UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MARCIO ROGÉRIO DA SILVA

Efeito do tratamento térmico nas propriedades químicas, físicas e mecânicas em elementos estruturais de *Eucalypto citriodora* e *Pinus taeda*

São Carlos - 2012

MARCIO ROGÉRIO DA SILVA

Efeito do tratamento térmico nas propriedades químicas, físicas e mecânicas em elementos estruturais de *Eucalypto citriodora* e *Pinus taeda*

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Carlito Calil Junior

SÃO CARLOS

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Silva, Marcio Rogério da.

S586e Efeito do tratamento térmico nas propriedades químicas, físicas e mecânicas em elementos estruturais de *Eucalypto citriodora* e *Pinus Taeda*/ Marcio Rogério da Silva; orientador Carlito Calil Junior. – São Carlos, 2012.

Tese (Doutorado)– Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos; Instituto de Física de São Carlos; Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2012.

1. Madeira. 2. termorretificação. 3. análise química. 4. propriedades físicas e mecânicas. 5. durabilidade. 6. resistência e rigidez. 7. pínus e eucalipto. I. Título.

Este exemplar foi revisto e alterado em relação ao original seguindo as orientações da comissão julgadora, sob exclusiva responsabilidade do autor.

Marcio Rogério da Silva

Dedico este trabalho ao meu pai Joaquim,
a minha mãe Dalila Cleri, ao meu irmão Marcos,
a minha cunhada Rose, ao meu sobrinho
Rogérinho e a minha namorada Amanda, pelo
amor e compreensão durante todas as horas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as oportunidades.

Ao meu pai Joaquim e minha mãe Cleri, pela compreensão, paciência, e confiança, que a pesar da distância estiveram sempre muito próximos. E também pelo apoio dado para que eu estudasse desde a primeira série do ensino fundamental.

Ao prof. Dr. Carlito Calil Junior, pela orientação, ajuda e amizade, depositadas em mim para o desenvolvimento deste trabalho.

A minha namorada Amanda pela dedicação e carinho, e pela paciência em me ver quase dormindo em muitos finais de semana.

Ao prof. Dr. José Otávio Brito, pela amizade, co-orientação e ajuda na realização do processo de tratamento térmico da madeira. E ao técnico Udemilson, pela ajuda na utilização do forno.

Ao prof. Dr. Aprígio da Silva Curvela e aos técnicos Dr. Luiz e Márcia, pela amizade e colaboração quanto à análise química da madeira.

Ao prof. Dr. José Silvio Govone, pela amizade e ajuda no desenvolvimento da análise estatística.

Ao prof^a Dr^a Débora Gonçalves e a aluna de doutorado Analine, pela amizade e ajuda na realização dos ensaios de biodeterioração da madeira com fungos.

Aos professores Dr. Pedro de Alcântara Segundinho e Dr. Juarez Benigno Paes, pela amizade e realização dos ensaios de biodeterioração da madeira por cupins.

Ao meu sobrinho Rogérinho por me mostrar que brincar de bater o pé é mais importante que estudar.

Aos amigos do LaMEM Julio Molina e Gilmara Machado pela inestimável ajuda. E ao incentivo recebido por Maria Fátima (Fati), Pigozzo, Marília, Luciano, Néto, prof. Dr. Demarzo, Pedro Segundinho, Élson, Romualdo e Oilson Dias.

A todos os funcionários e técnicos do LaMEM, Samuel, Arnaldo, Cido, Tânia, Bragatto e Roberto. E em especial a Sílvia e Jaime, pela inestimável ajuda no desdobro e realização dos ensaios.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento deste trabalho.

Muito obrigado a todos!

