perda de massa (massa residual), em porcentagem, em função da temperatura utilizada na análise termogravimétrica.





(B)



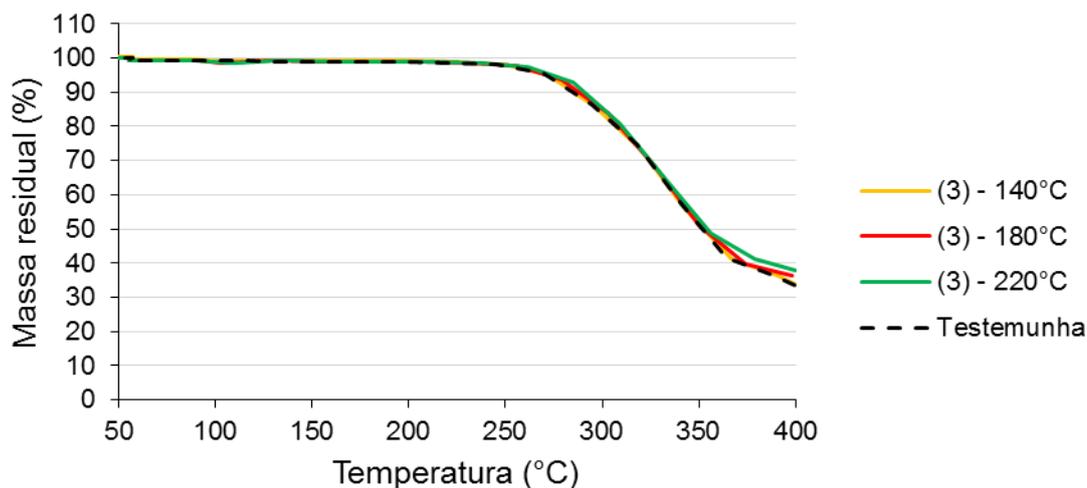


FIGURA 5 – Termogramas referentes às análises de TGA em função das temperaturas (A) e método de termorretificação (B). Métodos de termorretificação: (1) – Vácuo, (2) – Nitrogênio, (3) – Patamares (Vácuo+Nitrogênio).

É possível observar que os perfis de degradação térmica da madeira nas diferentes temperaturas e métodos de termorretificação foram semelhantes quando comparados entre si, ocorrendo apenas pequenas diferenciações, principalmente entre testemunha e demais materiais.

Alguns estudos demonstram que as faixas de degradação da madeira, durante a pirólise, são divididas em quatro etapas, sendo a primeira a secagem, e posteriormente a degradação das hemiceluloses, celulose e lignina. Porém, a lignina não possui uma faixa específica de degradação, devido a esta ocorrer em uma ampla faixa de temperatura, além de sua temperatura final de degradação ser superior à temperatura final avaliada, também há a sobreposição de faixas.

A degradação das hemiceluloses, que inicia a aproximadamente 200°C de temperatura, teve como efeito uma perda de massa pequena. Enquanto que a faixa de degradação que se inicia em aproximadamente 250°C é a maior, e se estende até o final da análise, aos 400°C.

Liao (2003) sugere que o pico de perda de massa para a celulose é posterior à degradação térmica das hemiceluloses, devido à maior quantidade de energia necessária para a despolimerização da cadeia de celulose e a quebra de seus monômeros.

Na tabela 1 está representada a perda de massa (%) que ocorreu durante as análises termogravimétricas, em função das faixas de temperatura, para os nove tratamentos e a testemunha.

TABELA 1 – Perda de massa (%), durante a análise termogravimétrica, em função das faixas de temperatura para os tratamentos térmicos e a testemunha

Tratamento	Faixa de temperatura (°C)				Massa Residual (%)
	50 - 100	100 - 200	200 - 300	300 - 400	
Testemunha	0,79	0,40	12,13	53,16	33,52
(1) V - 140°C	0,55	0,36	12,73	52,43	33,93
(1) V - 180°C	0,93	0,40	17,53	46,37	34,77
(1) V - 220°C	0,87	0,29	7,17	54,46	37,21
(2) N ₂ - 140°C	0,63	0,41	15,60	48,08	35,28
(2) N ₂ - 180°C	0,70	0,31	18,86	45,17	34,96
(2) N ₂ - 220°C	0,70	0,36	5,91	54,58	38,44
(3) V+N ₂ 140°C	0,54	0,30	13,33	52,15	33,68
(3) V+N ₂ 180°C	0,67	0,51	15,01	47,61	36,19
(3) V+N ₂ 220°C	0,74	0,22	6,21	55,06	37,76

V – Vácuo, N₂ – Nitrogênio, V+N₂ – Vácuo+Nitrogênio.

Observa-se que, de modo geral, o tratamento com nitrogênio (método 2) com a temperatura de 220°C foi o que apresentou o maior valor médio de massa residual (38,44%).

A faixa de 50 a 100°C, que compreende a secagem da madeira, é uma fase do processo de carbonização tipicamente endotérmica (SANTOS, 2010), apresentou perda de massa de 0,54 a 0,93%. Estes resultados não estão dentro dos esperados, onde o que acontece normalmente é uma perda de massa superior a encontrada neste trabalho. Santos (2010), estudando a madeira de clones de *Eucalyptus* sp., encontrou um valor médio de perda de massa, nessa faixa de temperatura, de 7,25% e Castro (2011) uma média de 9,3% de perda de massa.

Na faixa de 100 a 200°C, a perda de massa foi de acordo com a esperada, ficando entre 0,29 e 0,51%, Castro (2011) observou valores de 0,7, 0,5 e 0,3% para os diferentes clones analisados. Santos (2010), não observou perda de massa nessa faixa de temperatura.

Entre as temperaturas de 200 e 300°C, observou-se no presente trabalho, valores médios de perda de massa que variaram de 5,91 a 18,86 %, e

pode-se afirmar que a maior fração dessa massa é composta da degradação das hemiceluloses. Santos (2010) obteve valores médios entre 16 e 19%, para clones de *Eucalyptus* sp.. Castro (2011) observou, em média, 19,6% de perda de massa, enquanto Raad (2004), verificou para essa mesma faixa de temperatura, um valor médio de perda de massa de 28% para a madeira de *Eucalyptus* sp..

Campos (2008) analisou a degradação térmica de um híbrido de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*, e dos componentes da madeira (celulose, xilana e lignina) separadamente, e verificou que as maiores perdas de massa, para hemiceluloses, ocorreram no intervalo de 220 a 300°C.

As maiores perdas de massa, foram observadas na faixa de 300 a 400°C, sendo o valor médio para a testemunha igual a 53,16%. Santos (2010) também observou maior perda de massa nessa faixa, e obteve valores médios acima de 50%. À medida que se eleva a temperatura, as reações químicas vão tornando-se mais complexas e acima de 270°C essas reações de decomposição ocorrem mais intensamente, sendo, em grande parte, com liberação de calor (RAAD, 2004).

Quando comparamos os métodos, aquele que apresentou as maiores médias de massa residual foi o método 2. Enquanto, o método 1 foi o que apresentou o menor valor de massa residual.

A temperatura de tratamento que gerou as maiores massas residuais foi 220°C, estes resultados possivelmente foram encontrados porque as amostras já haviam sofrido parte da perda de massa durante a termorreificação, então, durante a análise termogravimétrica, a madeira não poderia passar novamente pelo mesmo processo de perda.

Este fato pode ser mais enfatizado quando se observa os resultados da análise para a testemunha e também as termorreificações nas temperaturas de 140 e 180°C, onde estas foram as que apresentaram as menores massas residuais.

5.2 Perda de massa durante os tratamentos

A perda de massa que ocorreu durante os tratamentos de termorreificação do *Eucalyptus* sp. não pode ser comparada à testemunha, visto que, como a testemunha não passou por tratamento, não houve perda de massa. Porém, foi possível comparar a perda de massa entre os métodos e também entre as temperaturas utilizadas. Os dados que estão apresentados na tabela 2 representam as médias em função do método utilizado na termorreificação.

TABELA 2 – Valores médios de perda de massa (%) durante os tratamentos para a madeira termorreificada de *Eucalyptus* sp. em função do método utilizado

Método	Perda de massa (%)
Vácuo (1)	11,32 a
N ₂ (2)	12,55 a
Patamares (V+N ₂) (3)	11,33 a

Médias ao longo da coluna seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade. V – Vácuo, N₂ – Nitrogênio, V+N₂ – Vácuo+Nitrogênio.

De acordo com a tabela acima é possível verificar que o método utilizado para a termorreificação não teve efeito significativo sobre a perda de massa durante o tratamento da madeira. Isso significa que, todos os métodos tiveram a mesma proporção de perda de massa, sendo os três métodos iguais quando analisada esta propriedade.

Na tabela 3, estão as médias de perda de massa durante as termorreificações em função da temperatura utilizada.

