

FABIANA PAIVA DE FREITAS

**EFEITO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO E CONGELAMENTO NAS
PROPRIEDADES DA MADEIRA DE EUCALIPTO**

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
2016

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T

F862e
2016
Freitas, Fabiana Paiva de, 1989-
Efeito do tratamento hidrotérmico e congelamento nas
propriedades da madeira de eucalipto / Fabiana Paiva de Freitas.
- Viçosa, MG, 2016.
xi, 51f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. *Eucalyptus grandis*. 2. Madeira - Efeito da temperatura.
3. Madeira - Efeito da umidade. 4. Madeira - Congelamento.
5. Hidrólise . I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento
de Engenharia Florestal. Programa de Pós-graduação em Ciência
Florestal. II. Título.

CDD 22. ed. 634.942

FABIANA PAIVA DE FREITAS

**EFEITO DO TRATAMENTO HIDROTÉRMICO E CONGELAMENTO NAS
PROPRIEDADES DA MADEIRA DE EUCALIPTO**

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: 23 de fevereiro de 2016.



Marcos Oliveira de Paula



Marco Túlio Cardoso



Angélica de Cássia Oliveira Carneiro
(Coorientadora)



Benedito Rocha Vital
(Coorientador)



Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho
(Orientadora)

Aos meus pais Osvaldo e Cida, meus irmãos
Flávia e Fabrício e meu afilhado Davi

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas bênçãos, por iluminar o meu caminho e por me manter sempre forte e de cabeça erguida.

Aos meus pais, Osvaldo e Cida, pela educação, incentivo, amor, carinho e por me apoiarem de todas as maneiras.

Aos meus irmãos Flávia e Fabrício pelas conversas, companheirismo, carinho, e por não medirem esforços para me ajudar.

Ao meu afilhado Davi, por alegrar sempre os meus dias, me fazendo rir e chorar de emoção com seu jeitinho encantador.

Aos meus cunhados Sílvio e Monallysa pelo apoio e amizade.

Aos meus avós presentes e ausentes, pelo cuidado, zelo, carinho e orações.

Aos meus familiares, tios e primos, pelos conselhos, amor, pelas farras e risadas nas festas de família.

Aos meus amigos, nativos, floresteiros e amigos da vida, pelos incentivos, pela amizade sincera, pelo companheirismo nos momentos difíceis e também nas baladas. Por me fazerem rir, me trazerem paz e boas energias.

À professora Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho, pela orientação, ensinamentos, amizade e palavras de conforto na hora do desespero.

Aos professores Angélica de Cássia Oliveira Carneiro e Benedito Rocha Vital, pela confiança, ensinamentos, pelos exemplos de profissionalismo, pelo carinho, pelas conversas, e por estarem sempre dispostos a ajudar.

Ao Marco Túlio e ao professor Marcos Oliveira por aceitarem o convite para participar da banca, pelos conselhos e por todo apoio.

A todos os amigos do LAPEM/LPM, por tornar os meus dias de trabalho mais gratificante e prazeroso. À Juliana, Miguel, Mateus, Larissa, Lira, meu pai Osvaldo, Éder e José Maria (Zé Vião) que contribuíram para realização do experimento. Por compartilharem o pão com ovo, momentos de frio, e muitas risadas nas madrugadas no laboratório.

A todos os funcionários do Laboratório de Painéis e Energia da madeira (LAPEM/UFV), do Laboratório de Propriedades da Madeira (LPM/UFV), do Laboratório de Celulose e Papel (LCP/UFV), do Laboratório de Fungos da Área

de Biodegradação e Preservação da Madeira, do Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro, em Brasília, DF, e ao Núcleo de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal de Viçosa (NMM/ UFV), por todo apoio e por permitirem a realização do experimento com sucesso.

Ao Departamento de Zootecnia da UFV pela concessão do material genético para a pesquisa.

A CAPES, FAPEMIG e CNPq que financiaram o projeto, me concederam a bolsa de estudos e foram essenciais para a concretização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Florestal e à Universidade Federal de Viçosa pela excelência de ensino, por contribuir na capacitação de novos profissionais, e por proporcionar a todos, grandes oportunidades.

E agradeço, por fim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para essa conquista.

BIOGRAFIA

FABIANA PAIVA DE FREITAS, filha de Osvaldo Ladeira de Freitas e Maria Aparecida de Paiva Freitas, nasceu em 30 de Junho de 1989 na cidade de Viçosa, Minas Gerais. Em 2008, ingressou no curso de Engenharia Florestal, na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, Minas Gerais.

Em setembro de 2013, concluiu o curso de Engenharia Florestal e, em Março de 2014, iniciou o curso de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de *Magister Scientiae* em Fevereiro de 2016.

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	x
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS	2
CAPÍTULO 1	4
TRATAMENTO HIDROTÉRMICO EM MADEIRA DE <i>Eucalyptus grandis</i>	4
Resumo	4
CHAPTER 1	5
HIDROTHERMAL TREATMENT IN <i>Eucalyptus grandis</i> WOOD	5
Abstract	5
1. INTRODUÇÃO	6
2. MATERIAL E MÉTODOS	7
2.1. Metodologia	7
2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	8
2.3. Propriedades Colorimétricas	9
2.4. Composição química estrutural	9
2.5. Resistência ao fungo <i>Trametes versicolor</i>	10
2.6. Propriedades Físicas e Mecânicas	11
2.7. Análise Estatística	12
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	13
3.2. Propriedades colorimétricas	14
3.3. Composição Química Estrutural	16
3.4. Resistência ao fungo <i>Trametes versicolor</i>	17
3.5. Propriedades Físicas e Mecânicas	18
5. AGRADECIMENTOS	22
6. REFERÊNCIAS	22
CAPITULO 2	25
INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES DA MADEIRA DE <i>Eucalyptus grandis</i>	25
Resumo	25
CHAPTER 2	26

Abstract.....	26
1. INTRODUÇÃO	27
2. MATERIAL E MÉTODOS	28
2.1. Metodologia	28
2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
2.3. Propriedade Colorimétricas	30
2.4. Composição Química Estrutural	30
2.5. Propriedades Físicas e Mecânicas	31
2.6. Análise Estatística	33
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	33
3.2. Propriedades Colorimétricas.....	35
3.3. Composição Química Estrutural – Superfície das madeiras.....	38
3.4. Composição Química Estrutural – Interior das madeiras.....	40
3.5. Propriedades Físicas e Mecânicas	41
4. CONCLUSÕES	47
5. RECOMENDAÇÕES	47
6. AGRADECIMENTOS	48
7. REFERÊNCIAS.....	48
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	50

RESUMO

FREITAS, Fabiana Paiva de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2016. **Efeito do tratamento hidrotérmico e congelamento nas propriedades da madeira de eucalipto**. Orientadora: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Coorientadores: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro e Benedito Rocha Vital.

A madeira, de modo geral, é um material com excelentes propriedades para diferentes usos, mas ressalta-se que algumas características podem limitar o seu uso, como por exemplo, a instabilidade dimensional, a higroscopicidade, a susceptibilidade à biodegradação, a anisotropia e a coloração heterogênea. Neste sentido, alguns métodos de tratamentos vêm surgindo como alternativa para melhorar algumas propriedades tecnológicas da madeira, devido às alterações provocadas em suas propriedades físicas, químicas, e/ou mecânicas, em decorrência da degradação parcial dos principais constituintes químicos. O objetivo geral do trabalho foi avaliar o efeito do tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico e congelamento na madeira de *Eucalyptus grandis* em algumas de suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, buscando aperfeiçoar os parâmetros avaliados. Foram utilizadas três árvores de *Eucalyptus grandis*, selecionando-se apenas a madeira do cerne para obtenção dos corpos de prova de dimensões 30 x 8 x 3 cm (comprimento, largura e espessura). Os tratamentos foram realizados em dois experimentos, o primeiro utilizou-se a temperatura (140°C) e três tempos de exposição (5, 15 e 25 minutos), e o segundo experimento em três temperaturas (-20, 60 e 100°C) e três tempos (5, 10 e 15 horas). Os tratamentos à temperatura de -20°C foram realizados em um freezer doméstico, e os demais em um Reator parr, com as madeiras submersas em água. Os tratamentos hidrotérmicos com maior temperatura e tempo de exposição promoveram maior escurecimento das madeiras e remoção dos extrativos, principalmente, da camada superficial. Os tratamentos a 140°C reduziram a higroscopicidade, porém não alteraram a retratibilidade das madeiras. De modo geral, todos os tratamentos promoveram aumento da permeabilidade da madeira, e não degradaram significativamente os principais constituintes estruturais, não sendo observado, portanto, alterações na resistência mecânica da madeira.

Dentre todos os experimentos, o tratamento hidrotérmico exposto à temperatura de 140°C durante 25 minutos apresentou-se como melhor alternativa, pois proporcionou a redução da umidade de equilíbrio higroscópico e aumentou a permeabilidade da madeira, sem alterar sua resistência mecânica. O tempo utilização durante o tratamento também contribui para tornar o processo mais econômico.

ABSTRACT

FREITAS, Fabiana Paiva de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2016. **Hydrothermal and freezing treatments effect on eucalyptus wood properties.** Adviser: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Co-advisers: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro and Benedito Rocha Vital.

Wood, in general, is a material with excellent properties for different uses, however it is noteworthy that some features may limit its use, such as dimensional instability, hygroscopicity, susceptibility to biodegradation, anisotropy and the heterogeneous staining. In this sense, some treatments are emerging as an alternative to improve some technological properties of wood due to changes that can be caused by physical, chemical, and / or mechanical as a consequence of degradation of the main chemical components. The overall objective of this study was to evaluate the effect of time and temperature of the hydrothermal and freezing treatments in *Eucalyptus grandis* at some of its physical, chemical and mechanical properties, seeking to improve the parameters evaluated. Three trees of *Eucalyptus grandis* were used, selecting only the heartwood to obtain the test bodies of dimensions 30 x 8 x 3 cm (length, width and thickness). The treatments were carried in two experiments, the first at a temperature (140 °C) and three exposure times (5, 15 and 25 minutes), and the second experiment at three different temperatures (-20, 60 and 100 °C) and three times (5, 10 and 15 hour). Treatments at -20 °C were conducted in a domestic freezer, and the others in a Parr reactor with the wood submerged in water. The hydrothermal treatments with longer exposure time and temperature promoted greater darkening of the woods and removal of extractives, mainly of the surface layer. The treatments at 140 °C decreased hygroscopicity, but did not affect the shrinkage of wood. In general, all treatments promoted slight increase in permeability of the wood and did not significantly degraded the main constituents, therefore, changes in the mechanical strength of the timber were not observed. Among all the experiments, the hydrothermal treatment exposed at a temperature of 140 °C for 25 minutes was presented as the best alternative because it promoted the reduction of hygroscopic equilibrium moisture and increased permeability of the

wood without changing its mechanical strength. The time used during treatment makes it also a more economical process.

INTRODUÇÃO GERAL

As florestas plantadas no Brasil alcançam 7,74 milhões de hectares, com destaque para as plantações *Eucalyptus* sp., com mais de 5,1 milhões de hectares plantados (IBÁ, 2015). Esses plantios colocam o Brasil como um dos países de maior área plantada da espécie. A utilização do eucalipto na indústria de madeira sólida ainda é incipiente, visto ao potencial que a mesma possui, e isso está associado às suas próprias limitações oriundas de florestas de rápido crescimento. Apresenta-se como um material com excelentes propriedades para diferentes usos, mas ressalta-se que algumas características podem limitar o seu uso, como instabilidade dimensional, anisotropia, coloração heterogênea e rachaduras e colapsos provenientes do processo de desdobro e secagem.

A instabilidade dimensional da madeira é consequência de sua característica higroscópica, que é a capacidade de adsorver umidade do ambiente. E essa adsorção de umidade ocorre principalmente devido a presença das hemiceluloses, que são polissacarídeos da parede celular que apresenta cadeia ramificada, grupos hidroxilas livres, e apenas regiões amorfas, que têm grande afinidade com a molécula de água.

Neste contexto, o tratamento térmico surgiu como uma alternativa para melhorar algumas propriedades tecnológicas da madeira. Estudos envolvendo o tratamento térmico ou termorreificação começaram nos anos 40 na Europa, mas só nas últimas décadas é que foi aplicado industrialmente (ESTEVES *et al.*, 2008). Essa técnica consiste na exposição da madeira à diferentes condições de tratamento envolvendo temperatura, tempo, pressão e atmosfera de trabalho, buscando melhorar sua qualidade para diferentes usos. Ressalta-se que o tratamento térmico pode provocar alterações nas propriedades físicas, químicas, e mecânicas, em decorrência da degradação dos principais constituintes químicos da madeira (RODRIGUES, 2009).

Ao longo dos anos, os métodos de termorreificação foram surgindo principalmente no continente europeu, como o método Finnish Thermowood (Finlândia), cujo princípio básico é a exposição da madeira ao vapor; o método French Retification e Bois Perdure (França), que consiste na exposição da

madeira na presença de nitrogênio e ar quente; e o método Oil Heat Treatment (Alemanha), consiste na imersão da madeira em óleo quente principalmente de origem vegetal. (RODRIGUES, 2009; MILITZ, 2002).