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais volta ao seu tamanho original"

Albert Einstein

RESUMO

SILVA, M.R. (2012). **Efeito do tratamento térmico nas propriedades químicas, físicas e mecânicas em elementos estruturais de *Eucalypto Citriodora* e *Pinus Taeda***. 223p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

O tratamento térmico da madeira (ou termorretificação) é realizado com o aquecimento da madeira em faixas de temperaturas inferiores à carbonização, até 280 °C. O objetivo desta tecnologia é melhorar as propriedades da madeira e, desta forma, proporcionar a obtenção de produtos com maior valor agregado. Neste trabalho, avaliou-se o comportamento em peças estruturais das espécies *Eucalypto citriodora* (*Corymbia citriodora*) e *Pinus taeda*, tratadas termicamente nas temperaturas de 160, 180, 200, 220 e 240 °C e, para o pínus, até a temperatura de 260 °C. Os ensaios experimentais realizados para a madeira tratada termicamente foram de classificação visual, obtenção de suas propriedades químicas, físicas, mecânicas (resistência e rigidez), entomológicas e com fungos. Quanto à análise química, foi identificado redução nos teores de extrativos e hemiceluloses, após termorretificação das amostras, e aumento no teor de celulose e lignina. A densidade aparente e a propriedade de inchamento das madeiras reduziram com o aumento da temperatura, e a permeabilidade a gás aumentou para o eucalipto. As mudanças nas propriedades colorimétricas das madeiras levaram ao escurecimento, devido à degradação dos seus principais componentes químicos, principalmente as hemiceluloses. De uma maneira geral, as propriedades de resistência (à compressão, à flexão, à tração e ao cisalhamento paralelo às fibras) das madeiras diminuíram e as propriedades de rigidez (módulo de elasticidade na compressão E_{c0} e o MOE) aumentaram ao longo do tratamento com calor. A determinação dos valores característicos de resistência para cálculos estruturais foram adequados quando comparados à norma brasileira ABNT NBR 7190/97. O tratamento térmico proporcionou a proteção da madeira de *Eucalypto citriodora* quando ela foi exposta ao ataque de cupins subterrâneos *Nasutitermes sp.*, de acordo com os ensaios de alimentação forçada, e das madeiras de *E. citriodora* e *Pinus taeda*, quando expostas ao fungo de podridão mole (*Paecilomyces variotti*).

Palavras-chave: Madeira, termorretificação, análise química, propriedades físicas e mecânicas, durabilidade, resistência e rigidez, pínus e eucalipto.

ABSTRACT

SILVA, M.R. (2012). **Thermal rectification effect on the mechanical, chemical and physical properties in structural elements of *Eucalyptus citriodora* and *Pinus taeda***. 223p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

Heat treatment of wood (or thermal rectification) is performed by heating wood below carbonization temperature, up to 280 °C. The aim of this technology is to improve the wood properties and thus to obtain products with higher added value. In this study, we evaluate the behavior of structural pieces of two species: *Eucalyptus citriodora* (*Corymbia citriodora*) and *Pinus taeda*, thermally treated at temperatures of 160, 180, 200, 220 e 240 °C, and pine up to the temperature of 260 °C. The experimental analyses to thermally treated wood were visual grading, chemical, physical, mechanical (strength and stiffness) and durability. Regarding chemical analysis, there was a reduction in the extractive and hemicellulose contents, while and the cellulose and lignin content increased; density and swelling properties decreased with increasing temperature, and the air permeability increased to eucalyptus. Changes in the colorimetric properties of wood caused the species in the study to become darker due to degradation of chemical components, mainly hemicellulose. In general, the strength properties (compression, bending, tension and shear parallel to the grain) of wood reduced and the stiffness properties (elasticity modulus by compression (E_{c0}) and MOE) improved along thermal treatment. The determination of characteristic values of strength to structural calculations was adequate when compared to the Brazilian norm ABNT NBR 7190/97. It was observed that thermal treatment provided protection of wood of *Eucalyptus citriodora* from subterranean termites attack *Nasutitermes sp.*, in the force-feeding test and *Eucalyptus citriodora* and *Pinus taeda* on soft rot fungi *Paecilomyces variotti*.