TABELA 3 – Valores médios de perda de massa (%) durante os tratamentos para a madeira termorretificada de *Eucalyptus* sp. em função da temperatura utilizada

Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
140	6,71 c
180	11,16 b
220	17,34 a

Médias ao longo da coluna, seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

Diferente do que ocorreu com a perda de massa quando foi analisado o método de termorretificação, observa-se que a temperatura afetou significativamente esta variável.

Na tabela 3, é possível verificar que quando o tratamento é aplicado em temperaturas mais elevadas, ocorre um aumento na perda de massa. Observa-se que o tratamento na temperatura de 220°C ocasionou uma perda de massa 2,58 vezes maior do que o tratamento a 140°C.

Provavelmente, a perda de massa pode ter ocorrido devido à decomposição térmica da madeira, que pode gerar produtos como o monóxido de carbono, ácido fórmico, ácido acético, metano e alcatrão.

Segundo Sudiyan et al. (2002) espécies ricas em lignina são mais resistentes ao intemperismo e a perda de massa ocorre devido à degradação dos componentes da madeira por meio da foto-oxidação.

Brito et al. (2006), ao avaliarem a termorretificação da madeira de *Eucalyptus grandis* verificaram perdas de massa entre 2,3 e 9,7 a 120 e 200°C respectivamente, porém esses autores não observaram mudanças significativas nos valores de densidade básica das amostras avaliadas. Para finalizar, os autores citam que a termorretificação tem maior influência na diminuição da higroscopicidade da madeira e na melhoria da sua estabilidade dimensional do que na sua perda de massa.

Observa-se que as médias encontradas tanto na tabela 2, quanto na tabela 3, estão acima dos valores indicados pela patente do processo Finlandês Thermowood, que segundo Esteves et al. (2008), recomenda uma perda de massa mínima de 3% para que seja possível aumentar a estabilidade

dimensional da madeira e ao menos 5% para poder aumentar a durabilidade natural da madeira.

Mohebby e Sanaei (2005) esclarecem que a perda de massa sofrida pelas madeiras tratadas termicamente provavelmente pode estar relacionada à pirólise leve e/ou deterioração dos polímeros da parede celular, principalmente as hemiceluloses.

5.3 Umidade de equilíbrio higroscópico

Na tabela 4 são apresentados os valores médios da umidade de equilíbrio higroscópico das madeiras em função da temperatura e método de tratamento, assim como das testemunhas. Observa-se que a umidade de equilíbrio higroscópico da madeira foi afetada pelo tratamento térmico, não ocorrendo interação significativa entre métodos e temperaturas.

TABELA 4 – Médias de umidade de equilíbrio higroscópico (%) da madeira de *Eucalyptus* sp. em função do método e da temperatura de termorretificação

Método	Temperatura (°C)		
	140	180	220
Vácuo (1)	12,14	9,86*	8,25*
N ₂ (2)	11,25	9,21*	6,99*
Patamares (V+N ₂) (3)	11,10	8,60*	6,12*
Testemunha	13,00		

Médias seguidas de * diferem significativamente da testemunha, a 5% de significância, pelo teste Dunnett. V – Vácuo, N₂ – Nitrogênio, V+N₂ – Vácuo+Nitrogênio.

A testemunha, apresentou sempre uma maior umidade de equilíbrio quando comparada com a madeira termorretificada. Contudo a diferença foi significativa apenas nas temperaturas de 180 e 220°C, independente do método.

A menor umidade de equilíbrio foi observada nas madeiras tratadas com o método 3 e temperatura de 220°C, onde houve uma redução de aproximadamente 53% em relação a testemunha. Sendo, portanto esse o

método mais eficiente para a redução da umidade. Este resultado pode ter sido ocasionado pelo maior tempo de tratamento, pois na transição entre uma temperatura e outra, a madeira ficou dentro da autoclave, sob o efeito de calor.

As madeiras tratadas na temperatura de 220°C apresentaram os menores valores médios de umidade de equilíbrio higroscópico. Isso já era esperado, pois temperaturas mais elevadas causam um rearranjo de alguns componentes químicos da madeira. Deste modo, a diminuição da umidade de equilíbrio deve-se à menor quantidade de água adsorvida pelas paredes da célula em consequência da mudança química, com uma diminuição de grupos hidroxílicos, mas também devido à redução da acessibilidade por aumento da cristalinidade da celulose e aumento das ligações cruzadas na lignina que por sua vez também levam a um aumento da estabilidade dimensional (BOONSTRA e TJEERDSMA, 2006).

Repellin e Guyonnet (2005), ao avaliarem a influência de dez tratamentos térmicos em madeiras de pinho marítimo e faia, ressaltaram que, não apenas a degradação das hemiceluloses é determinante para a redução da higroscopicidade, mas também a modificação da estrutura da lignina, que mesmo não tendo afinidade com a água, passa por um rearranjo e o resultado é uma menor higroscopicidade da madeira.

O Programa de Qualidade (PQ) para piso de madeira, desenvolvido pela ANPM – Associação Nacional dos Produtores de Pisos de Madeira, demonstra que a umidade é a característica de qualidade que apresenta maior variação ao longo das auditorias, sendo considerado o item mais problemático e de difícil controle. A tolerância de variação no teor de umidade aceitável pelo PQ é $\pm 1,5\%$ em relação ao valor nominal (ANDRADE et al., 2010). Para pisos de madeira maciça, segundo a norma da ABNT (NBR 15799/2010 – Padronização e Classificação), 95% das peças do lote devem estar dentro da faixa desejada ou exigida pelo cliente, com amplitude máxima de 3%.

Araújo (2010), verificou uma redução de umidade de equilíbrio higroscópico para *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus* sp. com o aumento da temperatura de tratamento. O método que gerou os melhores resultados foi o aquecimento no vácuo, em seguida em prensa na presença de ar, e por último na estufa com nitrogênio. Akyildiz e Ates (2008), também encontraram reduções nos valores de 20,3%, 17,9%, 15,9%, e 25,5%, em madeiras de

Quercus petraea Lieb., *Castanea sativa* Mill., *Pinus brutia* Ten. e *Pinus nigra* Arnold., aquecidas em estufa a 180°C, por 2 horas.

A redução da umidade de equilíbrio higroscópico foi encontrada por SEVERO et al. (2001) ao avaliarem os resultados de um tratamento realizada a temperatura de 100°C e umidade relativa de 100%, para *Eucalyptus dunnii*. Assim como Borges e Quirino (2004), que utilizando madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, encontraram uma tendência da umidade de equilíbrio diminuir com o aumento da temperatura de tratamento. Porém, a temperatura de 120°C não diferiu significativamente da testemunha.

González-Peña et al. (2004) trataram termicamente as espécies Beech, Hornbeam, Ash, Douglas Fir e Western Red Cedar, utilizando até 230°C de temperatura. Os resultados encontrados seguiram uma tendência de decréscimo da umidade de equilíbrio higroscópico com aumento da temperatura utilizada em cada tratamento. Modes (2010) também encontrou um decréscimo na umidade de equilíbrio higroscópico para as madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*. A testemunha equilibrou a 13,88 e 13,1% de umidade respectivamente, a madeira termorretificada a 160°C por 3 horas, equilibrou em 10,68 e 9,94%, respectivamente.

5.4 Densidade básica

A média geral de densidade da madeira tratada foi igual a 0,5 g/cm³, enquanto que a média da testemunha foi igual a 0,49 g/cm³. Estes resultados são similares àqueles encontrados por Oliveira (1997), que obteve para a madeira de *Eucalyptus grandis* densidade básica e aparente (12% de umidade), valores de 0,46 e 0,55 g/cm³, respectivamente.

A Tabela 5 mostra o efeito dos métodos e das temperaturas de tratamento na densidade básica da madeira. Observa-se que de modo geral, houve redução na densidade com aumento da temperatura nos três métodos. Contudo, as diferenças somente foram significativas para aquecimento no vácuo e com patamares.

TABELA 5 – Efeito dos métodos e das temperaturas de tratamento na densidade básica da madeira de *Eucalyptus* sp.

Método	Temperatura (°C)		
	140	180	220
Vácuo (1)	0.53 Aa	0.52 Aab	0.47 Ab
N ₂ (2)	0.50 Aa	0.47 Aa	0.52 Aa
Patamares (V+N ₂) (3)	0.53 Aa	0.52 Aab	0.48 Ab
Testemunha	0.49		

Médias ao longo das colunas seguidas das mesmas letras maiúsculas e ao longo das linhas seguidas de mesmas letras minúsculas, não diferem significativamente entre si, pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade. V – Vácuo, N₂ – Nitrogênio, V+N₂ – Vácuo+Nitrogênio.

Apesar das diferenças significativas entre os tratamentos quando comparados entre si, não houve diferença significativa entre as madeiras tratadas e a testemunha.