Outro tipo de tratamento existente é o pré-congelamento da madeira, que vem sendo testado no processo industrial (GIOVANELLA e MUNIZ, 2010). Segundo Illic, 1999, o pré-congelamento da madeira pode reduzir os defeitos durante a secagem, aumentar a taxa de secagem e também reduzir sua retratibilidade.

Assim, tem-se observado independente do tipo de tratamento térmico, que o mesmo é uma alternativa para agregação de valor decorrente da melhoria de algumas características intrínsecas da madeira e também da aparência, principalmente para espécies que muitas vezes são desprezadas ou que apresentam características indesejáveis para determinados usos. Ressalva que o tratamento hidrotérmico não requer o uso de ácidos, conseqüentemente, não há necessidade de se trabalhar com reatores altamente resistentes à corrosão, reduzindo o custo deste processo (RUIZ *et al.*, 2013). Uma vez tratada termicamente, a madeira pode ser usada para revestimentos, assoalhos, decks, móveis internos e externos, cercas, instrumentos musicais, portas, janelas, entre outros.

Deste modo, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar o efeito do tempo e da temperatura do tratamento hidrotérmico e do congelamento da madeira de *Eucalyptus grandis* em suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, buscando otimizar os parâmetros avaliados.

REFERÊNCIAS

Indústria Brasileira de Árvores. **Anuário estatístico da IBA: ano base 2013**. 2014. 100 p. < http://www.bracelpa.org.br/shared/iba_2014_pt.pdf >.

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.

GIOVANELLA, R.; MUNIZ, G. I. B. de . **FLORESTA**, Curitiba, PR, v. 40, n. 2, p. 311-318, abr./jun. 2010.

ILLIC, J. "Shrinkage-related degrade and its association with some physical properties in *Eucalyptus regnans* F. Muell", **Wood Science and Technology**, v. 33, n. 5, p. 425-437, 1999b.

MILITZ, R. Heat treatment technologies in Europe: Scientific background and technological state-of-art. In: CONFERENCE ON ENHANCING THE DURABILITY OF LUMBER AND 28 ENGINEERED WOOD PRODUCTS. Proceedings... Kissimmee, Orlando: Forest Products Society, Madison, US, 2002.

RODRIGUES, T. O. Efeitos da torrefação no condicionamento de biomassa para fins energéticos. 2009. 71f. (Dissertação), Universidade de Brasília, Brasília.

RUIZ, H.A., RODRIGUEZ-JASSO, R.M., FERNANDES, B.D., VICENTE, A.A., TEIXEIRA, J.A.. Hydrothermal processing, as an alternative for upgrading agriculture residues and marine biomass according to the biorefinery concept: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* v. 21, p. 35-51, 2013.

CAPÍTULO 1

TRATAMENTO HIDROTÉRMICO EM MADEIRA DE *Eucalyptus grandis*

Resumo

Dentre as alternativas tecnológicas para melhorar a qualidade e uso da madeira de eucalipto está o tratamento térmico. A madeira apresenta algumas características que podem limitar o seu uso, como instabilidade dimensional, anisotropia e coloração heterogênea. O tratamento hidrotérmico é usado principalmente para degradar parcialmente as hemiceluloses, pois as mesmas afetam desfavoravelmente a estabilidade dimensional da madeira e causa problemas na qualidade final do produto de madeira sólida e painéis. Deste modo, o objetivo do trabalho foi avaliar o efeito do tempo de tratamento hidrotérmico nas propriedades físicas, químicas e mecânicas da madeira sólida de *Eucalyptus grandis*. Foram utilizadas três árvores de *Eucalyptus grandis*, selecionando-se apenas a madeira do cerne para obtenção dos corpos de prova de dimensões 30 x 8 x 3 cm (comprimento, largura e espessura). O tratamento hidrotérmico foi realizado em um Reator Parr, utilizando-se três tempos de reação (5, 15 e 25 minutos), a 140°C. Verificou-se remoção parcial dos extrativos, principalmente, da camada externa das madeiras e um aumento de até 58% de sua permeabilidade, devido à desobstrução parcial os elementos de vasos. Não houve degradação dos constituintes principais da madeira, logo não foi observado perda da resistência mecânica. O tratamento hidrotérmico promoveu a remoção parcial dos grupos hidroxilas e/ou um rearranjo estrutural das hemiceluloses e celulose, ocasionando a redução da higroscopicidade da madeira de *Eucalyptus grandis*.

Palavras-chave: hidrólise, pressão, reator parr

CHAPTER 1

HIDROTHERMAL TREATMENT IN *Eucalyptus grandis* WOOD

Abstract

Among the technology research to improve the quality and use of eucalyptus wood is the heat treatment. The wood has some characteristics that may limit its use, such as dimensional stability, anisotropy and heterogeneous staining. The hydrothermal treatment is mainly used to partially degrade the hemicellulose present in the wood, because these affect adversely the dimensional stability of the wood and cause problems on the final quality of solid wood and panel products. Thus, the objective of this study was to evaluate the effect of hydrothermal treatment time in physical, chemical and mechanical properties of solid wood *Eucalyptus grandis*. Three trees of *Eucalyptus grandis* were used, selecting only the heartwood to obtain the test bodies dimensions of 30 x 8 x 3 cm (length, width and thickness). The hydrothermal treatment was performed in a Parr reactor, using three reaction times (5, 15 and 25 minutes) at 140 ° C. There was partial removal of extractives, mainly the outer layer of wood, and an increase of up to 58% of its permeability, due to the partial unclog of the vessel elements. There was no degradation of the main constituents of wood, therefore, no loss of mechanical strength was observed. The hydrothermal treatment promoted the partial removal of the hydroxyl groups or a structural rearrangement of the hemicellulose and cellulose, promoting the reduction of hygroscopic properties of *Eucalyptus grandis*.

Keywords: hydrolysis, pressure, parr reactor

1. INTRODUÇÃO

Dentre as pesquisas de tecnologia para melhorar a qualidade e uso da madeira de eucalipto está o tratamento térmico, termorreificação ou madeira termotratada. O tratamento térmico consiste na aplicação de calor à madeira, envolvendo a termodecomposição parcial de seus constituintes, principalmente hemiceluloses, celulose e lignina, na ausência ou deficiência de oxigênio (RODRIGUES, 2009).

Segundo Moheby e Talaei (2005), nas faixas de temperatura normalmente usadas para fazer o tratamento térmico, os produtos madeireiros podem melhorar algumas propriedades.

Existem várias maneiras de conduzir esse tratamento na madeira, e as principais diferenças entre elas estão relacionadas às etapas do processo, à utilização de oxigênio ou nitrogênio, à presença ou ausência de vapor, com a presença ou ausência de óleos e ao tipo de processo (se seco ou úmido) (MILITZ, 2002).

O processo de tratamento térmico úmido, a pré-hidrólise ou processo hidrotérmico é um tipo de tratamento que já vem sendo utilizado pela indústria de celulose visando degradar as hemiceluloses presentes na madeira (LI *et al.*, 2010). Na indústria de madeira sólida e painéis, esses tratamentos hidrotérmicos são empregados para degradar as hemiceluloses e aumentar a estabilidade dimensional dos mesmos (ZANUNCIO *et al.*, 2014). O tratamento úmido pode ser menos agressivo quando comparado ao tratamento térmico sem a imersão da madeira em água (seco), pois este pode apresentar considerável perda de massa, e conseqüentemente redução da resistência mecânica.

Deste modo, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do tempo de tratamento hidrotérmico nas propriedades físicas, químicas, e mecânicas da madeira sólida de *Eucalyptus grandis*.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Metodologia

Para realização deste estudo foram utilizadas três árvores de *Eucalyptus grandis*, de aproximadamente 15 anos de idade e diâmetro médio no DAP em torno de 30 cm, originado de um povoamento localizado no Departamento de Zootecnia, da Universidade Federal de Viçosa.

Das árvores selecionadas, utilizou-se a primeira tora da base de cada árvore, com cinco metros de comprimento. De cada tora foram retirados pranchões com três centímetros de espessura, abrangendo apenas o cerne, eliminando a medula e o albúrnio. Dos pranchões foram retirados corpos de prova nas dimensões de 30 x 8 x 3 cm (comprimento, largura, espessura).

O tratamento hidrotérmico foi realizado em um digestor (Reator Parr modelo 4555) equipado com um permutador de calor (Parr 4848M). O reator possui três resistências elétricas que envolvem o recipiente, aquecendo-o e transferindo calor de fora para dentro.

O reator possui também uma hélice que promove a movimentação da água durante todo o processo, visando homogeneizá-la. Em cada tratamento foram utilizados 6 corpos de prova, com o teor de umidade inicial em torno de 74%. Estes foram submersos em água, submetidos à temperatura de 140 °C, e a uma pressão de 3,8 kgf/cm². Após o reator atingir a temperatura desejada, as amostras foram mantidas no reator por um tempo de residência de 5, 15 ou 25 minutos, dependendo do tratamento. Ressalva-se que esses tempos de tratamentos foram estabelecidos de acordo com análises preliminares. Na Tabela 1 está apresentado o delineamento experimental do estudo.

Tabela 1 – Delineamento experimental

Tratamento	Condições	
	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	140	5
2	140	15
3	140	25
4 -Testemunha	23	-

Transcorrido o tempo dos tratamentos, retirou-se lentamente a pressão e a água resultante do processo foi drenada para posterior retirada dos corpos de prova, os quais foram mantidos em condições ambiente por 7 dias. Transcorrido esse período, as peças de madeira foram acondicionadas em uma câmara climática à temperatura de $23\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ e $65\pm 1\%$ de umidade relativa, até massa constante, para posterior caracterização.

2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de diâmetro e frequência dos elementos de vasos e fibras não foram realizadas, pois o pré-preparo da madeira para realização dos cortes histológicos mascaram os resultados dos tratamentos hidrotérmicos. Logo obteve-se apenas imagens do plano transversal, por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a microscopia eletrônica de varredura foram realizados cortes nos planos transversal dos corpos de prova. Foram utilizadas 30 amostras de $2,5 \times 2,5 \times 1,0$ cm (comprimento, largura e espessura) de cada tratamento. As amostras foram fixadas em suportes de alumínio, *stubs*, com cola de carbono. Em seguida, foram metalizadas com ouro, durante 2 minutos, em um metalizador *Electron Microscopy Sciences* Modelo 550X, a vácuo com argônio. Para a visualização, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca LEO *Elektonen Mikroskopie*, modelo 1430 VP, a vácuo com nitrogênio.

2.3. Propriedades Colorimétricas

Para a análise colorimétrica utilizou-se o CIE-L* a*b* (Commission Internacional de L' Eclairage), que é um eficiente sistema de determinação de cor da madeira com colorímetros ou espectrofotômetros. Foram realizadas três leituras, repetições, ao longo da superfície de cada peça de madeira usando-se um colorímetro Konica Minolta modelo CR – 10.

2.4. Composição química estrutural

Determinou-se a composição química estrutural da madeira tanto da superfície da peça quanto do seu interior. A madeira para compor a amostra da superfície externa foi retirada com o auxílio de uma plaina, retirando-se amostras até aproximadamente 1 cm de profundidade de toda a superfície. O restante da madeira foi utilizada, na sua totalidade, para compor a amostra da camada interna.

Obtidas as amostras de cada tratamento, estas foram moídas, peneiradas e classificadas, recolhendo-se a fração que passou pela peneira de malha de 40 mesh e ficou retida na peneira com malha de 60 mesh (ASTM, 1982). A determinação do teor absolutamente seco da madeira foi realizada conforme a norma TAPPI 264 om-88 (TAPPI, 1996). Os teores de extrativos da madeira foram determinados em duplicatas, de acordo com a norma TAPPI 204 om-88 (TAPPI, 2001), 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, e o teor de holoceluloses foi obtido pelo somatório dos teores de extrativos e lignina total, subtraído de 100.

2.5. Resistência ao fungo *Trametes versicolor*

O ensaio acelerado para determinação da resistência ao apodrecimento, baseado na norma ASTM D 2017 (2005), foi realizado no Laboratório de Fungos da Área de Biodegradação e Preservação da Madeira, do Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro, em Brasília, DF. Foram utilizadas 20 amostras com 2,5 x 2,5 x 1 cm em comprimento, largura e espessura, respectivamente, para cada tratamento avaliado. As amostras foram condicionadas em uma estufa com circulação forçada de ar, à 50°C até massa constante. Antes da exposição aos fungos, as amostras foram esterilizadas em autoclave a 125 °C por 40 minutos. Em razão da pequena quantidade de material disponível optou-se por avaliar apenas a ação do fungo xilófago *Trametes versicolor*, causador de podridão branca. Primeiramente, o fungo foi repicado em meio de cultura malte líquido, então, levado à incubadora (26°C e 70% de umidade relativa) onde permaneceu por três semanas até o micélio recobrir totalmente a superfície do meio. O ensaio foi montado em frascos de vidro transparente, com boca larga, tampa rosqueável, capacidade de 250 mL, contendo 90 g de solo (horizonte B), peneirado (abertura de malha de 2 mm), livre de matéria orgânica. O solo recebeu prévia adição de calcário, para corrigir o pH à 6,0. A umidade foi ajustada para 130% da capacidade de retenção de água, com a adição de 37 ml/frasco de água deionizada. Em cada frasco, sobre o solo, foi colocada uma placa suporte com dimensões de 35 x 29 x 3 mm de *Cecropia* sp. para que o fungo *Trametes versicolor* pudesse se estabelecer.