Keywords: Wood, thermal rectification, chemical analysis, mechanical and physical properties, durability, strength and stiffness, pine and eucalyptus.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

Figura 2.1 – Estrutura da celulose. Note que as unidades de cadeia do β -D-glicopirranose estão em conformação de cadeira (4C1) e os substituintes OH-2, OH-3 e CH ₂ OH são orientados equatorialmente.....	36
Figura 2.2 – Estrutura da Galactoglucomananas. Unidades de açúcar: 1, β -D-glucopirranoses (GlcP), 2, β -D-manopirranoses (ManP); 3, α -D-galactopirranose (GalP). R = CH ₃ CO ou H.....	37
Figura 2.3 – Fórmula abreviada da Glicouranoxilana. Unidades de açúcar: β -D-xilopirranose (XylP), e 4-o-metil- α -D-glicurônico (GlcPA). R é um grupo acetil (CH ₃ CO).....	38
Figura 2.4 – Precursores da lignina: 1, álcool p-cumárico; 2, álcool coniferílico; 3, álcool sinápico	39
Figura 2.5 – Esquema de numeração dos átomos de carbono da unidade estrutural básica da lignina: p-Hidroxifenila (R ₁ = OH e R ₂ , R ₃ = H); Guaiacila (R ₁ = OH e R ₂ = H e R ₃ = OCH ₃) e Siringila (R ₁ = OH e R ₂ , R ₃ = OCH ₃)	40
Figura 2.6 – Principais subestruturas presentes em ligninas.....	41
Figura 2.7 – Fórmula esquemática bi-dimensional de uma lignina de conífera	42
Figura 2.8 – Fórmula esquemática bi-dimensional de uma lignina de dicotiledônea	42
Figura 2.9 – Diagrama do processo de produção.....	46
Figura 2.10 – Porcentagem de carbono para a <i>Beech</i> tratada termicamente.....	48
Figura 2.11 – Formação de acetil a partir de um grupo éster na hemicelulose.....	49
Figura 2.12 – Sequência de reações para decomposição consecutiva e reações de degradação da celulose e hemicelulose (xilano)	50
Figura 2.13 – Espectro FTIR de extrativos em água fria da espécie <i>Beech</i> tratada termicamente à 180 °C e da referência correspondente	51
Figura 2.14 – Comparação da porcentagem dos polissacarídeos da espécie <i>Beech</i> antes e após o tratamento térmico	52
Figura 2.15 – Comparação dos resultados de pH para a madeira tratada termicamente.....	53
Figura 2.16 – Em (a), comparação do espectro FTIR da espécie <i>Beech</i> e, em (b), comparação do espectro FTIR da espécie <i>Oak</i> , ambos através do tratamento térmico de transição e de combustão.....	56

Figura 2.17 – Microscopia de fluorescência da espécie <i>Beech</i> em 100 ° C (a); entre 150 e 200 °C após a combustão (b)	56
Figura 2.18 – Em (a), extração com ciclo hexano e acetona para a espécie <i>Beech</i> : referência e tratada termicamente. Em (b), espectro de GC/MS dos respectivos extratos	57
Figura 2.19 – Comparação da porcentagem de extrativos após a extração com solventes orgânicos (a), e após a extração com água (b)	58
Figura 2.20 – Variação na porcentagem de extrativos em diclorometano, etanol e água, e total, em eucalipto tratado termicamente em autoclave e forno com perda de massa	60
Figura 2.21 – Geração de extrativos da espécie <i>Beech</i> durante tratamento térmico ..	61
Figura 2.22 – Perda de massa para espécie <i>Beech</i> tratada termicamente após ataque de fungos	62

Capítulo 3

Figura 3.1 – Gráfico de aquecimento e resfriamento do tratamento térmico da madeira	74
Figura 3.2 – Estufa, caixa de metal e sistema de aquisição de dados Agilent	75
Figura 3.3 – Posição dos termopares.....	76
Figura 3.4 – Gráfico de aquecimento do <i>E. citriodora</i> a 160 °C.....	77
Figura 3.5 – Gráfico de aquecimento do <i>Pinus taeda</i> a 160 °C	79
Figura 3.6 – Madeira tratada termicamente a 160 °C; à esquerda <i>E. citriodora</i> e à direita <i>Pinus taeda</i>	79
Figura 3.7 – Madeira tratada termicamente a 180 °C; à esquerda <i>E. citriodora</i> e à direita <i>Pinus taeda</i>	80
Figura 3.8 – Gráfico de aquecimento do <i>E. citriodora</i> a 200 °C.....	80
Figura 3.9 – Início da ocorrência de reações exotérmicas para o <i>E. citriodora</i> a 200 °C	81
Figura 3.10 – Madeira tratada termicamente a 200 °C, à esquerda <i>E. citriodora</i> e à direita <i>Pinus taeda</i>	82
Figura 3.11 – Gráfico de aquecimento do <i>Pinus taeda</i> a 200 °C	82
Figura 3.12 – Ocorrência de reações exotérmicas no <i>E. citriodora</i> a 220 °C	83
Figura 3.13 – Reações exotérmicas do <i>Pinus taeda</i> a 220 °C	84