As médias de densidade básica obtidas para a temperatura de 220°C nos métodos 1 e 3 foram as mais afetadas negativamente pelo tratamento térmico. A redução na densidade pode estar relacionada à perda de massa, que ocorreu durante o tratamento térmico, ocasionada pela degradação dos constituintes químicos da madeira, principalmente as hemiceluloses, que são mais instáveis e se degradam mais facilmente.

A densidade é uma das principais propriedades tecnológicas da madeira, e afeta quase todas as outras propriedades do material. Assim, os resultados encontrados indicam que podem ocorrer efeitos negativos sobre outras propriedades.

Os valores encontrados para o método 2 não seguiram a tendência esperada e também não estão de acordo com a literatura, já que o resultado esperado seria que os valores de densidade básica diminuíssem conforme ocorre o aumento da temperatura de tratamento. Entretanto o ocorrido pode ser explicado pela heterogeneidade do material tratado, pois a densidade está associada a vários fatores inerentes a madeira.

Brito et al. (2006) encontraram um aumento na densidade básica para a maioria das temperaturas de tratamento, o que pode ser explicado, segundo os autores, pela retração da madeira no momento do tratamento, e a perda de massa não ocorreu na mesma proporção.

Charani et al. (2007) estudando os efeitos do tratamento da termorretrificação na madeira de *Fagus orientalis*, aplicando a temperatura de 160°C, por 3 horas, na presença de vapor de água, encontraram uma redução de 5,17% na densidade básica das madeiras após o tratamento. Unsal et al. (2003), também encontraram uma redução de densidade básica para a madeira de *Eucalyptus camaldulensis* tratada a 150°C, por 2 horas, de 4,41%. Da mesma forma, Calonego (2009) utilizando tratamentos com temperaturas de 140, 180 e 220°C por 2,5 horas, verificou uma redução significativa na densidade básica.

5.5 Coeficiente de anisotropia, retratibilidade e inchamento da madeira

Os valores médios das retrações que ocorreram na madeira de *Eucalyptus* sp., tratada termicamente, estão apresentados na **Error! Reference source not found.6**.

É possível observar que para todos os tratamentos, a retração tangencial foi maior que a radial, sendo ambas maiores que a contração axial conforme sempre observado em todas as madeiras e amplamente divulgado na literatura.

TABELA 6 – Médias de retratibilidade (%) da madeira de *Eucalyptus* sp. em função do método e da temperatura de termorreificação

Método	Temperatura (°C)	Retração axial (%)	Retração radial (%)	Retração tangencial (%)	Retração volumétrica (%)	Coefficiente de anisotropia (adm) ¹
(1) Vácuo	Testemunha	0,12	8,29	10,13	17,43	1,27
	140	0,04	8,54	9,18	18,10	1,13
	180	0,06	7,67	7,63*	14,76	1,04
	220	0,02	5,54*	4,94*	10,13*	0,92*
(2) N ₂	Testemunha	0,12	8,29	10,13	17,43	1,27
	140	0,05	7,10	8,48	14,95	1,27
	180	0,04	5,97*	6,73*	12,19*	1,17
	220	0,06	4,15*	4,23*	8,19*	1,07
(3) Patamar V+N ₂	Testemunha	0,12	8,29	10,13	17,43	1,27
	140	0,03	7,92	8,62	15,77	1,12
	180	0,11	7,12	7,95	14,67	1,19
	220	0,10	4,88*	4,67*	9,31*	1,01

¹Adm.= adimensional

Médias seguidas de * diferem significativamente da testemunha, a 5% de probabilidade, pelo teste Dunnett. V – Vácuo, N₂ – Nitrogênio, V+N₂ – Vácuo+Nitrogênio.

Apesar de as diferenças não terem sido significativas quando se compara métodos e temperaturas, observa-se que, de um modo geral, independentemente do método, o aumento da temperatura melhorou a estabilidade. Esses resultados corroboram os de outros autores como Brito et al. (2006), que observaram que o aumento da temperatura interfere de forma positiva reduzindo as contrações da madeira.

Os menores valores de retração radial foram obtidos nas madeiras termorreificadas a 220°C, independente do método, que no entanto, diferiu significativamente apenas da testemunha.

Estudando a mesma espécie Oliveira (2009) observou que a partir de 180°C ocorreu um aumento na retração volumétrica durante o tratamento da madeira, e que existem diferenças de contração quando se observa separadamente cerne e alburno, sendo o cerne a fração que mais contrai.

Embora não se tenha observado interações entre os métodos e as temperaturas nos resultados de retratibilidade, foram observadas diferenças

significativas quando comparadas as médias em função apenas dos métodos ou temperaturas isoladamente, como está apresentado nas tabelas 7 e 8.

TABELA 7 – Médias da retração radial, tangencial, volumétrica (%) e coeficiente de anisotropia da madeira de *Eucalyptus* sp. em função do método de termorreificação

Métodos	Retração radial (%)	Retração tangencial (%)	Retração volumétrica (%)	Coeficiente de anisotropia (adm)¹
Vácuo (1)	7,25 a	7,25 a	14,33 a	1,03 a
N ₂ (2)	5,74 b	6,48 a	11,78 b	1,17 a
Patamares V + N ₂ (3)	6,64 a	7,08 a	13,25 ab	1,10 a

Médias seguidas de mesma letra, ao longo das colunas, não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey. V – Vácuo, N₂ – Nitrogênio, V+N₂ – Vácuo+Nitrogênio.

As menores retrações nos planos radial, tangencial e volumétrica foram observadas nas madeiras tratadas no método 2, que utilizou nitrogênio, onde houve diferença significativa para os demais métodos. Enquanto que, para os métodos que utilizaram vácuo (1) e patamares com vácuo e nitrogênio (3), não foi observada diferença significativa.

O método 2 de termorreificação que utilizou nitrogênio, foi o que mais reduziu a retratibilidade tangencial da madeira, onde obteve uma redução de 36% quando comparado com a testemunha.

Apesar de o método que utilizou vácuo com nitrogênio (método 2) ter sido o mais eficaz, quando analisada a retração volumétrica, não houve diferença significativa entre o método 2 e 3. Porém, o resultado do coeficiente de anisotropia é mais interessante no método 1, pois o valor desejado para a indústria é o mais próximo de um (1,0) possível, o que demonstra que a madeira é mais estável.

O efeito médio da temperatura, para todos os métodos, na retração é mostrado na Tabela 8.

TABELA 8 – Médias da retração radial, tangencial, volumétrica (%) e coeficiente de anisotropia da madeira de *Eucalyptus* sp. em função da temperatura de termorretrificação

Temperatura (°C)	Retração radial (%)	Retração tangencial (%)	Retração volumétrica (%)	Coeficiente de anisotropia (adm) ¹
140	7,85 a	8,76 a	16,28 a	1,17 a
180	6,92 b	7,44 b	13,88 b	1,13 ab
220	4,86 c	4,62 c	9,21 c	1,00 b

Médias seguidas de mesma letra, ao longo das colunas, não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Observa-se que as madeiras tratadas a 220°C foram as mais estáveis em relação às demais. A redução da retração tangencial proporcionada pela temperatura de 220°C quando comparada à testemunha foi de 40,87%. Esse efeito ocorre em temperaturas mais elevadas, pois há formação de ácido acético que ocasiona a substituição dos grupamentos hidroxílicos (-OH) por grupamentos acetil. Segundo o Thermowood® Handbook, 2003, o ácido acético liberado serve como um catalisador na hidrólise de hemiceluloses de açúcares solúveis. Essa reação altera as propriedades físicas da madeira por afetar de forma significativa a sua higroscopicidade, tornando-a menos higroscópica.

Apesar de o método que utilizou nitrogênio (método 2) ter sido o mais eficaz, quando analisada a retração volumétrica, não houve diferença significativa entre ele e os métodos 1 e 3.

De modo geral, foi observada uma redução de 53% de retração volumétrica, utilizando o método 2 e a temperatura de 220°C, comparando-se com a testemunha. Estes valores são superiores quando comparados com aqueles observados por Araújo (2010), que obteve valores médios de 13,79 e 13,83% para madeiras tratadas termicamente a 220°C por 1 hora, utilizando vácuo e nitrogênio, respectivamente.

Outros resultados foram encontrados por Oliveira (2009), que observou que a partir de 180°C ocorre um aumento na retração volumétrica durante o tratamento da madeira, e que existem diferenças de contração quando se observa separadamente cerne e alburno, sendo o cerne a fração que mais contrai.

Silva (2002) encontrou valores de 6,7% (retração radial), 9,4% (retração tangencial), 16,5% (retração volumétrica total) e 1,73 (coeficiente de anisotropia) para *Eucalyptus grandis*.

O coeficiente de anisotropia não foi afetado pelos métodos de tratamento, sendo apenas modificado de acordo com as temperaturas utilizadas. A temperatura de 180°C não diferiu de nenhuma outra, sendo esta intermediária, enquanto que a madeira tratada em 220°C foi a que apresentou o resultado de coeficiente igual a 1, estando mais próximo ao ideal. Isso se explica devido ao fato de que a temperaturas mais amenas não houve modificações suficientes na madeira para que ocorresse uma redução nas contrações.