Depois de preparados, os frascos foram submetidos a uma autoclave onde permaneceram a 125°C durante 50 minutos, sendo retirados após os mesmos atingirem temperatura ambiente (25 ±3°C), e então levados a uma capela de fluxo laminar para a etapa de inoculação do fungo. Em cada frasco, sobre cada placa suporte, foi depositada uma solução de dois mililitros de uma solução homogeneizada contendo fragmentos do micélio do fungo *Trametes versicolor*. Posteriormente, os frascos foram levados à incubadora (26°C e 70% de umidade relativa), e mantidos por quatro semanas, para que o micélio cobrisse completamente a placa suporte. Após a colonização das placas suporte, adicionou-se um corpo-de-prova em cada frasco e as amostras

permaneceram em contato com o fungo na incubadora por 12 semanas. Transcorrido este período o micélio aderido foi suavemente removido e então, as amostras foram novamente climatizadas e pesadas sob as mesmas condições anteriores ao teste. Com base na perda de massa, a resistência ao apodrecimento foi classificada segundo os critérios estabelecidos pela norma ASTM D 2017 (2005).

2.6. Propriedades Físicas e Mecânicas

A densidade básica da madeira e a umidade de equilíbrio foram determinadas, de acordo com a norma ABNT NBR 11941 (ABNT, 2003) e ABNT NBR 7190 (ABNT, 1997), respectivamente.

Para a análise de permeabilidade da madeira, as amostras retangulares foram torneadas até que atinjam 2 cm de diâmetro e seccionadas com 5 cm de comprimento. Depois, os corpos de provas foram impermeabilizados, no sentido longitudinal, com parafina a fim de evitar a passagem de ar e comprometer as medições. As extremidades dos corpos de provas foram isoladas com fita adesiva para não entrarem em contato com a parafina, mantendo-se livre a área do fluxo (ar atmosférico). O equipamento para o ensaio da permeabilidade ao ar atmosférico foi dotado de quatro fluxômetros conectados em série nas seguintes escalas e sequência: 0,04 a 0,5 LPM (Litros por minuto); 0,2 a 2,5 LPM; 0,4 a 5,0 LPM e 2,0 a 25,0 LPM, conectados por mangueiras de pvc a uma bomba de vácuo marca Primatec, modelo 131 2 VC em uma das extremidades e, na outra, são encaixadas as amostras. A pressão de vácuo utilizada na bomba foi de -3 pol.Hg. É importante ressaltar que quando se fez a leitura em um fluxômetro, os demais permanecem fechados. Esses fluxômetros têm a finalidade de medir o fluxo de ar por meio dos corpos-de-prova. Após o acionamento da bomba, foram necessários 10 segundos para estabilização do fluxo e coleta dos dados de vazão de fluxo pela amostra e da pressão de saída indicada pela bomba (TEIXEIRA, 2015).

Para a determinação da permeabilidade gasosa da madeira, foi utilizada a equação abaixo, seguindo a lei de Darcy, sendo que:

$$Kg = \frac{Q \cdot L \cdot Pi}{A \cdot \Delta P \cdot Pm}$$

onde,

Kg: permeabilidade ao gás (cm³/cm.atm.s);

Q: volume do fluxo de gás que percorre a espécie (cm³/s);

L: comprimento da amostra (cm);

Pi: pressão de entrada, a do ambiente (atm);

A: área da seção transversal (cm²);

ΔP: diferença de pressão (atm);

Pm: média da pressão no corpo-de-prova (atm).

Para os ensaios de compressão paralela às fibras, flexão estática e retratibilidade (tangencial, radial, e longitudinal) utilizaram-se os procedimentos estabelecidos pela norma do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (1956). Optou-se por esta norma devido às limitações da espessura da madeira que impossibilitou o preparo de corpos de prova nas dimensões especificadas na norma NBR 7190 (1997).

2.7. Análise Estatística

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado com quatro tratamentos (5, 15 e 25 minutos, e testemunha), em seis repetições, totalizando vinte e quatro unidades amostrais. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e quando observado efeito significativo dos tratamentos, as médias foram comparadas entre si pelo teste de Tukey a 95% de probabilidade, e cada tratamento comparado com a testemunha pelo teste Dunnet a 95% de probabilidade. Apenas para análise da composição química estrutural foi realizada em esquema fatorial, constituído também de quatro tratamentos (5, 15 e 25 minutos, e testemunha) e de duas posições de análise da composição química da madeira (camada externa e interna), com seis repetições, totalizando quarenta e oito unidades amostrais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 1 estão apresentadas as imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura, do plano transversal das madeiras de *Eucalyptus grandis*, da testemunha (A), do tratamento 1 (B), tratamento 2 (C), e tratamento 3 (D).

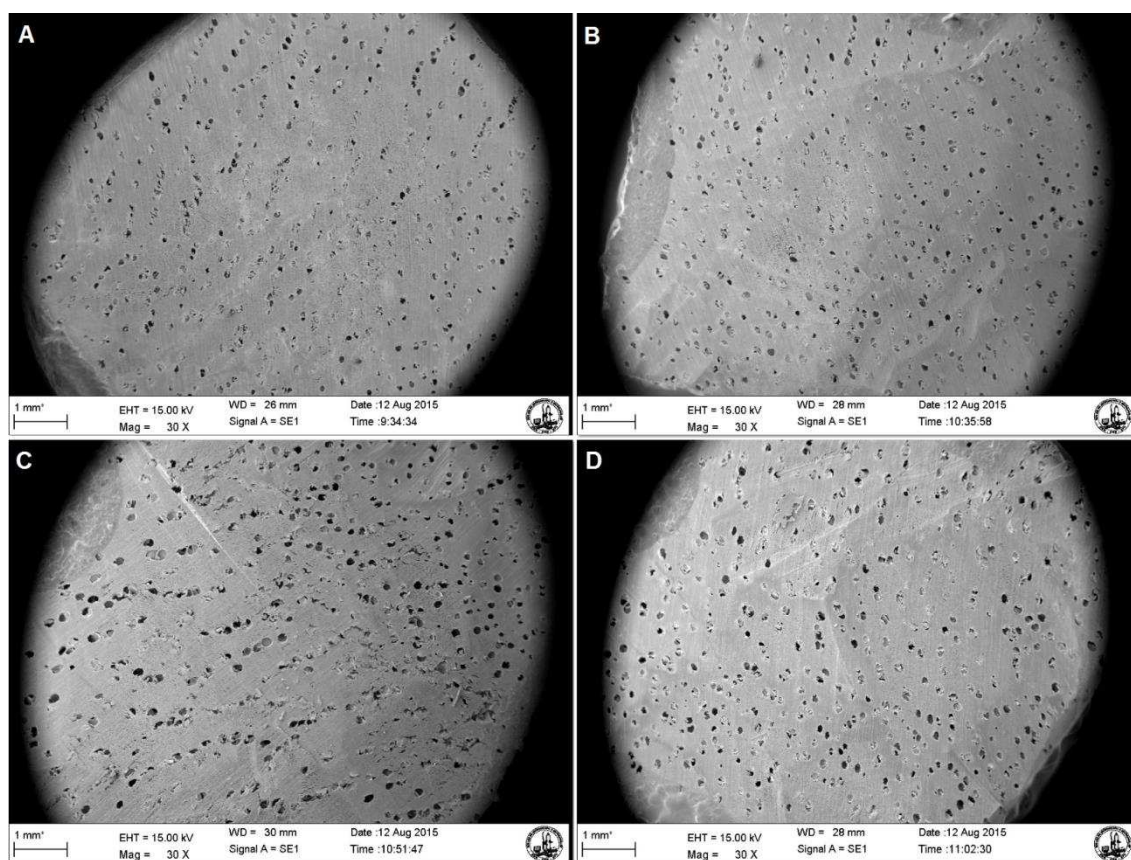


Figura 1 – Superfície da madeira da testemunha (A), tratamento 1 (B), tratamento 2 (C), e tratamento 3 (D).

De acordo com a Figura 1 (A, B, C, D) observa-se que o tratamento hidrotérmico promoveu uma desobstrução parcial dos elementos de vasos, provavelmente devido a pressão interna gerada no reator, e também pela solubilização das tiloses em água quente. A desobstrução dos poros da madeira é importante, pois aumenta a permeabilidade da madeira, podendo assim influenciar positivamente também no processo de secagem, minimizando os defeitos e reduzindo a taxa de secagem.

3.2. Propriedades colorimétricas

Na Tabela 2 estão apresentados os parâmetros médios colorimétricos das amostras de madeira de *Eucalyptus grandis* em condição natural e após a realização dos tratamentos hidrotérmicos. A análise de variância indicou que as propriedades colorimétricas foram afetadas pelo tratamento térmico.

Tabela 2 – Valores médios dos parâmetros colorimétricos da madeira de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos

Tratamento	L (Luminosidade)	a (coordenada cromática)	b (coordenada cromática)
1	62.5 a ^{n.s.}	18.0 a ^{n.s.}	16.9 a [*]
2	57.0 ab [*]	20.7 a ^{n.s.}	18.3 a [*]
3	51.3 b [*]	18.4 a ^{n.s.}	16.5 a [*]
4-testemunha	67.8	20.1	21.6

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas entre linhas, não diferem entre si pelo teste Tukey. "n.s." indicam diferenças não significativas entre as médias e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade).

Analisando o parâmetro "L", que representa a luminosidade, observa-se que houve diferença significativa entre os tempos de tratamento, sendo que quanto maior o tempo, menor foi o valor de L, ou seja, as amostras se encontram mais escuras. Apenas os tratamentos 2 e 3 foram significativos quando comparado à testemunha pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade.

O parâmetro "a", que representa a matriz vermelha, não foi afetado pelo tempo de tratamento e também não apresentou diferença significativa em relação à testemunha (20,1). Isso evidencia que o tratamento hidrotérmico não escureceu demasiadamente a madeira, não alterando o padrão de cor inicial dos corpos de prova. Quando maior valor de "a" mais próximo do vermelho se torna a cor, e quanto menor, mais próximo do verde.

Para o parâmetro "b", que representa a matriz amarela, também não houve efeito dos tempos de tratamento, mas, no entanto, esses diferiram da testemunha (21,6). Quanto menor o valor de b, mais próximo do azul se torna o tom, e quanto maior valor de "b", mais próximo do amarelo.

A combinação desses três parâmetros forma o tom real da cor. Verifica-se que os tratamentos alteraram a cor da madeira por causa das alterações na

sua composição química, mais especificamente devido a degradação parcial ou total das hemiceluloses (SUNDQUIVIST, 2004) e de extrativos (MCDONALD *et al.*, 1997). Segundo Bekhta e Niemz (2003), a possível formação e oxidação de compostos como as quinonas são também causas da mudança de cor da madeira.

Na Figura 2 são apresentadas as cores das peças de madeiras de *Eucalyptus grandis* em condição natural e após os tratamentos hidrotérmicos, onde os valores de L, a e b foram transformados em RGB (abreviatura do sistema de cores aditivas formado por Vermelho (Red), Verde (Green) e Azul (Blue)). Observa-se que a madeira tratada durante 25 minutos a 140°C apresentou a cor mais escura.

A mudança de cor das madeiras é frequentemente considerada um efeito positivo, aumentando potencial de outras espécies que podem substituir as madeiras nobres. A cor é geralmente importante para espécies madeireiras que são utilizadas para mobília e decoração (KORKUT, 2012).

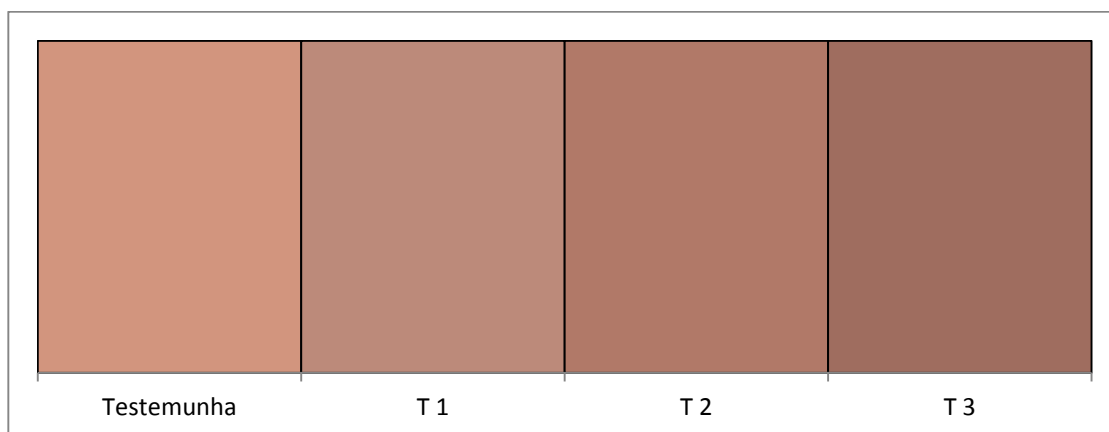


Figura 2 – Representação das cores das madeiras de *Eucalyptus grandis* submetidas ao processo hidrotérmico e também da madeira in natura (Testemunha).

3.3. Composição Química Estrutural

Na Tabela 3 estão apresentados os valores médios do teor de extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos. A análise de variância indicou apenas efeito isolado da posição de retirada da madeira no corpo de prova.