Figura 3.14 – Madeira tratada termicamente a 220 °C, à esquerda <i>E. citriodora</i> e à direita <i>Pinus taeda</i>	85
Figura 3.15 – Madeira tratada termicamente a 240 °C; à esquerda <i>E. citriodora</i> e à direita <i>Pinus taeda</i>	86
Figura 3.16 – Gráfico de aquecimento do <i>E. citriodora</i> a 260 °C.....	87
Figura 3.17 – Peças torrificadas de <i>E. citriodora</i> a 260 °C em estado friável e carbonoso	87
Figura 3.18 – Gráfico de aquecimento do <i>Pinus taeda</i> a 260 °C	88
Figura 3.19 – Madeira tratada termicamente a 260 °C de <i>Pinus taeda</i>	88
Figura 3.20 – Gráfico de aquecimento do <i>Pinus taeda</i> a 280 °C	89
Figura 3.21 – Peças torrificadas a 280 °C de <i>Pinus taeda</i> em estado friável e carbonoso	89

Capítulo 4

Figura 4.1 – Gabarito para classificação visual de nós	93
Figura 4.2 – Rachas anelares.....	93
Figura 4.3 – Fenda e fendilhado.....	94
Figura 4.4 – Peças de madeira de <i>E. citriodora</i> com fendilhados no topo e encanoamento.....	96
Figura 4.5 – Fendilhados na face larga do <i>E. citriodora</i>	97
Figura 4.6 – Peças de madeira de <i>Pinus taeda</i> com encanoamento.....	98
Figura 4.7 – Fendilhados no <i>Pinus taeda</i>	99
Figura 4.8 – Lupa graduada	100
Figura 4.9 – Processo de retirada dos extrativos.....	104
Figura 4.10 – Tubo borossilicado com lignina preparado para ser autoclavado.....	106
Figura 4.11 – Extrativos, hemicelulose e lignina em função da temperatura para o <i>Pinus taeda</i>	110
Figura 4.12 – Extrativos, hemicelulose e lignina em função da temperatura para o <i>E. citriodora</i>	111
Figura 4.13 – Teor de lignina total e hemicelulose em função da temperatura para o eucalipto e pínus.....	113
Figura 4.14 – Teor de lignina insolúvel e lignina solúvel em função da temperatura para o eucalipto e pínus.....	114