Na tabela 9 estão apresentados os valores médios de inchamento da madeira.

TABELA 9 – Médias de inchamento axial, radial e tangencial (%) da madeira de *Eucalyptus* sp., em função do método e da temperatura de termorreificação

Método	Temperatura (°C)	Inchamento axial (%)	Inchamento radial (%)	Inchamento tangencial (%)
(1) Vácuo	Testemunha	0,26	5,52	18,26
	140	0,18	3,93	4,96
	180	0,13	3,87	4,01*
	220	0,07*	1,77*	2,20*
(2) N ₂	Testemunha	0,26	5,52	18,26
	140	0,10	3,44*	4,42*
	180	0,19	2,63*	3,65*
	220	0,08	1,81*	2,37*
(3) Patamar V+N ₂	Testemunha	0,26	5,52	18,26
	140	0,13	3,89	4,50
	180	0,06*	3,37*	4,99
	220	0,14	3,11*	2,26*

¹Adm.= adimensional

Médias seguidas de * diferem significativamente da testemunha, a 5% de probabilidade, pelo teste Dunnett. V – Vácuo, N₂ – Nitrogênio, V+N₂ – Vácuo+Nitrogênio.

Observa-se que o método mais efetivo para a redução do inchamento radial e tangencial foi o que utilizou Nitrogênio (método 2), tendo em vista que todos os resultados diferiram significativamente quando comparados à testemunha.

O resultado esperado era que o método 1 (Vácuo), fosse, juntamente com a temperatura de 220°C, o tratamento que mais iria afetar de forma positiva o inchamento da madeira, já que este é o tratamento mais “agressivo” no que diz respeito a mudanças nas características da madeira.

De modo geral, independentemente do método, a madeira termorretificada tornou-se dimensionalmente mais estável, provavelmente devido principalmente à redução dos sítios de sorção da madeira, sobretudo das hidroxilas, porém, não ocorreram diferenças significativas em função dos métodos e temperaturas.

Observou-se ainda, de modo geral, independentemente do método, que o aumento da temperatura ocasionou uma melhoria na estabilidade da madeira. Esses resultados corroboram os de outros autores como Brito et al. (2006), que observaram que o aumento da temperatura interfere de forma positiva reduzindo as contrações da madeira.

Araújo (2010) verificou que a termorretificação da madeira utilizando prensa a uma temperatura de 220°C, foi mais eficaz na melhoria da estabilidade de *Eucalyptus grandis* em relação aos métodos realizados com vácuo e vácuo seguido de nitrogênio.

5.6 Resistência à flexão estática

Os valores médios do módulo de ruptura (MOR) e módulo de elasticidade (MOE) em flexão estática estão apresentados na **Error! Reference source not found.10**.

Não foram observadas interações significativas entre os métodos e as temperaturas de tratamento.

TABELA 10 – Valores médios do módulo de ruptura (MOR) para a madeira termorretrificada de *Eucalyptus* sp.

	Temperatura (°C)					
	MOR			MOE		
Método	140	180	220	140	180	220
Vácuo (1)	102,60	81,84	57,32*	8741,2	7873,0	6959,1
N ₂ (2)	95,88	58,18*	56,92*	8404,4	7163,7	7604,0
Patamares (V+N ₂) (3)	105,15	73,70	52,35*	8805,8	8136,4	7139,4
Testemunha	93,18			8417,8		

¹Adm.= adimensional

Médias seguidas de * diferem significativamente da testemunha, a 5% de probabilidade, pelo teste Dunnett. V – Vácuo, N₂ – Nitrogênio, V+N₂ – Vácuo+Nitrogênio.

Observa-se que alguns valores do MOR diferiram estatisticamente da testemunha, enquanto que nenhum valor de MOE foi significativamente diferente de sua testemunha.

As madeiras termorretrificadas a 220°C foram mais afetadas pelo tratamento térmico, tendo a sua resistência reduzida e, por consequência diferindo significativamente da testemunha.

A maior perda de resistência foi observada para as madeiras tratadas pelo método 3, tendo uma redução de 43,81% de resistência, quando comparadas a testemunha. Segundo Esteves e Pereira (2009) a madeira termorretrificada torna-se mais quebradiça devido à perda de polissacarídeos amorfos. De acordo com Winandy e Rowell (2005), durante a degradação térmica, a madeira perde resistência mecânica devido à diminuição de componentes como a xilose, a galactose e a arabinose.

A perda de resistência observada neste trabalho foi superior aos resultados relatados por Mouras et al. (2002), que observaram perdas de 15 a 20% no MOR, para tratamentos a partir de 220°C e 60 minutos e por Almeida (2007) que verificou redução de 40% para os tratamentos realizados entre 230 e 240°C.

Na tabela 11 estão apresentados os valores médios do módulo de elasticidade (MOE), em função das temperaturas de termorretrificação.

O módulo de elasticidade foi afetado significativamente apenas pelas temperaturas de termorreificação da madeira.

TABELA 11 – Valores médios do módulo de elasticidade - MOE (MPa) para a madeira termorreificada de *Eucalyptus* sp. em função da temperatura

Temperatura (°C)	MOE
140	8650 a
180	7724 ab
220	7234 b

Médias ao longo da coluna seguidas de mesmas letras minúsculas não diferem significativamente entre si pelo teste Tukey a 5% de probabilidade.

Observa-se que à medida que houve aumento na temperatura de termorreificação da madeira ocorreu uma redução no módulo de elasticidade, principalmente quando se compara a média da temperatura de 220°C com a testemunha (8417,75 MPa), onde a redução foi de 14%. De acordo com Boonstra et al. (2007), essa redução se deve as mudanças no teor e estrutura das hemiceluloses por causa do tratamento térmico, e são as principais responsáveis pela perda da resistência da madeira à flexão. O aumento da temperatura e/ou do tempo de tratamento causa uma redução mais acentuada desse polímero com correspondente perda da resistência.

Segundo Gunduz et al. (2009), quando ocorre a melhoria destas propriedades, isto pode ser explicado pelo aumento das ligações cruzadas na rede de lignina, uma vez que é esperado que esse fenômeno melhore a estrutura rígida em torno das microfibrilas de celulose e da resistência característica da lamela média. Outro fenômeno que pode afetar essa propriedade são as propriedades termoplásticas da madeira. Para Esteves e Pereira (2009) este aumento do MOE está ligado com o aumento da cristalinidade da celulose e com a redução do conteúdo de umidade de equilíbrio. O efeito da cristalinidade prevalece no início do tratamento, mas com sua continuidade a degradação térmica é dominante, levando a uma redução dessa variável.

Modes (2010) estudando madeira de *Pinus taeda* obteve uma redução de 2,2% no MOE e 7,15% para o MOR. Valores esses próximos aos verificados

por Esteves et al. (2008), estudando o efeito da temperatura de 180°C por 2 horas sobre o MOE da madeira de *Pinus pinaster* em flexão estática, obtendo uma redução de 2%.

Comparando os valores médios de MOR e MOE obtidos para a temperatura de 140°C com a testemunha (MOR - 93,18 e MOE – 8417,75 MPa), verificou-se que houve um incremento, mesmo que não significativo, nos valores destas propriedades das madeiras tratadas. Esse ganho pode ser explicado pelo fato de que a temperatura utilizada para termorretificar não ter sido alta o suficiente para degradar a madeira e também pela utilização de atmosfera livre de oxigênio, que pode ter ocasionado um rearranjo na estrutura química da madeira tornando-a um pouco mais resistente. Também, Boonstra et al. (2007), em estudo com a madeira de *Picea abies*, tratada com vapor e pressão a 165°C por 30 minutos, seguido de tratamento de calor em condições secas e à pressão atmosférica a 180°C por 6 horas, encontraram um acréscimo de 5,21% no MOE da madeira tratada.

5.7 Dureza Janka

Os valores médios da dureza Janka, em função do método e temperatura de termorretificação, estão apresentados na tabela 12. Foram observadas diferenças entre os métodos e as temperaturas utilizadas para termorretificar a madeira, ocorrendo interações significativas entre eles.

TABELA 12 – Médias para a dureza Janka (MPa) da madeira de *Eucalyptus* sp. em função do método e da temperatura de termorretificação

Método	Temperatura (°C)		
	140	180	220
Vácuo (1)	40,57 Aa*	30,14 Ba	23,19 Ca
N ₂ (2)	34,40 Aa	25,70 Ba	27,77 Ba
Patamares (V+N ₂) (3)	38,71 Aa*	30,07 Ba	24,04 Ba
Testemunha	30,76		

Médias ao longo das colunas seguidas das mesmas letras maiúsculas e ao longo das linhas seguidas de mesmas letras minúsculas, não diferem significativamente entre si, pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade. V – Vácuo, N₂ – Nitrogênio, V+N₂ – Vácuo+Nitrogênio.