Tabela 3 – Valores médios de extrativos totais (%) da madeira de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos

Tratamento	Posição da madeira		Média
	Camada Externa	Camada Interna	
1	3.68 ^{n.s.}	5.94 ^{n.s.}	5.19
2	4.25 ^{n.s.}	4.70 ^{n.s.}	4.55
3	3.91 ^{n.s.}	5.31 ^{n.s.}	4.84
Média	3.95 b	5.32 a	
4 -Testemunha	5.18		

^{n.s.} indicam diferenças não significativas entre as médias e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade).

Não houve diferença significativa entre os tempos de tratamento, apenas diferiram entre si os valores médios da camada externa e interna das peças, com valores iguais a 3,95 e 5,32%, respectivamente. De acordo com Hillis, (1962), a maioria dos extrativos presentes na madeira são facilmente solúveis em solventes orgânicos neutros ou água. O menor percentual de extrativos presentes da camada externa das amostras se deve a maior área de contato da mesma com a água durante o tratamento. Não houve diferença significativa dos tratamentos quando comparados com a testemunha pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade.

A remoção dos extrativos pode apresentar vantagens e desvantagens, dependendo da finalidade do material, pois a remoção pode desobstruir os vasos impregnados por tiloses, aumentando a permeabilidade das madeiras, mas por outro lado, pode ser prejudicial, pois alguns extrativos conferem às madeiras a resistência natural à biodegradação.

A análise de variância indicou que os teores de lignina total e de holoceluloses não foram afetados pelos tratamentos hidrotérmicos. Os

tratamentos também não diferiram da testemunha pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade. O valor médio do teor de lignina total e de holoceluloses, das madeiras tratadas hidrotermicamente da camada externa e interna foram iguais a 32,03%, 32,14%, 64,02% e 62,54%, respectivamente. Para a testemunha os valores encontrados foram 30,88% e 63,94%, de lignina total e holoceluloses, respectivamente.

De acordo com Parshetti, *et al* (2013), o tratamento térmico é dependente do tipo de material, da temperatura e do tempo utilizado e das condições atmosféricas. Temperaturas muito elevada normalmente utilizadas em processos de tratamento térmico a seco, pode promover a degradação dos constituintes da madeira, e reduzir sua resistência mecânica. Já o tratamento hidrotérmico, não permite utilizar temperaturas tão elevadas devido à geração de pressão no sistema, porém, pode-se apresentar como alternativa para também melhorar as características indesejáveis da madeira, sem ocorrer perda de massa e conseqüentemente reduzir sua resistência mecânica.

3.4. Resistência ao fungo *Trametes versicolor*

Na Tabela 4 estão apresentados os valores médios da perda de massa da madeira de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos. A análise de variância indicou que a resistência da madeira à biodegradação foi influenciada pelos tratamentos hidrotérmicos.

Tabela 4 – Valores médios da perda de massa da madeira de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos

Tratamentos	Perda de Massa (%)
1	19.04 a *
2	18.86 a *
3	21.23 a *
4 - Testemunha	12.57

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas entre linhas não diferem entre si pelo teste Tukey. "n.s" indicam diferenças não significativas entre as médias e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade).

Observa-se que não houve diferença significativa entre os tempos de tratamento hidrotérmico na perda de massa ocasionada pelo fungo *Trametes versicolor*, porém todos os tratamentos diferiram da testemunha pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade. Os tratamentos hidrotérmicos tiveram maior perda de massa devido à remoção dos extrativos (Tabela 3). Segundo Oliveira, *et al* (1994), a durabilidade natural das madeiras é conferida pelos seus componentes secundários, ou seja, os extrativos, que podem inibir o crescimento de fungos, principalmente os terpenos e polifenóis.

Na Tabela 5 são apresentadas as classes de resistência ao apodrecimento em função da perda de massa, segundo a norma ASTM D 2017 (2005).

Tabela 5 - Classes de resistência ao apodrecimento em função da perda de massa, segundo a norma ASTM D 2017(2005)

Classe de Resistência	Perda de Massa (%)	Massa Residual (%)
Altamente Resistente (AR)	0 – 10	90 – 100
Resistente (R)	11 – 24	76 – 89
Moderadamente Resistente (MR)	25 – 44	56 – 75
Não-Resistente (NR)	> 45	> 55

Observa-se na Tabela 5 que apesar dos tratamentos hidrotérmicos da madeira promoverem perda de massa entre 19,04 e 21,23% quando submetidas ao ensaio de resistência a biodegradação, segundo a norma, estes são classificados ainda como Resistentes (R).

Cabe salientar que apesar de classificadas como resistentes, as amostras de madeiras tratadas reduziram sua resistência à biodegradação não só pela remoção dos extrativos com características de proteção, mas também pela eliminação das tiloses presentes nos elementos de vasos, que se apresentavam como barreiras físicas, dificultando a desenvolvimento do fungo.

3.5. Propriedades Físicas e Mecânicas

A análise de variância indicou que a resistência mecânica das madeiras termicamente tratadas não foi afetada pelos tratamentos hidrotérmicos. Os valores médios de resistência à compressão paralela às fibras, MOE e MOR

entre os tratamentos hidrotérmicos foram 54,00 MPa, 6830,00 MPa e 76,00 MPa, respectivamente, e para a testemunha os valores encontrados foram 53,00 MPa, 6988,00 MPa e 89,00 MPa, respectivamente.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores médios das propriedades físicas da madeira de *Eucalyptus grandis*, em função dos tratamentos. A análise de variância indicou que apenas, a umidade de equilíbrio higroscópico e a retração tangencial foram influenciadas pelo tratamento térmico.

Tabela 6 – Valores médios das propriedades físicas das madeiras de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos

Tratamentos	Densidade (g/cm ³)	UEH (%)	Retração L (%)	Retração R (%)	Retração T (%)	Permeabilidade (cm ³ /cm.atm.s)
1	0.55 a ^{n.s.}	13.43 a*	0.34 a ^{n.s.}	6.95 a ^{n.s.}	8.03 a ^{n.s.}	9.56 a ^{n.s.}
2	0.54 a ^{n.s.}	13.38 a*	0.32 a ^{n.s.}	7.02 a ^{n.s.}	8.90 a ^{n.s.}	11.59 a ^{n.s.}
3	0.55 a ^{n.s.}	12.99 b*	0.33 a ^{n.s.}	8.54 a ^{n.s.}	9.81 a ^{n.s.}	11.67 a ^{n.s.}
4 - Testemunha	0.52	14.05	0.395	7.26	7.90	7.38

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas entre linhas não diferem entre si pelo teste Tukey. "n.s" indicam diferenças não significativas entre as médias e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade).

Os tratamentos hidrotérmicos não alteraram a densidade das madeiras e também não houve diferença significativa dos tratamentos quando comparados à testemunha (0,52 g/cm³), pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade. De acordo com os resultados obtidos pela composição química estrutural, os tratamentos não degradaram os constituintes estruturais da madeira como, celulose, hemiceluloses e lignina, portanto não houve perda de massa significativa que pudesse colaborar para a redução da densidade, bem como alterar a relação massa/volume.

Na Tabela 6, observa-se que quanto maior o tempo de tratamento, menor foi a umidade de equilíbrio higroscópico das madeiras. Observa-se também que todos os tratamentos diferiram da testemunha pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade. Segundo Homan, *et al* (2000), o tratamento térmico age sobre as regiões dos polímeros da madeira, provocando alterações, seja por

fenômenos como recombinação, substituição, quebra de cadeias, ou eliminação dos grupos OH, resultando em restrição da capacidade da madeira de trocar água com o meio circundante.

Observa-se que a retratibilidade da madeira não foi alterada com os tratamentos, e os mesmos, também não diferiram da testemunha pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade.

A movimentação dos planos da madeira é diferente, devido aos diferentes ângulos de inclinação das microfibrilas, fazendo com que as ligações químicas sejam mais ou menos resistentes. Deste modo, o plano longitudinal apresenta menor retração, seguido do radial e por fim o tangencial. Observa-se neste estudo que a retração da madeira não foi alterada com os tratamentos hidrotérmicos. Apesar de apresentar menor higroscopicidade das madeiras termotratadas, a retratibilidade não foi alterada, pois os tratamentos não promoveram degradação significativa das hemiceluloses, e as modificações estruturais causadas não foram suficientes para reduzir a retração volumétrica.

Não houve efeito significativo do tempo de tratamento na permeabilidade da madeira. Também não diferiram da testemunha pelo teste Dunnett, provavelmente devido a alta variação dos dados ($cv = 57,23\%$). O valor médio de permeabilidade da madeira foi de $10,05 \text{ cm}^3/\text{cm} \cdot \text{atm} \cdot \text{s}$ entre os tratamentos. Apesar de não observar efeito significativo, observou-se uma tendência de aumento da permeabilidade em aproximadamente 58% com o aumento do tempo de tratamento, que pode ser explicado pela remoção dos extrativos, e desobstrução dos elementos de vasos, eliminando as tiloses presentes na madeira.

Madeiras que apresentam maior permeabilidade facilitam o seu processamento, como por exemplo, a secagem e a trabalhabilidade de produtos para acabamentos e colagem.

De modo geral, observou-se que a temperatura e os tempos do tratamento hidrotérmico utilizados neste experimento não degradaram significativamente os principais constituintes da madeira, como celulose, hemiceluloses e lignina, portanto não houve perda de massa e conseqüentemente a resistência mecânica não foi reduzida.

Cabe salientar, que os tratamentos térmicos, principalmente os que são realizados em condições secas (em estufas, sem presença de água líquida ou

vapor), são capazes de reduzir as propriedades mecânicas e consequentemente, segundo Borrega e Kärenlampi (2008), juntamente com a perda de massa, limitar o uso estrutural das peças de madeira, principalmente para construção civil. Observou-se neste estudo que os tratamentos realizados, na condição úmida, não ocasionaram perda de resistência, porém reduziram a umidade de equilíbrio higroscópico em aproximadamente 7,5% e aumentaram a permeabilidade da madeira.

4. CONCLUSÕES

Analisando as propriedades físicas, químicas e mecânicas, em relação ao tratamento hidrotérmico em madeiras de *Eucalyptus grandis*, pode-se concluir que:

- ✓ Os tratamentos hidrotérmicos com maior tempo de exposição promoveram maior escurecimento das madeiras, podendo agregar valor ao material, dependendo da sua utilização final.
- ✓ Os tratamentos removeram os extrativos da camada superficial da madeira, no entanto, provocaram redução da resistência à biodegradação;
- ✓ O tratamento hidrotérmico reduziu a higroscopicidade em até 7,5%, porém não alterou retratibilidade das madeiras de *Eucalyptus grandis*;
- ✓ Os tratamentos não alteraram a densidade e consequentemente não reduziram a resistência mecânica das madeiras;
- ✓ O aumento do tempo do tratamento hidrotérmico proporcionou um aumento de até 58% da permeabilidade da madeira;
- ✓ O tratamento hidrotérmico a 140°C por 25 minutos apresentou-se como a melhor alternativa para reduzir a higroscopicidade e aumentar a permeabilidade das madeiras de *Eucalyptus grandis* sem perda de resistência mecânica.

5. AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Laboratório de Fungos da Área de Biodegradação e Preservação da Madeira, do Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro, em Brasília, DF, e ao Núcleo de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal de Viçosa (NMM/ UFV).

6. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 11941**: Madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, p. 6, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7190 - Projeto de estruturas de madeira; p 107, 1997.

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D-2017: standard method for accelerated laboratory test of natural decay resistance for woods. **Philadelphia**, 2005. 5 p. (Annual Book of ASTM Standards, 410).

BEKHTA, P., and NIEMZ, P. "Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood", *Holzforschung* v.57, n.5, p 539-546, 2003.

BORREGA, M.; KÄRENLAMPI, P. Hygroscopicity of heat-treated Norway spruce (*Picea abies*) wood. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 68, n. 2, p. 233-235, 2010.

FALCO, C., SEVILLA, M., WHITE, R.J., ROTHE, R., TITIRICI, M.M. Renewable nitrogen-doped hydrothermal carbons derived from microalgae *ChemSusChem*, 5, pp. 1834–1840, 2012.

GOLDSCHMID O. Ultraviolet spectra. In: Sarkanen, K. V. e Ludwig, C. H. (Eds.). *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. 1 ed. **New York: John Wiley Interprice**, p. 241-266, 1971.

GOMIDE JL, DEMUNER BJ. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, v. 47, n. 8, 1986.

HOMAN, W., TJEERDSMA, B., BECKERS, E., JORISSEN, A. Structural and other properties of modified wood. In: WORLD CONFERENCE ON TIMBER ENGINEERING, 5; Switzerland, 2000.

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.

KORKUT, S. Performance of three thermally treated tropical wood species commonly used in Turkey, *Industrial Crops and Products*, v. 36, n. 1, p. 355-362, 2012.

LI, H., Saeed, A., Jahan, M. S., Ni, Y., and Heiningen, A. “ Hemicellulose removal from hardwood chips in the pre-hydrolysis step of the kraft-based dissolving pulp production process,” **Journal of wood chemistry and technology**, v. 30, n. 1, p. 46-60, 2010.

HILLIS, W. E. Wood Extractives. 1962.