Figura 4.15 – Teor de celulose e hemicelulose em função da temperatura para o eucalipto e pínus.....	116
Figura 4.16 – Teores de cinzas para o eucalipto e pínus.....	119
Figura 4.17 – Perda de massa do <i>E. citriodora</i> e <i>Pinus taeda</i>	122
Figura 4.18 – Densidade aparente e perda de massa em função da temperatura para o eucalipto e pínus.....	123
Figura 4.19 – Variação volumétrica do <i>E. citridora</i>	128
Figura 4.20 – Variação volumétrica do <i>Pinus taeda</i>	129
Figura 4.21 – Variação volumétrica e hemicelulose em função da temperatura para o pínus e eucalipto.....	130
Figura 4.22 – Equipamento para determinação da permeabilidade	131
Figura 4.23 – Corpos de prova de permeabilidade do <i>E. citriodora</i> a 180 °C – 150 min – BL I	132
Figura 4.24 – Fendas e fissuras internas na madeira de <i>E. citriodora</i> a 220 °C.....	133
Figura 4.25 – Permeabilidade do <i>Pinus taeda</i> e do <i>E. citriodora</i>	135
Figura 4.26 – <i>Box-plot</i> de permeabilidade a gás para o <i>E. citriodora</i>	137
Figura 4.27 – <i>Box-plot</i> de permeabilidade a gás para o <i>Pinus taeda</i>	138
Figura 4.28 – Alterações nas cores da madeira tratada termicamente de <i>E. citriodora</i> . (A = testemunha, B = 160 °C, C = 180 °C, D = 200 °C, E = 220 °C, F = 240 °C) ...	141
Figura 4.29 – Alterações nas cores da madeira tratada termicamente para o <i>Pinus taeda</i> . (A = testemunha, B = 160 °C, C = 180 °C, D = 200 °C, E = 220 °C, F = 240 °C, G = 260 °C).....	143
Figura 4.30 – Parâmetros colorimétricos do <i>E. citriodora</i>	143
Figura 4.31 – Parâmetros colorimétricos do <i>Pinus taeda</i>	144
Figura 4.32 – Mudanças nos parâmetros colorimétricos e no teor de hemicelulose em função da temperatura para eucalipto e pínus	146
Figura 4.33 – A esquerda, máquina universal de ensaio AMSLER, a direita, System 5000	154
Figura 4.34 – Célula de carga com capacidade de 2000 N	154
Figura 4.35 – Equipamentos utilizados na calibração da célula de carga	155
Figura 4.36 – Diagrama força x deformação à compressão paralela às fibras.....	155
Figura 4.37 – Diagrama força x deslocamento na resistência da madeira à flexão .	156
Figura 4.38 – Ensaio de resistência e rigidez à compressão paralela às fibras	157

Figura 4.39 – Propriedades mecânicas à compressão para o <i>E. citriodora</i>	162
Figura 4.40 – Propriedades mecânicas à compressão para o <i>Pinus taeda</i>	162
Figura 4.41 – Ruptura frágil do <i>E. citriodora</i> à compressão paralela às fibras	163
Figura 4.42 – Ensaio da madeira à flexão	163
Figura 4.43 – Propriedades mecânicas à flexão e hemicelulose em função da temperatura para o <i>E. citriodora</i>	168
Figura 4.44 – Propriedades mecânicas à flexão e hemicelulose em função da temperatura para o <i>Pinus taeda</i>	168
Figura 4.45 – Ensaio de tração paralela às fibras.....	170
Figura 4.46 – Corpo de prova de resistência à tração tratado termicamente a 260 °C.....	171
Figura 4.47 – Propriedades de resistência à tração e hemicelulose em função da temperatura para o <i>E. citriodora</i> e o <i>Pinus taeda</i>	173
Figura 4.48 – Corpo de prova de cisalhamento tratado termicamente a 200 °C de eucalipto	177
Figura 4.49 – Propriedades de resistência ao cisalhamento e hemicelulose em função da temperatura para o <i>E. citriodora</i> e <i>Pinus taeda</i>	178
Figura 4.50 – Ensaio de alimentação forçada	189
Figura 4.51 – Ensaio de preferência alimentar.....	190
Figura 4.52 – Quadro de disposição dos corpos de prova no ensaio de preferência alimentar.....	191
Figura 4.53 – Ensaio de preferência alimentar montado com corpos de prova fixados na areia	191
Figura 4.54 – Amostras prontas para serem autoclavadas	193
Figura 4.55 – Amostras acondicionadas em caixa de isopor	193
Figura 4.56 – Comparação da perda de massa do <i>E. citriodora</i> em função da temperatura no ensaio de alimentação forçada	196
Figura 4.57 – Comparação do desgaste do <i>E. citriodora</i> em função da temperatura no ensaio de alimentação forçada	197
Figura 4.58 – Comparação da mortalidade do <i>E. citriodora</i> em função da temperatura no ensaio de alimentação forçada	197
Figura 4.59 – Comparação da perda de massa do <i>Pinus taeda</i> em função da temperatura no ensaio de alimentação forçada	199