Verifica-se que os valores médios de dureza Janka das madeiras tratadas a 180 e 220°C não diferiram significativamente da testemunha, independente do método.

Os tratamentos térmicos realizados a 140°C, independente do método obtiveram significativamente os maiores valores de dureza Janka em relação aos demais.

Observa-se que os valores médios de dureza Janka obtidos nas madeiras tratadas pelos métodos 1 e 3, na temperatura de 140°C, foram significativamente superiores aos obtidos para a testemunha, demonstrando que houve uma melhoria na propriedade de dureza Janka após o tratamento. A madeira tratada pelo método 1, na temperatura de 140°C obteve um acréscimo de 31,89% em relação à testemunha, enquanto que a 220°C ,a perda de resistência foi de 24,61%.

Vale ressaltar que dureza Janka é uma propriedade mecânica influenciada pela densidade da madeira, e os resultados obtidos neste trabalho reforçam esta correlação, pois, apesar de a densidade não ter apresentado diferenças significativas, os tratamentos que obtiveram as maiores médias de densidade, foram as que resultaram em maiores valores de resistência ao ensaio de dureza Janka. Xavier (2008) explica que pelo fato de a densidade estar ligada principalmente a espessura da parede celular, como há uma maior proporção de parede celular por unidade de distância no sentido normal às fibras, a resistência é maior.

Sundqvist et al. (2003), empregando temperatura de 160°C por 2,5 horas, citam que não foram observadas alterações nas propriedades mecânicas originais da madeira testada, porém no que se refere à dureza, foi a propriedade mais afetada.

Calonego (2009) encontrou valores para dureza Janka normal às fibras para as madeiras controle e para as termorretificadas com 140°C, 160°C, 180°C, 200°C e 220°C, respectivamente, em torno de 19,8, 19,1, 18,2, 17,4, 16,8 e 15,7 MPa.

Korkut (2008), aplicando a temperatura de 150°C por 2 horas na madeira de *Abies bornmuellerinana*, encontrou uma menor redução nos valores de

dureza para o plano anatômico radial, seguida da tangencial e da longitudinal, com valores inferiores a testemunha em 16,46%, 9,34% e 4,04%, respectivamente, e Unsal et al. (2003) trabalhando com a madeira de *Eucalyptus camaldulensis*, tratada a temperatura de 150°C por 2 horas, registraram uma redução de 9,94%, 8,51% e 7,33% para os mesmos planos anatômicos.

Boonstra et al. (2007) esclarecem que diferenças nos resultados podem estar relacionadas às diferenças de estrutura anatômica e ultraestrutural, maior conteúdo de hemiceluloses ou composição química diferenciada, que afeta o mecanismo de reação química durante o tratamento, e maior percentagem de madeira juvenil, que por sua vez contém maior conteúdo de hemiceluloses, lignina e maior ângulo microfibrilar, resultando em uma maior contração longitudinal e menor transversal, causando tensões internas agravadas pela secagem nos tratamentos.

5.8 Cisalhamento na linha de cola

Na tabela 13, estão apresentados os valores médios de resistência ao cisalhamento na linha de cola, em função do método e temperatura de termorreificação.

TABELA 13 – Médias de cisalhamento na linha de cola (MPa) e falha na madeira (%) de *Eucalyptus* sp. em função do método e da temperatura de termorreificação

Método	Temperaturas (°C)					
	Cisalhamento			Falha		
	140	180	220	140	180	220
Vácuo (1)	7,04Aa*	7,25Aa*	4,15Ab*	35,00Aa	53,33Aa	57,00Aa
N ₂ (2)	8,08Aa*	6,00ABb*	3,07Ac*	45,67Ab	70,00Aa	27,00Bb*
Pat. (V+N ₂) (3)	7,43Aa*	5,78Bb*	3,80Ac*	30,00Aa*	46,67Aa	52,67Aa
Testemunha	9,65			58,61		

Médias ao longo das colunas seguidas das mesmas letras maiúsculas e ao longo das linhas seguidas de mesmas letras minúsculas, não diferem significativamente entre si, pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade. V – Vácuo, N₂ – Nitrogênio, V+N₂ – Vácuo+Nitrogênio.

Observa-se que a resistência ao cisalhamento foi afetada pelos tratamentos térmicos, sendo todos os valores médios significativamente menores do que a resistência da testemunha.

As madeiras tratadas a 220°C tiveram o pior desempenho, apresentando as menores resistências ao cisalhamento na linha de cola e as tratadas a 140°C, apesar de diferirem da testemunha, apresentaram valores médios ligeiramente superiores aos demais.

Para as madeiras termorretificadas a partir do método 2 e temperatura de 140°C, houve um decréscimo de 16,27% quando comparado à testemunha. Já para aquelas tratadas através do método 2 e temperatura de 220°C, o decréscimo foi maior que 68%, tendo a maior perda de resistência mecânica.

Pincelli et al. (2002), estudando a madeira de *Eucalyptus saligna* termorretificada a uma taxa de aquecimento de 0,033°C/min, encontraram a tensão de ruptura igual a 13,44 MPa para a testemunha, porém para o tratamento a 180°C, o resultado foi 4,90 MPa, sendo este menor do que as médias encontradas neste trabalho, para esta temperatura. Os autores observaram perdas de resistência de 23,59% para 140°C e 63,54% para 180°C. Neste trabalho essas perdas foram de 22,07 e 34,30%, respectivamente, para 140 e 180°C.

Os baixos valores de resistência ao cisalhamento obtidos para os diferentes tratamentos podem ser explicados pela contração da madeira durante o tratamento, ocasionando empenamentos e conseqüentemente tensões na linha de cola.

Outra possível explicação para os baixos valores de resistência obtidos, pode ser em função da formação de uma superfície impregnada por extrativos ou inativa (que pode ter ocorrido durante os tratamentos térmicos, especialmente nas temperaturas de 140 e 180°C, onde os extrativos ainda não foram totalmente volatilizados), que pode ter dificultado a penetração do adesivo e fez com que o rompimento, no momento do ensaio, ocorresse na superfície (linha de cola) e não na madeira.

Os valores médios de porcentagem de falha na madeira em função dos métodos e temperaturas de termorreificação são apresentados também na tabela 13.

Observou-se que a porcentagem de falha na madeira foi afetada pelo tratamento térmico, e houve interação significativa entre os tratamentos. De modo geral, não houve efeito da temperatura de termorreificação sobre a variável falha na madeira, exceto para o método 2 à temperatura de 220°C, que apresentou o menor percentual em relação aos demais.

No trabalho de Pincelii et al. (2002), os valores de falha na madeira ficaram acima de 90%, superiores aos obtidos neste trabalho.

Provavelmente, os resultados encontrados para falha na madeira foram causados por conta da penetração ineficaz do adesivo, o que pode ser evidenciado quando se analisa a testemunha, que teve valores, de modo geral, superiores, mesmo que não apresente diferença significativa, quando comparados com as madeiras termorreificadas. Esta penetração do adesivo pode ter sido prejudicada por uma impregnação ou inativação da superfície por outros componentes, que podem ter se decomposto ou volatilizado durante a termorreificação.

5.9 Análise química da madeira

5.9.1 Extrativos

Os valores médios do teor de extrativos em função dos tratamentos estão apresentados na tabela 14. Não houve interação significativa entre métodos e temperaturas de tratamento.

TABELA 14 – Médias de extrativos (%) presentes na madeira de *Eucalyptus* sp. em função do método e da temperatura de termorreificação

Método	Temperatura (°C)		
	140	180	220
Vácuo (1)	5,00	3,79	6,77*
N ₂ (2)	3,43	4,82	7,75*
Patamares (V+N ₂) (3)	3,77	5,21	7,80*
Testemunha	3,44		

Médias seguidas de * diferem significativamente da testemunha, a 5% de significância, pelo teste Dunnett. V – Vácuo, N₂ – Nitrogênio, V+N₂ – Vácuo+Nitrogênio.

O teor médio de extrativos da testemunha foi similar ao encontrado por Gomide et al. (2005), que ao avaliar dez clones de *Eucalyptus* sp., encontraram teores de extrativos que variaram de 1,76% a 4,13%, sendo que o valor médio para esses clones foi de 3,01%.

De modo geral, o aquecimento ocasionou aumento no teor de extrativos, porém, este incremento somente foi significativo na temperatura de 220°C independentemente do método utilizado, indicando que eles não são voláteis.

Observa-se que não houve diferença significativa no teor de extrativos da madeira em função da atmosfera utilizada para termorreificar, exceto para os tratamentos a 220°C, onde o teor de extrativos foi significativamente maior do que o das testemunhas.