MCDONALD, A., FERNANDEZ, M., and KREBER, B.”Chemical and UV-VIS spectroscopic study on kiln Brown stain formation radiata pine”. The 9 th International Symposium of wood and pulping chemistry, Montreal, Canada. p. 1-5, 1997.

MILITZ, R. Heat treatment technologies in Europe: Scientific background and technological state-of-art. In: CONFERENCE ON ENHANCING THE DURABILITY OF LUMBER AND 28 ENGINEERED WOOD PRODUCTS. Proceedings... Kissimmee, Orlando: Forest Products Society, Madison, US, 2002.

MOHEBBY, B.; TALAEI, A. Smoke analysis of acetylated beech layers. In: European conference on wood modification, 2., Germany , 2005.

OLIVEIRA, J. T. S.; DELLA LUCIA, R. M.; LIMA, L. A. P. Ensaio de apodrecimento acelerado de madeira na forma de serragem. Viçosa, MG: **Sociedade de Investigações Florestais**, 1994. 6p. (Boletim Técnico, 5)

PARSHETTI, G.K.,LIU, Z.,JAIN, A., SRINIVASAN, M., BALASUBRAMANIAN, R. Hydrothermal carbonization of sewage sludge for energy production with coal Fuel, 111, p. 201–210, 2013.

RODRIGUES, T. O. Efeitos da torrefação no condicionamento de biomassa para fins energéticos. 71f. (Dissertação), Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

SUNDQVIST, B. "Colour changes and acid formation in wood during heating", Ph.D. Thesis, Lulea University of Technology, Lulea, Sweden, 154 p, 2004.

TAPPI. Preparation of wood for chemical analysis. T-264 om-88. TAPPI test methods. Atlanta: TAPPI Press. 1996.

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.

TEIXEIRA, R. U. Efeito da produtividade florestal e permeabilidade da madeira de eucalipto na velocidade de secagem, (Dissertação), Universidade Federal de Viçosa, 2015.

ZANUNCIO, A. J. V., MOTTA, J. P., SILVEIRA, T. A. S., and TRUGILIO, P. F. "Physical and colorimetric changes in Eucalyptus grandis Wood after heat treatment", **BioResources**, v. 9, n. 1, p. 293-303, 2014.

CAPÍTULO 2

INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis*

Resumo

Diante de algumas características desfavoráveis que a madeira apresenta para determinados usos, pode ser utilizado os tratamentos térmicos, como por exemplo, o tratamento hidrotérmico e o congelamento, para melhorar algumas de suas propriedades. Neste sentido, o objetivo do trabalho foi analisar o efeito da temperatura e do tempo de tratamento sobre as propriedades físicas, químicas e mecânicas de madeira de *Eucalyptus grandis*. Foram utilizadas três árvores de *Eucalyptus grandis*, selecionando-se apenas a madeira do cerne para obtenção dos corpos de prova de dimensões 30 x 8 x 3 cm (comprimento, largura e espessura). Os tratamentos foram realizados nas temperaturas de -20, 60 e 100°C e três tempos de exposição de 5, 10 e 15 horas. O tratamento na temperatura de -20°C foi realizado um freezer doméstico, e os tratamentos à 60 e 100°C em um Reator Parr, onde as madeiras ficaram submersas em água. Observou-se que quanto maior a temperatura e tempo do tratamento térmico, maior foi o escurecimento da madeira. Também foi observada a remoção dos extrativos da parte superficial e do interior das madeiras tratadas a 60 e 100°C, porém não se verificou degradação significativa das hemiceluloses, e conseqüentemente não houve perda de massa e perda da resistência mecânica das madeiras em relação à testemunha. A permeabilidade das madeiras tratadas termicamente aumentou em relação à testemunha. Independente do tempo de exposição, as madeiras tratadas termicamente a 100°C mostraram-se mais eficientes, pois reduziram a higroscopicidade, aumentaram a permeabilidade, além de não terem alterado a resistência mecânica das mesmas.

Palavras-chave: congelamento, hidrotérmico, pré-hidrolise

CHAPTER 2

INFLUENCE OF TIME AND HEAT TREATMENT TEMPERATURE ON PROPERTIES OF *Eucalyptus grandis* WOOD

Abstract

In view of some unfavorable characteristics that the timber has for some uses, heat treatment can be used, for example the hydrothermal method and freezing, to improve some properties. In this sense, the objective of this study was to analyze the effect of temperature and heat treatment time on the physical, chemical and mechanical properties of *Eucalyptus grandis* wood. Three trees of *Eucalyptus grandis* were used, selecting only the heartwood to obtain the test bodies dimensions of 30 x 8 x 3 cm (length, width and thickness). The treatments were carried out at three temperatures of -20, 60 and 100 ° C and three exposure times of 5, 10 and 15 hours. The treatment temperature of -20 ° C was conducted in a domestic freezer, and the treatments at 60 to 100 ° C in a Parr reactor, where the timber was submerged in water. It was observed that the higher the temperature and time of exposure to heat treatment, the higher was the darkening of wood. It was observed extractive removal of the surface portion and the interior of the wood treated at 60 to 100 ° C, but there was no significant degradation of hemicellulose, and therefore there was no loss of mass and mechanical strength of the timber compared to control. The permeability of heat-treated wood has increased compared to the control. Regardless of the exposure time, the timbers heat treated at 100 ° C showed more efficiency, since it reduced the hygroscopicity, increased permeability, and did not changed the mechanical strength of the wood.

Keywords: freezing, hydrothermal, pre-hydrolysis

1. INTRODUÇÃO

Diante de algumas características desfavoráveis que a madeira apresenta para determinados usos, ainda na década de 60 surgiram os primeiros estudos utilizando o tratamento térmico de aquecimento e congelamento visando avaliar seus efeitos durante a secagem da madeira e os resultados se mostraram benéficos, tanto no aumento na taxa de secagem quanto para redução de alguns defeitos (OLIVEIRA *et al.*, 2003).

De acordo com Chafe (1992) o aquecimento da madeira em água produz mudanças nas suas propriedades físicas e químicas, e a extensão dessas mudanças depende da temperatura e da duração do tratamento.

Segundo Zanuncio *et al.* (2014), estes tratamentos hidrotérmicos são empregados para degradar as hemiceluloses e aumentar a estabilidade dimensional da madeira sólida e painéis. As hemiceluloses afetam desfavoravelmente a estabilidade dimensional da madeira por permitir a adsorção de umidade do ambiente, podendo causar problemas na utilização do produto final.

Segundo Hatcher e Clifford (1997), durante o tratamento hidrotérmico, a água atua como um solvente e também como um catalisador que facilita a hidrólise e a clivagem de materiais lignocelulósicos. A água possui constante de ionização alta em elevadas temperaturas sendo responsável pela hidrólise de compostos orgânicos que podem ainda, serem catalisadas por ácidos ou bases. Cabe salientar que uma diminuição do pH durante o tratamento hidrotérmico da madeira é tipicamente observada, devido à formação de uma variedade de ácidos orgânicos tais como acético, levulínico, fórmico, e ácido láctico, e a presença destes ácidos orgânicos potencializa a hidrólise e a decomposição de fragmentos em tamanho reduzido (TITIRICI *et al.*, 2012; LIBRA *et al.*, 2011; BOBLETER, 1994; TITIRICI *et al.*, 2007).

Logo, dependendo das condições operacionais utilizadas nos experimentos, polissacarídeos, principalmente as hemiceluloses, são despolimerizadas para oligômeros ou monômeros, e os açúcares, como as pentoses e hexoses, podem ser desidratadas em furfural e hidrometilfurfural, respectivamente. Outras frações diferentes das hemiceluloses podem reagir na

presença de água, como celulose e lignina, que podem ser parcialmente despolimerizadas por hidrólise dependendo da temperatura utilizada (GARROTE et al, 1999).

Outro tipo de tratamento existente é o pré-congelamento da madeira, utilizado, principalmente na área de conservação e restauração de obras de arte. Além desses usos, o mesmo vem sendo testado em algumas etapas do processo industrial, como a secagem de peças de madeira em pequenas dimensões (GIOVANELLA e MUNIZ, 2010). Segundo Illic (1999), o pré-congelamento da madeira, pode reduzir colapsos durante a secagem da madeira e também sua retratibilidade. Hamilton [s/d] comenta que um dos principais problemas apresentados pelo método de congelamento de madeira é a possibilidade de a superfície desse material apresentar manchas, desenvolver fissuras e possíveis danos causados nas paredes das células, podendo prejudicar a sua resistência mecânica.

Deste modo, o objetivo do trabalho foi analisar o efeito das temperaturas e dos tempos de tratamento térmico sobre as propriedades físicas, químicas e mecânicas de madeira de *Eucalyptus grandis*.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Metodologia

Para realização do estudo foram utilizadas três árvores de *Eucalyptus grandis*, de aproximadamente 15 anos de idade e diâmetro médio no DAP em torno de 30 cm, originadas de um povoamento localizado no Departamento de Zootecnia, da Universidade Federal de Viçosa.

Das árvores selecionadas, utilizou-se a primeira tora da base de cada árvore, com cinco metros de comprimento. De cada tora foram retirados pranchões com três centímetros de espessura, abrangendo apenas o cerne, eliminando a medula e o alburno. Dos pranchões foram retirados corpos de prova nas dimensões de 30 x 8 x 3 cm (comprimento, largura, espessura).

As madeiras foram submetidas a duas condições de tratamento, o congelamento, e tratamento úmido ou tratamento hidrotérmico. Para

congelamento as madeiras foram acondicionadas a temperatura de -20 °C em um freezer doméstico, por 5, 10 e 15 horas. No tratamento hidrotérmico, as madeiras ficaram submersas em água em um digestor (Reator Parr modelo 4555) equipado com um permutador de calor (Parr 4848M), que possui três resistências que envolvem o recipiente, aquecendo-o e irradiando calor de fora para dentro. O reator possui também uma hélice que promove a movimentação da água durante todo o processo, para que torne o tratamento mais homogêneo. Neste reator, as madeiras foram submetidas às temperaturas de 60 e 100°C, também por 5, 10 e 15 horas.

Em cada tratamento foram utilizados 6 corpos de prova, com teor de umidade inicial em torno de 74%. Transcorrido o tempo dos tratamentos, os corpos de prova foram retirados do freezer, e a água resultante do processo hidrotérmico foi drenada para retirada do material. Posteriormente os corpos de prova foram mantidos em temperatura ambiente por 7 dias. Transcorrido esse período, foram acondicionados em uma câmara climática à temperatura de 23±0,5°C e 65±1% de umidade relativa, até massa constante, para posterior caracterização. O delineamento experimental está representado na Tabela 1.

Tabela 1 – Delineamento experimental

Tratamentos	Condições	
	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	-20	5
2	-20	10
3	-20	15
4	60	5
5	60	10
6	60	15
7	100	5
8	100	10
9	100	15
10 – Testemunha	23	-

2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de diâmetro e frequência dos elementos de vasos e fibras não foram realizadas, pois o pré-preparo da madeira para realização dos cortes histológicos mascararam os resultados dos tratamentos hidrotérmicos, logo obteve-se apenas imagens do plano transversal, por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) de amostras de madeira. Apenas os tratamentos de maior tempo de exposição (15h) e a testemunha foram selecionados para ilustrar o efeito das temperaturas de tratamento. Para a microscopia eletrônica de varredura foram realizados cortes nos planos transversal dos corpos de prova. Foram utilizadas 30 amostras de 2,5 x 2,5 x 1,0 cm (comprimento, largura e espessura) de cada tratamento. As amostras foram fixadas em suportes de alumínio, *stubs*, com cola de carbono. Em seguida, foram metalizadas com ouro, durante 2 minutos, em um metalizador *Electron Microscopy Sciences* Modelo 550X, a vácuo com argônio. Para a visualização, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca LEO *Elektonen Mikroskopie*, modelo 1430 VP, a vácuo com nitrogênio.

2.3. Propriedade Colorimétricas

Para a análise colorimétrica utilizou-se o CIE-L* a*b* (Commission Internacional de L' Eclairage), que é um eficiente sistema de determinação de cor da madeira com colorímetros ou espectrofotômetros. Foram realizadas três leituras, repetições, ao longo da superfície de cada peça de madeira usando-se um colorímetro Konica Minolta modelo CR – 10.

2.4. Composição Química Estrutural

Determinou-se a composição química estrutural da madeira tanto da superfície da peça quanto do seu interior. A madeira para compor a amostra da superfície externa foi retirada com o auxílio de uma plaina, retirando-se amostras até aproximadamente 1 cm de profundidade de toda a superfície. O restante da madeira foi utilizada, na sua totalidade, para compor a amostra da

camada interna. Obtidas as amostras de cada tratamento, estas foram moídas, peneiradas e classificadas, recolhendo-se a fração que passou pela peneira de malha de 40 mesh e ficou retida na peneira com malha de 60 mesh (ASTM, 1982). A determinação do teor absolutamente seco da madeira foi realizada conforme a norma TAPPI 264 om-88 (TAPPI, 1996). Os teores de extrativos da madeira foram determinados em duplicatas, de acordo com a norma TAPPI 204 om-88 (TAPPI, 2001), 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, e o teor de holoceluloses foi obtido pelo somatório dos teores de extrativos e lignina total, subtraído de 100.