Figura 4.60 – Comparação do desgaste do <i>Pinus taeda</i> em função da temperatura no ensaio de alimentação forçada.....	199
Figura 4.61 – Comparação da mortalidade do <i>Pinus taeda</i> em função da temperatura no ensaio de alimentação forçada.....	200
Figura 4.62 – Comparação da perda de massa do <i>E. citriodora</i> em função da temperatura no ensaio de preferência alimentar.....	202
Figura 4.63 – Comparação do desgaste do <i>E. citriodora</i> em função da temperatura no ensaio de preferência alimentar.....	202
Figura 4.64 – Comparação da perda de massa do <i>Pinus taeda</i> em função da temperatura no ensaio de preferência alimentar.....	203
Figura 4.65 – Comparação do desgaste do <i>Pinus taeda</i> em função da temperatura no ensaio de preferência alimentar.....	204
Figura 4.66 – Corpo de prova de <i>E. citriodora</i> (a) e <i>Pinus taeda</i> sobre ataque do fungo de podridão mole (<i>Paecilomyces variotti</i>)	205
Figura 4.67 – Durabilidade da madeira de eucalipto e pínus atacada por fungos de podridão mole e degradação da holocelulose em função da temperatura	207

Lista de Tabelas

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Principais tipos de ligações encontradas na estrutura de ligninas.....	40
Tabela 2.2 – Quantia de grupos acetilas, hidróxidos alifáticos e fenólicos nas amostras de referência (REF) e tratadas termicamente (180, 200 e 220 °C)	52
Tabela 2.3 – Teores de extrativos e composição química da espécie <i>E. globulus</i> tratada termicamente	59
Tabela 2.4 – Parâmetros de tratamento térmico.....	63
Tabela 2.5 – PSF e composição química da madeira natural e tratada termicamente	64
Tabela 2.6 – Porcentagens dos açúcares para a madeira in natura e tratada termicamente	66

Capítulo 3

Tabela 3.1 – Temperaturas utilizadas no processo de tratamento térmico	75
Tabela 3.2 – Programas desenvolvidos para o tratamento térmico da madeira	91

Capítulo 4

Tabela 4.1 – Limites relativos à proporção da área da seção transversal ocupada pelo nó .	92
Tabela 4.2 – Limitações para rachas anelares e fendas.....	94
Tabela 4.3 – Encanoamento máximo admitido em cada classe de resistência	95
Tabela 4.4 – Classificação visual do <i>E. citriodora</i> após o tratamento térmico.....	95
Tabela 4.5 – Classificação visual do <i>Pinus taeda</i> após o tratamento térmico	97
Tabela 4.6 – Largura das fendas e fendilhados existentes após o tratamento térmico.....	101
Tabela 4.7 – Aumento na largura das fendas após tratamento térmico	102
Tabela 4.8 – Extrativos para <i>E. citriodora</i> e <i>Pinus taeda</i>	109
Tabela 4.9 – Lignina Klason para o <i>E. citriodora</i>	111
Tabela 4.10 – Lignina Klason para o <i>Pinus taeda</i>	111
Tabela 4.11 – Celulose e hemicelulose do <i>E. citriodora</i>	114
Tabela 4.12 – Celulose e hemicelulose do <i>Pinus taeda</i>	115
Tabela 4.13 – Cinzas do <i>E. citriodora</i> e do <i>Pinus taeda</i>	118
Tabela 4.14 – Porcentagem de perda de massa para ambas as espécies	121
Tabela 4.15 – Densidade aparente da madeira tratada termicamente para ambas as espécies	122
Tabela 4.16 – Análise estatística da densidade aparente para o eucalipto e pínus...	124