Para as madeiras tratadas pelo método 1, considerando as três temperaturas, foi observada uma média geral de 5,19%, sendo esta menor em relação aos outros dois métodos, isso pode ser explicado pelo fato deste método utilizar apenas vácuo e durante as termorreificações este ser renovado a cada meia hora, podendo esta prática ter auxiliado ou forçado a saída dos voláteis.

A temperatura de termorreificação que menos influenciou o teor de extrativos foi a de 140°C, provavelmente porque a temperatura não foi suficiente para que os extrativos fossem volatilizados em sua totalidade. Enquanto que na temperatura de 220°C no método 3, houve um acréscimo de 126,74% no teor de extrativos quando comparado com a testemunha.

Estes acréscimos no teor de extrativos podem ser explicados pela formação e modificação de outros compostos, e também pela formação de compostos pirolenhosos, durante o tratamento térmico, principalmente nas temperaturas mais elevadas.

Ao contrário do que foi encontrado neste trabalho, Leão (2006) estudando a composição química de madeiras de amburana (*Amburana cearensis*), bálsamo (*Myroxylon balsamum*) e carvalho, (*Quercus* sp.) observou que os extrativos diminuíram após o tratamento térmico, obtendo um decréscimo de 11,31, 16,29 e 12,27%, respectivamente.

5.9.2 Holoceluloses

Os valores médios de holoceluloses da madeira de *Eucalyptus* sp. em função dos métodos e das temperaturas de termorretificação estão apresentados na tabela 15.

TABELA 15 – Médias de holoceluloses (%) presentes na madeira de *Eucalyptus* sp. em função do método e da temperatura de termorretificação

Método	Temperatura (°C)		
	140	180	220
Vácuo (1)	65,22	66,46	61,21*
N ₂ (2)	66,67	65,60	57,44*
Patamares (V+N ₂) (3)	66,22	63,71*	58,96*
Testemunha	67,62		

Médias seguidas de * diferem significativamente da testemunha, a 5% de significância, pelo teste Dunnett. V – Vácuo, N₂ – Nitrogênio, V+N₂ – Vácuo+Nitrogênio.

A soma dos teores de hemiceluloses e celulose é denominada holocelulose (ROWEEL *et al.*, 2005) e corresponde à fração mássica mais expressiva da madeira.

Observa-se, de modo geral, que não houve efeito do método no teor de holocelulose da madeira. Contudo, os tratamentos a 180°C no método 3, e a 220°C nos três métodos, apresentaram madeiras com teores de holocelulose

significativamente inferior aos demais. Isso se deve ao fato de que em temperaturas mais elevadas começa a ocorrer a degradação das hemiceluloses principalmente, podendo assim, reduzir seu percentual no total do material tratado.

O teor de holocelulose da testemunha neste estudo, está superior ao encontrado por Santos *et al.* (2010), que observaram valores médios de 65%, e inferior ao encontrado por Frederico (2009), que observou valores próximos a 69%.

5.9.3 Lignina Total

Os teores de lignina total em função dos métodos e das temperaturas de termorreificação, estão apresentados na tabela 16, e são um somatório das médias encontradas para a lignina solúvel e insolúvel.

TABELA 16 – Médias de lignina total (%) presentes na madeira de *Eucalyptus* sp. em função do método e da temperatura de termorreificação

Método	Temperatura (°C)		
	140	180	220
Vácuo (1)	29,78	29,75	32,03*
N ₂ (2)	29,90	29,58	34,81*
Patamares (V+N ₂) (3)	30,01	31,08	33,24*
Testemunha	28,94		

Médias seguidas de * diferem significativamente da testemunha, a 5% de significância, pelo teste Dunnett. V – Vácuo, N₂ – Nitrogênio, V+N₂ – Vácuo+Nitrogênio.

Os teores de lignina total das madeiras tratadas a 220°C foram significativamente maiores em relação ao encontrado para a testemunha. Uma possível explicação para este maior teor de lignina é a transformação ou modificação de alguns compostos da madeira, onde pode ter iniciado um processo de modificação. Estes resultados também foram encontrados por Moura *et al.* (2012), que utilizaram 140, 160, 180 e 200°C, e observaram um aumento na concentração de lignina ao tratar termicamente a madeira de *Eucalyptus grandis*, principalmente em 200°C de temperatura.

De modo geral o método de termorreificação utilizado não teve efeito sobre o teor de lignina das madeiras. O efeito maior de tratamento foi a temperatura, onde as madeiras tratadas a 220°C, foram as que obtiveram resultados significativamente maiores que a testemunha. Isso demonstra que temperaturas mais altas ocasionam modificações na estrutura química da lignina.

Segundo Repellin e Guyonnet (2005), o teor de lignina Klason aumenta em função da elevação da temperatura. Os autores verificaram que os tratamentos que utilizaram 220°C e tempos de aquecimento maiores que 60 minutos, o aumento no teor de lignina foi significativo. Entretanto, ao fixarem a temperatura em 200°C nos tratamentos conduzidos por 60 e 180 minutos, o teor de lignina diminuiu, tornando a aumentar em processos com ciclo de 600 minutos.

6. CONCLUSÕES

Considerando que um dos focos do presente trabalho foi a redução do teor de umidade de equilíbrio higroscópico da madeira de *Eucalyptus* sp., a termorreificação à 220°C, foi a que obteve os melhores resultados.

Como consequência, a madeira também se tornou mais estável após os tratamentos térmicos. O método que foi mais eficaz na redução da retratibilidade foi o que utilizou tratamento em ambiente com nitrogênio (método 2), à temperatura de 220°C. Considerando o inchamento, nesta mesma temperatura, o método 1 (vácuo) foi o que mais reduziu esta propriedade.

A massa residual da análise termogravimétrica para todos os tratamentos foi maior do que a encontrada para a testemunha. Contudo, a perda de massa durante as termorreificações foi influenciada apenas pelas temperaturas de tratamento, onde quanto maior a temperatura utilizada, maior a porcentagem de perda de massa.

A densidade básica da madeira foi afetada significativamente pelos tratamentos térmicos, devido, principalmente, às temperaturas utilizadas no tratamento.

A maioria das propriedades mecânicas foi afetada negativamente pela temperatura de 220°C.

A dureza Janka teve suas médias significativamente maiores do que a testemunha quando utilizada a temperatura de 140°C.

O módulo de ruptura foi prejudicado significativamente nos tratamentos a 220°C de temperatura, enquanto que o módulo de elasticidade não sofreu efeito dos tratamentos térmicos.

O cisalhamento na linha de cola foi afetado de forma negativa pela termorreificação, independente da temperatura e método utilizados no tratamento.

As concentrações de extrativos, lignina total e holocelulose foram alteradas na madeira tratada à temperatura de 220°C, não sendo influenciadas pelos métodos de tratamento.

Apesar de o trabalho ter utilizado de variáveis como os métodos e as temperaturas nas termorretificações, houve um maior efeito da temperatura de tratamento sobre os resultados encontrados.

Avaliando os resultados, sugere-se analisar qual a finalidade da madeira termorretificada, sendo que, uma vez tratada termicamente, a madeira pode ser utilizada para revestimentos, paredes, assoalhos, terraços, decks, decks de barco, batentes de portas e janelas, parques infantis, móveis externos, internos, móveis para jardins, portões, cercas, instrumentos musicais, enfim, é possível que se faça uso da madeira termorretificada em uma infinidade de produtos que necessitem melhores propriedades higroscópicas. Além disso, ainda tem a vantagem da cor da madeira, que é modificada para tons mais escuros, o que pode ser muito valorizado e gerar mais um atrativo no momento da escolha da madeira.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKYILDIZ, M. H.; ATES, S. Effect of heat treatment on equilibrium moisture content (EMC) of some wood species in Turkey. **Research Journal of Agriculture and Biological Sciences**, v. 4, n. 6, p. 660-665, 2008. Disponível em: <<http://www.insipub.com/rjabs/2008/660-665.pdf>>. Acesso em: 30 de junho de 2012.

ALMEIDA, G. **Valorização energética de resíduos madeireiros mediante a termorreificação**. Relatório de atividades (bolsa de pós-doutorado) N° 1. FAPESP. 57p. 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM. **Standard methods of evaluating properties of wood-base fiber and particles materials**. Philadelphia: 1982.

ANDRADE, A.; TAKESHITA, S.; JANKOWSKY, I. P.; VIEIRA NETO, R. P. Análise de Qualidade em Pisos de Madeira. In: EBRAMEM – ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA. Ed. 12, 2010. Lavras. **Anais**. Lavras: EBRAMEM, 2010. CD-ROM.

ARAÚJO, S. O. **Propriedades de Madeiras Termorreificadas**. Viçosa: UFV, 2010. 93 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15799**: Pisos de madeira com e sem acabamento – Padronização e Classificação. Rio de Janeiro, 2010. 6p.

BEALL, F.C. Differential calorimetric analysis of Wood and Wood components. **Wood Science and Technology**, v. 5, n. 3, p. 159-175, 1971.