2.5. Propriedades Físicas e Mecânicas

A densidade básica da madeira e a umidade de equilíbrio foram determinadas, de acordo com a norma ABNT NBR 11941 (ABNT, 2003) e ABNT NBR 7190 (ABNT, 1997), respectivamente.

Para a análise de permeabilidade da madeira, as amostras retangulares foram torneadas até que atingirem 2 cm de diâmetro e seccionadas com 5 cm de comprimento. Após o torneamento e o seccionamento, os corpos de provas foram impermeabilizados, no sentido radial, com parafina a fim de evitar a passagem de ar e comprometer as medições. As extremidades dos corpos de provas foram isoladas com fita adesiva para não entrarem em contato com a parafina, mantendo-se livre a área do fluxo (ar atmosférico). O equipamento para o ensaio da permeabilidade ao ar atmosférico foi dotado de quatro fluxômetros conectados em série nas seguintes escalas e sequência: 0,04 a 0,5 LPM (Litros por minuto); 0,2 a 2,5 LPM; 0,4 a 5,0 LPM e 2,0 a 25,0 LPM, conectados por mangueiras de pvc a uma bomba de vácuo marca Primatec,

modelo 131 2 VC em uma das extremidades e, na outra, são encaixadas as amostras. A pressão de vácuo utilizada na bomba foi de -3 pol.Hg. É importante ressaltar que quando se fez a leitura em um fluxômetro, os demais permanecem fechados. Esses fluxômetros têm a finalidade de medir o fluxo de ar por meio dos corpos-de-prova. Após o acionamento da bomba, foram necessários 10 segundos para estabilização do fluxo e coleta dos dados de vazão de fluxo pela amostra e da pressão de saída indicada pela bomba (TEIXEIRA, 2015).

Para a determinação da permeabilidade gasosa da madeira, foi utilizada a equação abaixo, seguindo a lei de Darcy, sendo que:

$$K_g = \frac{Q \cdot L \cdot P_i}{A \cdot \Delta P \cdot P_m}$$

onde,

K_g : permeabilidade ao gás ($\text{cm}^3/\text{cm} \cdot \text{atm} \cdot \text{s}$);

Q : volume do fluxo de gás que percorre a espécie (cm^3/s);

L : comprimento da amostra (cm);

P_i : pressão de entrada, a do ambiente (atm);

A : área da seção transversal (cm^2);

ΔP : diferença de pressão (atm);

P_m : média da pressão no corpo-de-prova (atm).

Para os ensaios de compressão paralela às fibras, flexão estática e retratibilidade (tangencial, radial, e longitudinal) utilizaram-se os procedimentos estabelecidos pela norma do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (1956). Optou-se por esta norma devido às limitações da espessura da madeira que impossibilitou o preparo de corpos de prova nas dimensões especificadas na norma NBR 7190 (1997).

2.6. Análise Estatística

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial, constituído de três temperaturas (-20, 60 e 100°C), três tempos de exposição (5, 10 e 15 h), com seis repetições, totalizando nove tratamentos e a testemunha, em sessenta unidades amostrais.

Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), e quando observado efeito significativo dos tratamentos, as médias foram comparadas entre si pelo teste de Tukey a 95% de probabilidade, e cada tratamento comparado com a testemunha pelo teste Dunnet a 95% de probabilidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 3 estão apresentadas as imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura, do plano transversal das madeiras de *Eucalyptus grandis*, da testemunha (A), tratamento térmico 3 (B), tratamento 6 (C) e tratamento 9 (D).

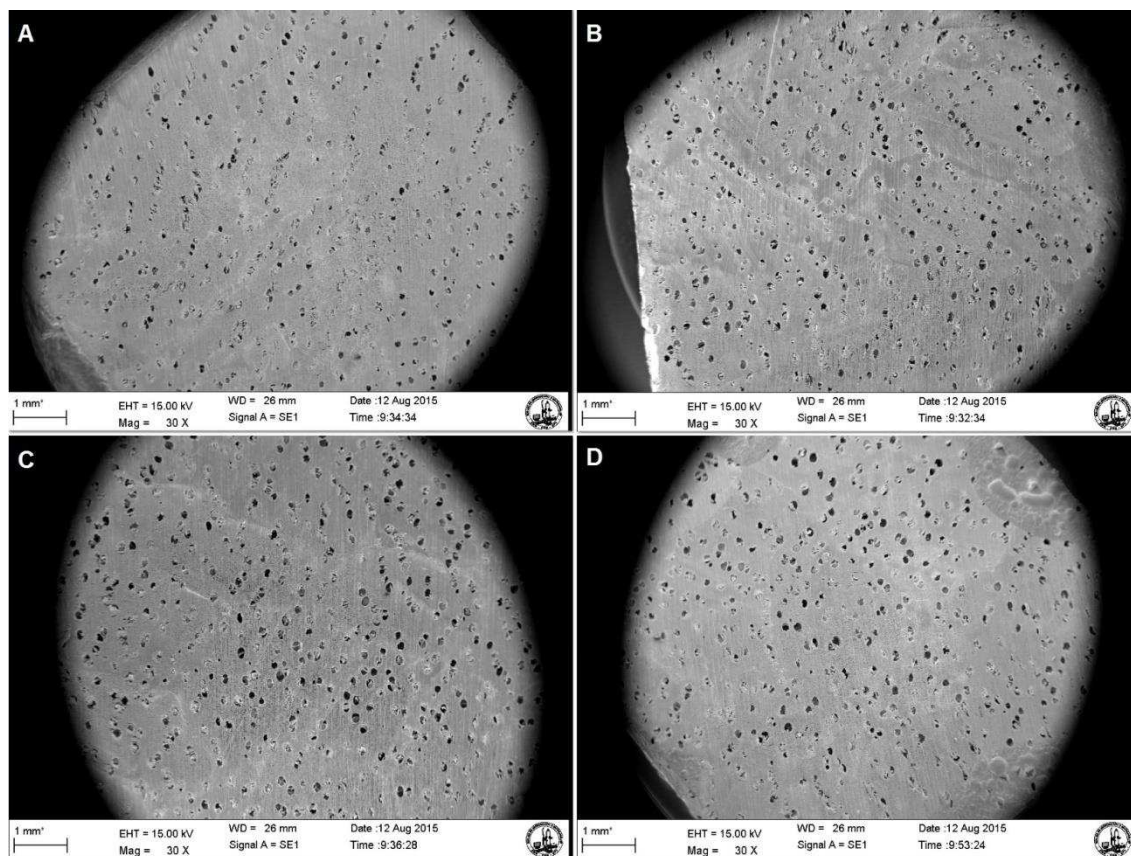


Figura 3 – Superfície da madeira da testemunha (A), tratamento 3 (B), tratamento 6 (C), e tratamento 9 (D).

De acordo com a Figura 3 (A, B, C e D), observa-se para as madeiras tratadas no maior tempo de exposição (15h), que os tratamentos hidrotérmicos (C e D) promoveram desobstruções parciais dos elementos de vasos, provavelmente pela solubilização das tiloses em água quente, independente da temperatura utilizada. A desobstrução dos poros da madeira é importante, pois aumenta a sua permeabilidade, podendo assim influenciar positivamente também no processo de secagem, diminuindo os defeitos e aumentando a taxa de secagem, tornando-o mais econômico.

Para as madeiras tratadas na condição de congelamento não se observou desobstrução dos vasos. Segundo Taiz e Zeiger (2006), quando a madeira é submetida à temperaturas negativas, tem se observado uma propensão da mesma a colapsos internos em decorrência da expansão da água devido ao seu congelamento, e conseqüentemente podendo ocasionar um aumento de sua permeabilidade.

3.2. Propriedades Colorimétricas

Nas Tabelas 2, 3 e 4 estão apresentados os parâmetros médios colorimétricos das amostras de madeira de *Eucalyptus grandis* em condição natural e após a realização dos tratamentos térmicos.

A análise de variância indicou que todos os parâmetros colorimétricos foram influenciados pelos tratamentos, e apenas o parâmetro L (Luminosidade) houve interação significativa entre tempo e temperatura. Para os demais (a e b) houve apenas efeito isolado da temperatura utilizada para a realização dos tratamentos térmicos.

Tabela 2 – Valores médios do parâmetro L (Luminosidade) da madeira de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos

Temperatura (°C)	Tempo (horas)			Média
	5	10	15	
-20	67.64 Aa ^{n.s}	68.08 Aa ^{n.s}	69.41 Aa ^{n.s}	68.38
60	69.70 Aa ^{n.s}	67.67 Aa ^{n.s}	69.34 Aa ^{n.s}	68.90
100	59.52 Ba [*]	53.87 Bb [*]	52.47 Bb [*]	55.29
Média	65.62	63.20	63.74	
Testemunha	67.80			

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas entre colunas (tempos) e maiúsculas entre linhas (temperaturas), não diferem entre si pelo teste Tukey. "n.s" indicam diferenças não significativas e "*" indicam diferenças significativas entre as médias e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade).

Independente do tempo de tratamento observa-se que quanto maior a temperatura, menor se tornou o valor de L, o que representa uma menor luminosidade da madeira e conseqüentemente maior escurecimento da mesma. Nota-se que apenas as madeiras tratadas a temperatura de 100°C tiveram efeito significativo do tempo de residência, sendo o valor de L significativamente maior no tempo de 5 horas. Os valores médios de L observados nas madeiras tratadas a 100°C, independente do tempo de exposição, foram significativamente menores que os observados para a testemunha, devido ao maior escurecimento das madeiras, e

consequentemente menores valores de L. Os demais tratamentos não diferiram significativamente da testemunha.

Tabela 3 – Valores médios de “a” (coordenada cromática) da madeira de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos

Temperatura (°C)	Tempo (horas)			Média
	5	10	15	
-20	19.98 ^{n.s}	19.22 ^{n.s}	18.29 ^{n.s}	19.16 A
60	14.77 [*]	13.83 [*]	14.66 [*]	14.42 B
100	16.29 ^{n.s}	19.36 ^{n.s}	18.99 ^{n.s}	18.21 A
Média	17.01	17.47	17.31	
Testemunha	20.06			

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas entre colunas (tempos) e maiúsculas entre linhas (temperaturas), não diferem entre si pelo teste Tukey. “n.s” indicam diferenças não significativas entre as médias e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade).

Tabela 4 – Valores médios de “b” (coordenada cromática) da madeira de *Eucalyptus grandis*, em função dos tratamentos

Temperatura (°C)	Tempo (horas)			Média
	5	10	15	
-20	21.73 ^{n.s}	22.79 ^{n.s}	21.43 ^{n.s}	21.99 A
60	18.99 ^{n.s}	18.86 ^{n.s}	17.81 [*]	18.55 B
100	17.83 [*]	19.01 ^{n.s}	19.17 ^{n.s}	18.67 B
Média	19.52	20.22	19.47	
Testemunha	21.57			

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas entre colunas (tempos) e maiúsculas entre linhas (temperaturas), não diferem entre si pelo teste Tukey. “n.s” indicam diferenças não significativas entre as médias e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade).

A coordenada cromática “a” representa a matriz vermelha, quanto maior o seu valor mais próximo da cor vermelha, e quanto menor, mais próximo da cor verde. De acordo com a Tabela 3 apenas os tratamentos realizados a temperatura de 60°C diferiram dos demais, apresentando menor valor médio da coordenada cromática (a). Esses também diferiram da testemunha, pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade.

Na Tabela 4 observa-se que quanto maior a temperatura utilizada para a realização do tratamento térmico menor o valor de “b”, ressaltando que essa coordenada representa a matriz amarela, logo quanto maior o seu valor mais próximo da cor amarela, e quanto menor, mais próximo da cor azul. Verifica-se que apenas os tratamentos realizados à 60°C por 15 horas e à 100°C por 5 horas foram significativos quando comparados à testemunha pelo teste Dunnet a 95% de probabilidade, apresentando valores menores desta coordenada.

De modo geral, observou-se que os tratamentos com maiores tempos e maiores temperaturas foram os mais expressivos quanto ao escurecimento das madeiras, pois o tom real da cor é dado pela combinação dos três parâmetros.

Na Figura 4 são apresentadas as cores das peças de madeiras de *Eucalyptus grandis* em condição natural e após os tratamentos térmicos, em que os valores de L, a e b foram transformados em RGB (abreviatura do sistema de cores aditivas formado por Vermelho (Red), Verde (Green) e Azul (Blue)). Os tratamentos realizados a 100°C por 10 e 15 horas promoveram maior escurecimento da madeira.