BEKHTA, P.; NIEMZ, P. Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. **Holzforschung**, Berlin, v.57, p.539-546, 2003.

BELGACEM, M.N.; GANDINI, A. **Monomers**: polymers and composites from renewable resources. Elsevier, 2008. ISBN: 9780080453163.

BOONSTRA, M. J.; TJEERDSMA, B. F. Chemical analysis of heat-treated softwoods. **Holz Roh-Werkst**, v. 64, n. 1, p. 204-211, 2006.

BOONSTRA, M. J. et al. Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents. **Annals of forest science**, v. 64, n. 7, p. 679-690, 2007.

BORGES, L. M.; QUIRINO, W. F. Higroscopicidade da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* tratado termicamente. **Revista Biomassa & Energia**, Vol. 1, N. 2, p. 173-182, 2004.

- BOURGOIS, J.; BARTHOLIN, M.C.; GUYONNET, R. Thermal treatment of Wood: analysis of the obtained product. **Wood Science and Technology**, v. 23, n. 4, p. 303-310, 1989.
- BOURGOIS, J.; GUYONNET, R. Characterization and analysis of terrified Wood. **Wood Science and Technology**, v.22, n.2, p.143-155, 1988.
- BRITO, J.O.; GARCIA, J.N.; BORTOLETTO JUNIOR, G.; PESSOA, A.M.C.; SILVA, P.H.M. Densidade básica e retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis*, submetida a diferentes temperaturas de termorreificação. **Cerne**, Lavras, v. 12, p.182-188, 2006.
- CALIL JÚNIOR, C.; ROCCO, F. A.; DIAS, A. A. **Dimensionamento de elementos estruturais de madeira**. São Carlos, Manole, 2003. 152 p.
- CAMPOS, A. C. M. **Carvão de *Eucalyptus*: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR**. 2008, 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2008.
- CASTRO, A. F. N. M. **Efeito da idade e de materiais genéticos de *Eucalyptus sp.* na madeira e carvão vegetal**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2011.
- CHARANI, P. R. et al. Influence of hydrothermal treatment on the dimensional stability of beech wood. **Caspian Journal of Environmental Sciences**, v. 5, n. 2, p. 125-131, 2007.
- CHATONET, P. **Influence des procedes de tonnellerie et des conditions d'élevage sur la composition et la qualite des vins élevés em futs de chene**. 269 p. Thèse (Doctorat), Université de Bordeaux II, Bordeaux, 1995.
- CHOW, S. Z. Infrared spectral characteristics and surface inactivation of Wood at high temperatures, **Wood Science and Technology**, v.5, n.1, p. 27-39, 1971.
- DUMITRIU, S. **Polysaccharides – structural diversity and functional versatility**. 2.ed., 2004. ISBN: 9780824754808
- ESTEVES, B. M.; DOMINGOS, I. L.; PEREIRA, H. M. Pine wood modification by heat treatment in air. **BioResources**, v. 3, n. 1, p. 142-154, 2008.
- ESTEVES, B. M.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: a review. **BioResources**, v. 4, n. 1, p. 370-404, 2009.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1989.
- Finnish ThermoWood Association. **ThermoWood Handbook**. Helsinki, Finland. 08-04-2003.

FREDERICO, P. G. U. **Efeito da região e da madeira de eucalipto nas propriedades do carvão vegetal**. 2009. 73 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2009.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. H. (Eds) **Lignins**. New York: Wiley Interscience, 1971. p. 241-266.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* no Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v.29, n.1, p.129-137, 2005.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GONZALEZ-PENA, M.M., BREESE, M.C., HILL, C.A.S. Hygroscopicity in heattreated wood: Effect of extractives. **Proceedings of the 1st International Conference on Environmentally-Compatible Forest Products**, p. 105-124, 2004.

GUNDUZ, Gokhan. KORKUT, Suleyman. AYDEMIR, Deniz. BEKAR, Íter. The density, compression strength and surface hardness of heat treated hornbeam (*Carpinus betulus*) wood: Maderas. **Ciencia y Tecnología** [en línea] 2009, vol. 11 no. 1. Disponível na internet: <http://redalyc.uaemex.mx/src/inicio/ArtPdfRed.jsp?iCve=48511355005>. ISSN 0717-3644.

HAKKOU, M.; PÉTRISSANS, M.; ZOULALIAN, A.; GÉRARDIN, P. Investigations of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. **Polymer Degradation and Stability**, Amsterdam, v.89, n.1, p.1-5, 2005.

HOMAN, W.; TJEERDSMA, B.; BECKERS, E.; JORISSEN, A. Structural and other properties of modified wood. In: WORLD CONFERENCE ON TIMBER ENGINEERING, 2000. British Columbia, Canada. **Proceedings...** British Columbia, Canada, 2000, 8p.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS – IPT – Estado de São Paulo. Métodos de ensaios adotados no IPT para estudos de madeiras nacionais **Boletim nº 31**. 2ª ed. 60p. 1956.

ISHIGURI, F.; MATSUI, M.; ANDOH, M.; YOKOTA, S.; YOSHIZAWA, M. Time-course changes of chemical and physical properties in Sugi (*Cryptomeria japonica* D. Don) logs during smoke heating. **Wood and Fiber Science**, Madison, v.35, n.4, p.585-593, 2003.

JEFRIES, T.W. Biodegradation of lignin-carbohydrate complexes, **Biodegradation**, v.1, n.2-3, p.163-176, 1990.

KAMDEM, D. P.; PIZZI, A.; JERMANNAUD, A. Durability of heat-treated wood. **Holz Roh-Werkst.**, v. 60, p. 1-6, 2002.

KLOCK, U.; Muñiz, G. I. B.; Hernandez, J. A.; Andrade, A. S. **Química da madeira**. 3^{ed}. Curitiba: 2005. 86p. Apostila.

KORKUT, S. The effects of heat treatment on some technological properties in Luda fir (*Abies bornmuelleriana* Mattf.) wood. **Building and Environment**, v. 43, n. 4, p. 422-428, 2008.

LEÃO, M. M. **Influência do termotratamento na composição química da madeira de amburana (*Amburana cearensis*), bálsamo (*Myroxylon balsamum*) e carvalho (*Quercus* sp.) e o impacto no aroma de uma solução modelo de cachaça**. 2006. 85 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba

Le Bois Perdure – PCI Technologies. Disponível em:
<<http://www.perdure.com>>. Acesso em: 03 de junho de 2012.

LIAO, Y. F. Mechanism study of cellulose pyrolysis. Tese de Pós Doutorado, ZheJiang University, HangZhou, China.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer Verlag, 1992. 578 p.

MAYES, D.; OKSANEN, O. **ThermoWood Handbook**. Finland: Finnforest, 2002.

MENDES, S.A. **Estudos de variáveis de produção de painéis OSB manufaturados com misturas de madeiras de clones de *Eucalyptus spp.*** 2005. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2005.

METSÄ-KORTELAJINEN, S.; ANTIKAINEN, T.; VIITANIEMI, P. The water absorption of sapwood and heartwood of Scots pines and Norway spruce heat-treated at 170°C, 190°C, 210°C and 230°C. **Holz als Roh- und Werkstoff**, Berlin, v.64, n.3, p.192-197, 2005.

MILITZ, H.; TJEERDSMA, B. Heat treatment of wood by the PLATO-process. In: RAPP, A.O. Review on heat treatments of wood. In: SPECIAL SEMINAR: ENVIRONMENTAL OPTIMISATION OF WOOD PROTECTION, 2001. Antibes, France. **Proceedings...** Antibes, France: COST ACTION E 22, 2001, p.27-38.

MITCHELL, P. H. Irreversible property changes of small loblolly pine specimens heated in air nitrogen, or oxygen. **Wood and Fiber Science**, v. 20, n. 3, p. 320-355, 1988.

MITCHELL, R.L.; SEBORG, R.M.; MILLETT, M.A. Effect of heat on the properties and chemical composition of Douglas-fir Wood and its major components. **Journal of the Forest Products Research Society**, v. 3, n. 4, p. 38-42, 1953.

MOHEBBY, B.; SANAEI, I. Influences of the hydro-thermal treatment on physical properties of beech Wood (*Fagus orientalis*). In: ANNUAL MEETING BANGALORE, 36., 2005, India. **Anais eletrônicos...** India: Tarbiat Modarress

University, 2005. Disponível em: < <http://www.modares.ac.ir/file/IRG05-Mohebbby.pdf?p=L3VwbG9hZHMvVEFSQkIBVC9UQkxfUEFHHRV9GSUxFL0ISRzA1LU1vaGVlYnkucGRmLj11NDY4MV9QQRVRI&n=SVJHMDU1TW9oZWJieS5wZGY-> > Acesso em: 15 jul. 2012.

MOURA, L. F., **Aspectos da usinagem e do acabamento de madeiras tratadas pelo processo de termorreificação**. Relatório Parcial apresentado à Fapesp (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) referente ao Primeiro Ano de Bolsa de Pós-Doutorado, Piracicaba, SP. 86p. 2007.

MOURA, L. F.; BRITO, J. O.; JÚNIOR, F. G. S. Effect of termal treatment on the chemical characteristics of wood from *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden under different atmospheric conditions. **Cerne**, Lavras, v.18, n.3, p. 449-455, 2012.

MOURAS, S., GIRARD, P. ROUSSET, P., PERMADI, P., DIROL, D., LABAT, G. Propriétés physiques de bois peu durables soumis a un traitement de pyrolyse ménagée. **In: Annal of Forest Science**. Vol. 59. p. 317-326. 2002.

NUOPPONEN, M.; VUORINEN T.; JÄMSÄ S.; VIITANIEMI P. The effects of a heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. **Wood Science and Technology**, v. 37, n.2, p. 109-115, 2003.

OLIVEIRA, J. T. S. **Caracterização da madeira de eucalipto para a construção civil**. São Paulo, 1997. 429f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica/Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, R. M. **Utilização de técnicas de caracterização de superfícies de madeiras tratadas termicamente**. São Carlos, Tese (Doutorado em Ciências – Física Aplicada), Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. SP. 123 p. 2009.

PESSOA, A. M. C.; FILHO, E. B.; BRITO, J. O. Avaliação da madeira termorreificada de *Eucalyptus grandis*, submetida ao ataque de cupim de madeira seca, *Cryptotermes brevis*. **Scientia Forestalis**. n. 72, p. 11-16, dez. 2006.

PINCELLI, A. L. P. S. M.; BRITO, J. O.; CORRENTE, J. E. Avaliação da termorreificação sobre a colagem na madeira de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **Scientia Forestalis**. n. 61, p. 122-132, jun. 2002.

PINTO, E. M. **Determinação de um modelo de taxa de carbonização transversal a grã para o *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus grandis***. Tese na Área de interunidades em ciência e engenharia de materiais, EESC/IFSC/IQSC, Universidade de São Paulo, SP. 138p. 2005.

R Development Core Team (2012). **R: A language and environment for statistical computing**. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0. Disponível em: <http://www.R-project.org/>

RAAD, T. J. **Simulação do processo de secagem e carbonização de *Eucalyptus* spp.** 2004. 114 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2004.

RAPP A.O; **Review on heat treatments of wood; State of the art;** COST Action E22. 2001.

RAPP A.O. & M. Sailer, **Heat treatment of wood in Germany- State of the art;** COST ACTION E22. 2002.

REPELLIN, V.; GUYONNET, R. Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. **Holzforschung**, v. 59, p. 28 – 34, 2005.

RETIWOOD BOIS RETIFIÉ. Disponível em: <<http://www.retiwood.com>>. Acesso em: 03 de junho de 2012.

ROUSSET, P.; PERRÉ, P.; GIRARD, P. Modification of mass transfer properties in poplar wood (*P. robusta*) by thermal treatment at high temperature. **Holz als Roh- und Werkstoff**, Berlin, v.62, n.2, p.113-119, 2004.

SANTOS, R. C. **Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto.** 2010, 173 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2010.

SARNI F.; MOUTOUNET M.; PUECH J.-L.; RABIER P. Effect of heat treatment on oak Wood extractable compounds. **Holzforshung**, v. 39, n. 5, p. 461-466, 1990.

SEVERO, E. T. D.; TOMASELLI, I.; BONDUÉLI, G. M.; REZENDE, M. A. de. Efeito da vaporização na umidade de equilíbrio e sua implicação nas propriedades mecânicas da madeira de *Eucalyptus dunnii* Maid. **Floresta**, Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná-FUPEF, v.31, n.1 e 2, p.114-118, jun-dez. 2001.

SHAFIZADEH, F.; CHIN, P.P.S. **Thermal deterioration of Wood.** In: Goldstein, I. S. (Ed.). Wood technology: chemical aspects. Washington: American Chemical Society, p.57-81, 1977.

SIAU, J.F. **Flow in Wood.** Syracuse: Syracuse University Press, 1971, 131 p.

SILVA, D. A. da; TRUGILHO, P. F. Comportamento dimensional da madeira de cerne e alburno utilizando-se a metodologia de análise de imagem submetida a diferentes temperaturas. **Cerne**, Lavras, v.9, n.1, p.56-65, 2003.

SILVA, J. R. M. da, **Relações da usinabilidade e aderência do verniz com propriedades fundamentais do *Eucalyptus grandis* HILL Ex. Maiden.** Tese no Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 204 p. 2002.

STATSOFT INC. **Statistic data analysis system version 8.0.** Tulsa: Statsoft Inc., 2008

STAM, A.J. **Wood and cellulose science**. New York: Ronald Press, 1964.

SUDIYANI, Y.; HORISAWA, S.; CHEN, K.; DOI, S.; IMAMURA, Y. Changes in surface properties of tropical wood species exposed to Indonesian climate in relation to mold colonies. **Journal of Wood Science**. V. 48. P. 542 – 547. 2002.

SUNDQVIST, B.; KARLSSON, O.; WESTERMARK, U. Determination of formic acid and acetic acid concentrations formed during hydrothermal treatment of birch wood and its relation to color, strength and hardness. **Journal of Wood Science**, v. 52, n. 2, p. 30-37, 2003.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **TAPPI test methods T 204 om-88: solvent extractives of wood and pulp**. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, USA. CD-ROM, 2001.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **TAPPI test methods T 264 om-88: preparation of wood for chemical analysis**. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, USA. CD-ROM, 2001.

THÉVENON M.F., Oils and water repellents in wood protection: **Research and development in France**; COST ACTION E22. 2002.

THIAM, M.; MILOTA, M. R.; LEICHTI, R. J. Effect of high-temperature drying on bending and shear strengths of Western Hemlock lumber. **Forest Products Journal**, Madison, v.52, n.4, p.64-68, 2002.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Cerne**, Lavras, v.2 n.1, 1996.

UNSAI, O; AYRILMIS, N. Variations in compression strength and surface roughness of heat-treated Turkish river red gum (*Eucalyptus camaldulensis*) wood. **Journal Wood Science**, Tóquio, v.51, n.4, p.405-409, 2005.

UNSAI, O.; KORKUT, S.; ATIK, C. The effect of heat treatment on some properties and colour in eucalyptus (*Eucalyptus camaldulensis* Dehn.) wood. **Maderas, Ciência y Tecnología**, v. 5, n. 2, p. 145-152, 2003.

VALVERDE, S. R.; SOARES, N. S.; SILVA, M. L. Desempenho da exportação brasileira de celulose, **Árvore**, v. 30, n.26, p. 1017-1023, 2006.

VERNOIS, M. Heat treatment of wood in France: state of the art. In: RAPP, A.O. Review on heat treatments of wood. In: SPECIAL SEMINAR: ENVIRONMENTAL OPTIMISATION OF WOOD PROTECTION, 2001. Antibes, France. **Proceedings...** Antibes, France: COST ACTION E 22, 2001, p.39-46.

VITAL, B. R.; DELLA LUCIA, R. M.; EUCLIDES, R. F. Efeito do aquecimento em algumas propriedades da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Revista Árvore**, Viçosa, v.7, n.2, p.136-146, 1983.

VITAL, B. R. **Métodos de determinação de densidade da madeira**. Viçosa, MG: SIF, 1984. 21 p. (Boletim Técnico, 1).

VIVAS, N.; GLORIES, Y. Étude de la flore fugique du chêne (*Quercus* sp) caractéristique du séchage naturel des bois destinés à la tonnellerie. **Cryptogamie Mycologie**, Paris, v. 14, p.127-148, 1997.

XAVIER, R. B. L. **Avaliação da dureza Janka, densidade e estabilidade de quatro espécies de *Eucalyptus* implantadas no estado do Rio de Janeiro**. Monografia. Instituto de Florestas, Universidade Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. 31 p. 2008

T. Watanabe, J. Ohnishi, Y. Yamasaki, S. Kaizu, and T. Koshijima, "Binding-site analysis of the ether linkages between lignin and hemicelluloses in lignin-carbohydrate complexes by DDQ-oxidation," **Agricultural and Biological Chemistry**, vol. 53, pp. 2233–2252, 1989.

VTT, Business from technology. Disponível em: <http://www.vtt.fi/index.jsp?lang=en>. Acesso em: 19 de junho de 2012.

WIKBERG, H.; MAUNU, S. L. Characterization of thermally modified hard- and softwoods by ¹³C CPMAS NMR. **Carbohydrate Polymers**, v.58, p.461-466, 2004.

WINANDY, J. E.; ROWELL, R. M. Chemistry of wood strength. In: **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Ed. Rowell, R. M. p. 329 – 330. 2005

WINDEISEN, E.; STROBEL, C.; WEGENER, G. Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. **Wood Science and Technology**, v. 41, p. 523-536, 2007.