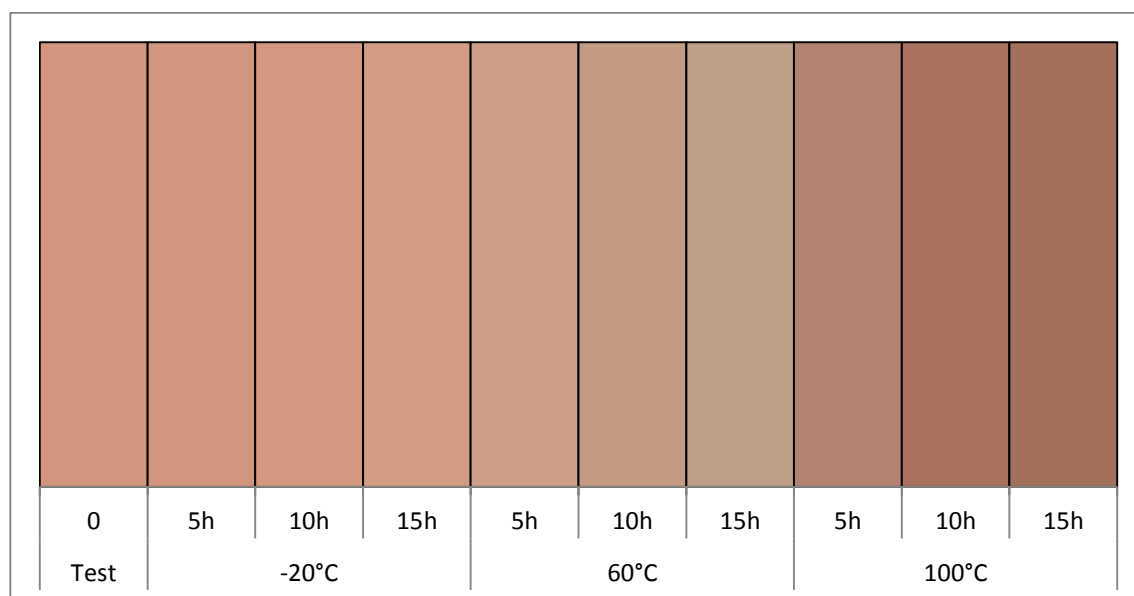


Figura 4 - Representação das cores das madeiras de *Eucalyptus grandis* submetidas ao tratamento térmico e também da madeira *in natura* (testemunha).

Segundo Sundqvist and Morén (2002), os materiais cromóforos dos extrativos, como os ácidos tânicos, resinas, pigmentos e outros, que são solúveis em água, são umas das causas do escurecimento das madeiras que

passam pelo processo de tratamento hidrotérmico, devido à oxidação desses compostos.

Os tratamentos realizados a temperatura de -20°C, congelamento, não alteraram a cor da madeira, pois o método para realização do experimento não envolveu remoção de extrativos, ocorreu apenas o congelamento da água livre presente no lume das células. O congelamento não permite a movimentação de água dentro do lume das células, dificultando a oxidação de extrativos (LIU *et al.*, 2015).

A mudança de cor das madeiras é frequentemente considerada um efeito positivo, aumentando potencial de outras espécies que podem substituir as madeiras nobres. A cor é geralmente importante para espécies madeireiras que são utilizadas para mobília e decoração (KORKUT, 2012).

3.3. Composição Química Estrutural – Superfície das madeiras

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios do teor de extrativos da camada superficial das madeiras de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos. A análise de variância indicou que o teor de extrativos foi influenciado pelos tratamentos térmicos, e que houve interação entre os tempos e a as temperaturas de tratamento.

Tabela 5 – Valores médios de extrativos totais (%) da superfície da madeira de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos

Temperatura (°C)	Tempo (horas)			Média
	5	10	15	
-20	6.34 Aa ^{n.s}	6.23 Aa ^{ns}	6.77 Aa ^{ns}	6.44
60	4.33 Ba [*]	4.35 Ba [*]	4.27 Ba [*]	4.31
100	3.57 Cab [*]	3.24 Cb [*]	3.67 Ca [*]	3.50
Média	4.75	4.60	4.90	
Testemunha	6.65			

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas entre colunas (tempos) e maiúsculas entre linhas (temperaturas), não diferem entre si pelo teste Tukey. "n.s" indicam diferenças não significativas e "*" indicam diferenças significativas entre as médias e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade).

Observa-se que quanto maior a temperatura de tratamento térmico maior foi a remoção de extrativos totais da madeira. Esse resultado já era esperado, pois segundo Hillis, (1962), a maioria dos extrativos presentes na madeira são facilmente solúveis em solventes orgânicos neutros ou água, e com maiores temperaturas, maior é a capacidade de remoção. Verifica-se, também, que o tempo de exposição, para uma mesma temperatura, não influenciou muito a quantidade de extrativos removidos. Verifica-se que apenas os tratamentos à -20°C não diferiram da testemunha pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade, quanto ao teor de extrativos totais.

De acordo com a Tabela 5, houve diferença significativa entre os tempos de exposição da madeira apenas para a temperatura de 100°C, mas estes não apresentaram tendência a aumentar ou a reduzir, como observado com o efeito da temperatura. Apesar da significância, os dados não apresentaram variações discrepantes (cv=2,97%).

A análise de variância indicou que o teor de lignina total da camada externa da madeira de *Eucalyptus grandis* não foi influenciado pelos tratamentos, e o valor médio encontrado entre os tratamentos térmicos e a testemunha foi de 31,57% e 31,72%, respectivamente.

Na Tabela 6, estão apresentados os valores médios do teor de holoceluloses da superfície das madeiras de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos. A análise de variância indicou que houve interação entre tempo e temperatura de tratamento.

Tabela 6 – Valores médios do teor de holoceluloses (%) da superfície das madeiras de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos

Temperatura (°C)	Tempo (horas)			Média
	5	10	15	
-20	62.84 Aa ^{n.s}	61.84 Aa ^{n.s}	62.89 Aa ^{n.s}	62.52
60	63.20 Aa ^{n.s}	64.35 Aa ^{n.s}	65.21 Aa [*]	64.25
100	65.56 Aa [*]	63.95 Aa ^{ns}	63.23 Aa ^{n.s}	64.24
Média	63.86	63.38	63.77	
Testemunha	61.64			

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas entre colunas (tempos) e maiúsculas entre linhas (temperaturas), não diferem entre si pelo teste Tukey. "n.s" indicam diferenças não significativas entre as médias e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade).

Observa-se que apenas os tratamentos realizados à 100°C por 5 horas e a 60°C por 15 horas apresentaram diferenças significativas do teor de holoceluloses quando comparados à testemunha pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade.

De modo geral, não houve degradações significativas dos componentes químicos da parede celular para os tratamentos realizados nas menores temperaturas. Houve apenas remoção de extrativos, e provavelmente de algumas hemiceluloses de baixo peso molecular. Como mostrado na Tabela 5, com a redução do teor de extrativos para os tratamentos de maior temperatura, o teor de holoceluloses foi alterado proporcionalmente, por ser obtido pela diferença de extrativos totais e lignina total.

3.4. Composição Química Estrutural – Interior das madeiras

Na Tabela 7 estão apresentados os valores médios do teor de extrativos da parte interna da madeira de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos. A análise de variância indicou que o teor de extrativos foi influenciado pelos tratamentos térmicos, ocorrendo apenas efeito isolado da temperatura de tratamento.

Tabela 7 – Valores médios do teor de extrativos totais (%) do interior das madeiras de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos

Temperatura (°C)	Tempo (Horas)			Média
	5	10	15	
-20	5.36 ^{n.s}	5.54 ^{n.s}	5.55 ^{n.s}	5.48 A
60	5.14 ^{n.s}	5.97 ^{n.s}	5.11 ^{n.s}	5.41 A
100	4.68 ^{n.s}	4.70 ^{n.s}	4.32 ^{n.s}	4.57 B
Média	5.06	5.40	4.99	
Testemunha	5.32			

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas entre colunas (tempos) e maiúsculas entre linhas (temperaturas), não diferem entre si pelo teste Tukey. "n.s" indicam diferenças não significativas entre as médias e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade).

Na Tabela 7 observa-se que quanto maior a temperatura de tratamento menor foi o teor de extrativos. Os tratamentos não diferiram da testemunha pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade. Os resultados apresentam um comportamento semelhante à análise superficial das madeiras, em que o teor de extrativos reduz com o aumento da temperatura. E esse comportamento é devido à característica da grande maioria dos extrativos da madeira, que são solúveis em água, e que também podem migrar para a superfície e outros locais no interior da madeira.

A análise de variância indicou que o teor de lignina total e o teor de holoceluloses não foram influenciados pelos tratamentos. Os valores médios do teor de lignina total encontrados para a testemunha e entre os tratamentos foram de 31,00 e 31,04%, respectivamente. Os valores médios encontrados do teor de holoceluloses para a testemunha e entre os tratamentos foram 63,68 e 63,81%, respectivamente.

Como já mencionado, as temperaturas de tratamento não foram significativamente suficientes para provocar degradação dos constituintes estruturais, sendo mais efetivas na remoção de extrativos, hemiceluloses de baixo peso molecular, amido, e outros, além de ocasionar alterações na estrutura das hemiceluloses. Logo a remoção de extrativos no interior da madeira tratada, induz a alterações no teor de holoceluloses, que é obtido por diferença do teor de extrativos e teor de lignina total.

3.5. Propriedades Físicas e Mecânicas

A análise de variância indicou que não houve efeito significativo do tratamento térmico sobre a densidade básica da madeira. O valor médio de densidade dos tratamentos térmicos foi 0,526 g/cm³ e da testemunha 0,525 g/cm³.

Cabe mencionar que as temperaturas de tratamento não degradaram os componentes estruturais da madeira, e conseqüentemente não houve perda de massa significativa que pudesse colaborar para a redução da densidade, bem como alterar a relação massa/volume. A densidade pode ser alterada se a massa ou o volume for alterado, mas se ambos permanecerem constantes, a

densidade se mantém. A densidade é uma propriedade importante, que relaciona a massa seca e volume, e está diretamente relacionada a várias outras propriedades importantes, como a resistência mecânica, portanto é interessante que os tratamentos térmicos não reduzam a densidade para não ocorrer também perda de resistência.

Na Tabela 10 são apresentados os valores médios de umidade de equilíbrio higroscópico das madeiras de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos. A análise de variância indicou que a umidade de equilíbrio higroscópico foi afetada pelos tratamentos, apresentando interação entre tempo e temperatura de tratamento.

Tabela 10 – Valores médios da umidade de equilíbrio higroscópico (%) da madeira de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos

Temperatura (°C)	Tempo (horas)			Média
	5	10	15	
-20	14.1 Aa ^{n.s}	14.0 Aab ^{n.s}	13.7 Ab ^{n.s}	13.9
60	13.4 Ba [*]	13.7 Aa ^{n.s}	13.5 Aa [*]	13.5
100	12.8 Cb [*]	13.7 Aa ^{n.s}	13.7 Aa ^{n.s}	13.4
Média	13.4	13.8	13.6	
Testemunha	14.1			

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas entre colunas (tempos) e maiúsculas entre linhas (temperaturas), não diferem entre si pelo teste Tukey. "n.s" indicam diferenças não significativas e "*" indicam diferenças significativas entre as médias e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade).

Verifica-se que a umidade de equilíbrio das madeiras tratadas durante 5 horas diferiram significativamente das demais, sendo observada uma redução desta variável com o aumento da temperatura.

Apenas os tratamentos à 60°C por 5h, 60°C por 15h, e 100°C por 5h apresentaram diferenças significativas quando comparados à testemunha (14,1%) pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade.

A madeira apresenta alta higroscopicidade, devido principalmente à presença das hemiceluloses, que são polímeros de cadeia ramificada, que apresentam apenas regiões amorfas, grupos hidroxilas livres, e que conseqüentemente, têm grande capacidade de adsorver umidade do meio

ambiente. Entretanto os tratamentos térmicos não provocam a degradação significativa destes polímeros, porém os resultados podem ser explicados de acordo com Homan et al. (2000) que afirmam que o tratamento térmico age sobre as regiões dos polímeros da madeira, provocando alterações, seja por fenômenos como recombinação, substituição, quebra de cadeias, ou eliminação parcial dos grupos OH presentes nas hemiceluloses, resultando em restrição da capacidade da madeira de trocar água com o meio circundante. Outra possibilidade seria a remoção dos extrativos hidrofílicos pela água através dos tratamentos hidrotérmicos, que podem contribuir para reduzir a capacidade da madeira em adsorção umidade.

A análise de variância indicou que a retração no sentido longitudinal não foi afetada pelos tratamentos, e o valor médio encontrado para os tratamentos térmicos e a testemunha foi de 0,326% e 0,346%, respectivamente.

As Tabelas 11 e 12 apresentam os valores médios de retração dos planos tangencial e radial, respectivamente, da madeira de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos. A análise de variância indicou que a retração do plano tangencial e radial foram afetadas pelos tratamentos térmicos. No plano tangencial houve interação significativa entre tempo e temperatura, e no plano radial houve apenas efeito isolado dessas variáveis.

Tabela 11 – Valores médios da retração do plano tangencial (%) da madeira de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos

Temperatura (°C)	Tempo (horas)			Média
	5	10	15	
-20	7.94 Aa ^{n.s}	7.98 Aa ^{n.s}	7.93 Ba ^{n.s}	7.95
60	7.77 Aa ^{n.s}	8.39 Aa ^{n.s}	7.86 Ba ^{n.s}	8.01
100	7.99 Ab ^{n.s}	7.73 Ab ^{n.s}	9.19 Aa [*]	8.28
Média	7.90	8.03	8.31	
Testemunha	7.90			

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas entre colunas (tempos) e maiúsculas entre linhas (temperaturas), não diferem entre si pelo teste Tukey. "n.s" indicam diferenças não significativas entre as médias e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade).

Tabela 12 – Valores médios da retração do plano radial (%) da madeira de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos

Temperatura (°C)	Tempo (horas)			Média
	5	10	15	
-20	6.68 ^{n.s}	7.10 ^{n.s}	7.39 ^{n.s}	7.06 A
60	6.30 ^{n.s}	6.42 ^{n.s}	6.33 ^{n.s}	6.35 B
100	6.87 ^{n.s}	6.99 ^{n.s}	8.08 ^{n.s}	7.29 A
Média	6.62 b	6.84 ab	7.24 a	
Testemunha	7.22			

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas entre colunas (tempos) e maiúsculas entre linhas (temperaturas), não diferem entre si pelo teste Tukey. "n.s" indicam diferenças não significativas entre as médias e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade).

Na Tabela 11 observa-se que houve diferença significativa entre as temperaturas somente quando a madeira ficou exposta ao tratamento por um período de 15 horas, e entre os tempos de exposição apenas para as tratadas a 100°C. O valor médio do tratamento a 100°C por 15 horas diferiu dos demais, sendo o único a apresentar diferença significativa quando comparado à testemunha pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade, apresentando maior retração.

Na Tabela 12 observa-se que houve diferença significativa entre as temperaturas e entre os tempos de exposição. Entre as temperaturas, os tratamentos a 60°C apresentaram menor retração no plano radial, e entre os tempos, as madeiras expostas a 5 e 10 horas apresentaram também menores retrações. Os tratamentos não diferiram da testemunha pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade. A menor retração no plano radial para os tratamentos a -20°C expostos por 5 e 10 horas quando comparada a testemunha, pode ser explicado por com Liu *et al* (2015), que afirmam que o congelamento da água presente na madeira, causa uma expansão do lume das células e pode gerar um stress nas paredes celulares, tornando-as mais rígidas, podendo reduzir as contrações da madeira.

As maiores retrações para os tratamentos de maior temperatura e maior tempo no plano tangencial e no radial podem ser explicadas pelo rearranjo estrutural dos constituintes, promovendo outros tipos de ligações, tornando-as

mais próximas, e conseqüentemente reduzindo conseqüentemente o volume da madeira. Essa alteração do volume final contribuiu para o aumento da retratibilidade. O erro de amostragem e a dificuldade de representação de madeira de cerne podem contribuir para alteração da retratibilidade da madeira. De modo geral, observa-se que a retração da madeira no plano tangencial e radial não teve grandes variações.

Kollmann e Cotê (1968) afirmaram que essa diferença entre a retratibilidade radial e a tangencial, que era explicada exclusivamente pela influência restritiva dos raios na direção radial, é também adicionalmente explicada, pelo arranjo helicoidal diferente das microfibrilas nas paredes tangenciais e radiais. Para cada plano da madeira há um comportamento diferente, e movimentações diferentes, devido aos tipos de ligação presentes em cada um. O plano longitudinal apresenta-se mais estável, seguido do radial, e por fim o tangencial. Como observado, o plano longitudinal apresenta menor porcentagem de retração quando comparado aos outros planos.

Na Tabela 14 estão apresentados os valores médios da permeabilidade das madeiras de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos. A análise de variância indicou que a permeabilidade foi afetada pelos tratamentos, apresentando efeito isolado da temperatura e do tempo.

Tabela 14 – Valores médios da permeabilidade (cm³/cm.amt.s) da madeira de *Eucalyptus grandis* em função dos tratamentos

Temperatura (°C)	Tempo (horas)			Média
	5	10	15	
-20	9.89 ^{n.s}	8.44 ^{n.s}	11.70 ^{n.s}	10.01 B
60	8.82 ^{n.s}	7.97 ^{n.s}	10.36 ^{n.s}	9.05 B
100	9.37 ^{n.s}	15.80 ^{n.s}	22.69 [*]	15.96 A
Média	9.36 b	10.74 ab	14.92 a	
Testemunha	7.78			

Médias seguidas de mesmas letras minúsculas entre colunas (tempos) e maiúsculas entre linhas (temperaturas), não diferem entre si pelo teste Tukey. "n.s" indicam diferenças não significativas e "*" indicam diferenças significativas entre as médias e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade).

Observa-se que a permeabilidade da madeira aumentou com o aumento da temperatura e do tempo de exposição. Apenas o tratamento com maior temperatura e maior tempo, a 100°C por 15 horas diferiu da testemunha pelo teste Dunnett a 95% de probabilidade.

O aumento da permeabilidade para os tratamentos a -20°C em relação à testemunha pode ser explicada de acordo com Taiz e Zeiger (2006), que afirmam que a madeira pode apresentar uma propensão a colapsos internos em decorrência da expansão da água devido ao seu congelamento.

O aumento da permeabilidade com o aumento da temperatura e do tempo de exposição está relacionado com a remoção dos extrativos, e possível desobstrução de alguns elementos de vasos presentes nas folhosas. A madeira é um material heterogêneo, que apresenta grandes variações entre árvores da mesma espécie e até mesmo dentro da mesma árvore, e isso também pode justificar a grande variação dos dados ($cv = 45,04\%$).

A análise de variância indicou que a resistência à compressão paralela às fibras não foi influenciada pelos tratamentos. O valor médio encontrado para os tratamentos térmicos foi de 53,13 MPa e de 53,00 MPa para a testemunha.

A análise de variância indicou também que a resistência à flexão estática não foi afetada pelos tratamentos térmicos. O valor médio encontrado de MOE e MOR para os tratamentos foi de 7243,00 MPa e de 82,00 MPa, respectivamente. Para a testemunha o valor médio encontrado de MOE e MOR foi de 6988,00 MPa e 89,00 MPa, respectivamente.

Os tratamentos à 60 e 100°C não degradaram os componentes básicos da madeira, como celulose, hemicelulose e lignina, e conseqüentemente não alteraram a densidade e a resistência mecânica da madeira. Os tratamentos realizados à -20°C promoveram apenas congelamento interno da água livre presente no lume das células, gerando provavelmente colapsos internos, ao quais não interferiram na resistência mecânica da madeira.

De modo geral, verifica-se que os tratamentos térmicos proporcionaram, de forma significativa, a mudança estrutural dos constituintes e remoção de parte dos extrativos, de modo que tais alterações tiveram influência sobre algumas propriedades da madeira.

4. CONCLUSÕES

Analisando a influência dos tratamentos térmicos nas propriedades físicas, químicas e mecânicas da madeira de *Eucalyptus grandis* pode-se concluir que:

- ✓ Os tratamentos de maior temperatura (100°C) e maior tempo (15h) foram os que proporcionaram maior escurecimento das madeiras;
- ✓ Os tratamentos de maior temperatura (100°C) ocasionaram maior remoção de extrativos tanto na camada externa quanto na interna;
- ✓ Os tratamentos térmicos não degradaram os constituintes estruturais da madeira, provavelmente proporcionaram apenas um rearranjo estrutural desses componentes;
- ✓ De modo geral, os tratamentos térmicos ocasionaram aumento da permeabilidade das madeiras;
- ✓ Os tratamentos à -20°C permitem a redução da retratibilidade das madeiras;
- ✓ Os tratamentos não alteraram a resistência mecânica das madeiras;
- ✓ Independente do tempo de exposição, os tratamentos a 100°C mostraram-se mais satisfatórios por permitirem a redução da higroscopicidade, e aumentarem a permeabilidade da madeira, sem alterar a densidade e a resistência mecânica das mesmas.

5. RECOMENDAÇÕES

Outras análises devem ser realizadas, como a tomografia, para visualizar possíveis efeitos dos tratamentos térmicos, como por exemplo, colapsos, fissuras e rachaduras internas, que não são visíveis a olho nu.

6. AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Laboratório de Fungos da Área de Biodegradação e Preservação da Madeira, do Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro, em Brasília, DF, e ao Núcleo de Microscopia e Microanálise da Universidade Federal de Viçosa (NMM/ UFV).

7. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 11941**: Madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, p. 6, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7190 - Projeto de estruturas de madeira; p 107, 1997.

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. D-2017: standard method for accelerated laboratory test of natural decay resistance for woods. **Philadelphia**, 5 p. 2005. (Annual Book of ASTM Standards, 410).

BOBLETER, O. Hydrothermal degradation of polymers derived from plants, **Prog. Polym, Sci.**, v.19, p.797–841, 1994.

CHAFE, S. C. Changes in shrinkage, collapse and green volume in the wood of *Eucalyptus regnans* F. Muell after heating in water. **Wood Science**, v. 12, n. 6, p. 341 - 345, 1992.

GARROTE, G.; DOMINGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. , Hydrothermal processing of lignocellulosic materials, **Holz als Roh – und Werkstoff** , p. 191-202, 1999.

GIOVANELLA, R.; MUNIZ, G. I. B. de . **FLORESTA**, Curitiba, PR, v. 40, n. 2, p. 311-318, abr./jun. 2010.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: Sarkanen, K. V. e Ludwig, C. H. (Eds.). Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. 1 ed. **New York: John Wiley Interprice**, p. 241-266, 1971.

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

HAMILTON, D. L. Secagem por congelamento. In: Conservação de achados submarinos: conservação da madeira. Apostila de Curso. s/d. 15 p.

HATCHER, P.G, CLIFFORD, D.J. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal, **Org. Geochem.**, v. 27, p. 251–274, 1997.

HOMAN, W., TJEERDSMA, B., BECKERS, E., JORISSEN, A. Structural and other properties of modified wood. In: WORLD CONFERENCE ON TIMBER ENGINEERING, 5; Switzerland, 2000.

ILLIC, J. “Shrinkage-related degrade and its association with some physical properties in *Eucalyptus regnans* F. Muell”, **Wood Science and Technology**, v. 33, n. 5, p. 425-437, 1999.

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

KOLLMANN, F. F. P.; COTÊ, W. A. Principles of wood science and technology. New York: **Springer-Verlag**, v.1, 1968.

KORKUT, S. Performance of three thermally treated tropical wood species commonly used in Turkey, *Industrial Crops and Products*, v. 36, n. 1, p. 355-362, 2012.

LIBRA, J. A., RO, K. S., KAMMANN, C., FUNKE, A., BERGE, N. D., NEUBAUER, Y., TITIRICI, M.M., FUHNER, C., BENS, O., KERN, J. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis *Biofuels*, v. 2, p. 71–106, 2011.

LI, H., Saeed, A., Jahan, M. S., Ni, Y., and Heiningen, A. “ Hemicellulose removal from hardwood chips in the pre-hidrolysis step of the kraft-based dissolving pulp production process,” **Journal of wood chemistry and technology**, v. 30, n. 1, p. 46-60, 2010.

LIU, et al. “Freezing then drying wood”. **BioResources**, v. 10, n. 4, p. 6417-6427, 2015.

OLIVEIRA, L. S.; SANTINI, E. J.; HASELEIN, C. R. Efeitos de pré-tratamentos de água quente e Congelamento na taxa de secagem da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. **Floresta e Ambiente**, v. 10, n.2, p.11 - 18, ago./dez. 2003.

SUNDQVIST, B.; MORÉN, T. “The influence of wood polymers and extractives on wood color include by hydrothermal treatment”, **Holz als Roh-und werkstoff** **60**, p.375-376, 2002.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. Fisiologia vegetal. São Paulo, **Artmed**, 3. ed., traduzida, 719 p. 2006.

TAPPI. Preparation of wood for chemical analysis. T-264 om-88. TAPPI test methods. Atlanta: TAPPI Press. 1996.

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.

TEIXEIRA, R. U. 2015. 62 f. **Efeito da produtividade florestal e permeabilidade da madeira de eucalipto na velocidade de secagem**, (Dissertação), Universidade Federal de Viçosa.

TITIRICI, M. M., THOMAS, A., YU, S. H., MULLER, J.O., ANTONIETTI, M. A direct synthesis of mesoporous carbons with bicontinuous pore morphology from crude plant material by hydrothermal carbonization **Chem. Mater.**, v. 19, p. 4205–4212, 2007.

TITIRICI, M. M., WHITE, R.J., FALCO, C., SEVILLA, M. Black perspectives for a green future: hydrothermal carbons for environment protection and energy storage, **Energy Environ. Sci.**, v. 5, p. 6796–6822, 2012.

ZANUNCIO, A. J. V., MOTTA, J. P., SILVEIRA, T. A. S., and TRUGILIO, P. F. “Physical and colorimetric changes in *Eucalyptus grandis* Wood after heat treatment”, **BioResources** , v. 9 , n. 1, p. 293-303, 2014.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados deste trabalho, conclui-se que os experimentos obtiveram resultados interessantes, visto que proporcionaram redução da umidade de equilíbrio, possível rearranjo estrutural, remoção parcial de grupos hidroxilas das hemiceluloses, e aumento da permeabilidade da madeira através da desobstrução dos elementos de vasos. Ressalta-se também que os tratamentos não promoveram a degradação efetiva dos constituintes, sem alterar, portanto a densidade e conseqüentemente a resistência mecânica da madeira.

Dentre todos os tratamentos realizados, o tratamento hidrotérmico a 140°C exposto a 25 minutos apresentou-se como melhor alternativa, pois além de proporcionar as melhorias citadas, o tempo utilizado no tratamento é favorável por tornar o processo mais econômico. Porém, sugere-se analisar qual a finalidade da madeira tratada, a fim de identificar o tratamento mais adequado, pois estas podem ser utilizadas para uma infinidade de produtos. Novos experimentos também devem ser realizados, variando outros parâmetros, buscando sempre melhorar as propriedades da madeira, e identificar o método mais eficiente para atingir os objetivos desejados.