Tabela 4.17 – Variação volumétrica para o <i>E. citriodora</i>	127
Tabela 4.18 – Variação volumétrica do <i>Pinus taeda</i>	129
Tabela 4.19 – Resultados de permeabilidade a gás do <i>E. citriodora</i> e do <i>Pinus taeda</i>	133
Tabela 4.20 – k_g (cm ³ /cm.atm.s), H e p, para o <i>E. citriodora</i>	135
Tabela 4.21 – Resultados de permeabilidade a gás do <i>Pinus taeda</i> , RJ, H e p	136
Tabela 4.22 – Diferença entre a média dos postos pelo método de Dun para o <i>Pinus taeda</i>	137
Tabela 4.23 – Parâmetros colorimétricos para o <i>E. citriodora</i>	142
Tabela 4.24 – Parâmetros colorimétricos para o <i>Pinus taeda</i>	142
Tabela 4.25 – Análise estatística dos parâmetros colorimétricos em função das direções ortogonais da madeira de <i>E. citriodora</i>	148
Tabela 4.26 – Análise estatística dos parâmetros colorimétricos em função das direções ortogonais da madeira de <i>Pinus taeda</i>	148
Tabela 4.27 – Análise estatística dos parâmetros colorimétricos em função da temperatura para o <i>E. citriodora</i> na direção tangencial	149
Tabela 4.28 – Análise estatística dos parâmetros colorimétricos em função da temperatura para o <i>Pinus taeda</i> na direção tangencial	149
Tabela 4.29 – Análise estatística dos parâmetros colorimétricos em função da temperatura para o <i>E. citriodora</i> na direção longitudinal	150
Tabela 4.30 – Análise estatística dos parâmetros colorimétricos em função da temperatura para o <i>Pinus taeda</i> na direção longitudinal	151
Tabela 4.31 – Resultados de resistência e rigidez à compressão paralela às fibras para o <i>E. citriodora</i>	157
Tabela 4.32 – Resultados de resistência e rigidez à compressão paralela às fibras para o <i>Pinus taeda</i>	158
Tabela 4.33 – Análise estatística à compressão paralela às fibras do <i>E. citriodora</i>	159
Tabela 4.34 – Análise estatística à compressão paralela às fibras para o <i>Pinus taeda</i>	160
Tabela 4.35 – Resultados do MOR e do MOE para o <i>E. citriodora</i>	164
Tabela 4.36 – Resultados do MOR e do MOE para o <i>Pinus taeda</i>	165
Tabela 4.37 – Análise estatística do MOR e do MOE para o <i>E. citriodora</i>	165
Tabela 4.38 – Análise estatística do MOR e do MOE para o <i>Pinus taeda</i>	166

Tabela 4.39 – Resultados de resistência à tração paralela às fibras para o <i>E. citriodora</i>	170
Tabela 4.40 – Resultados de resistência à tração paralela às fibras para o <i>Pinus taeda</i>	171
Tabela 4.41 – Análise estatística de resistência à tração paralela às fibras para o <i>E. citriodora</i>	172
Tabela 4.42 – Análise estatística de resistência à tração paralela às fibras para o <i>Pinus taeda</i>	172
Tabela 4.43 – Resultados de resistência ao cisalhamento paralelo às fibras para o <i>E. citriodora</i>	175
Tabela 4.44 – Resultados de resistência ao cisalhamento paralelo às fibras para o <i>Pinus taeda</i>	175
Tabela 4.45 – Análise estatística de resistência ao cisalhamento paralela às fibras para o <i>E. citriodora</i>	176
Tabela 4.46 – Análise estatística de resistência ao cisalhamento paralela às fibras para o <i>Pinus taeda</i>	177
Tabela 4.47 – Valores característicos à compressão para o <i>E. citriodora</i>	182
Tabela 4.48 – Valores característicos à compressão para o <i>Pinus taeda</i>	183
Tabela 4.49 – Valores característicos à tração para o <i>E. citriodora</i>	184
Tabela 4.50 – Valores característicos à tração para o <i>Pinus taeda</i>	184
Tabela 4.51 – Valores característicos ao cisalhamento para o <i>E.citriodora</i>	185
Tabela 4.52 – Valores característicos ao cisalhamento para o <i>Pinus taeda</i>	185
Tabela 4.53 - Avaliação do desgaste provocado pelos cupins aos corpos de prova.....	190
Tabela 4.54 – Classificação da durabilidade da madeira submetida ao ataque de fungos apodrecedores em ensaios acelerados em laboratório.....	194
Tabela 4.55 – Resultados de perda de massa, desgaste e mortalidade dos cupins no ensaio de alimentação forçada para o <i>E. citriodora</i>	195
Tabela 4.56 – Resultados de perda de massa, desgaste e mortalidade dos cupins no ensaio de alimentação forçada para o <i>Pinus taeda</i>	198
Tabela 4.57 – Resultados de perda de massa e do desgaste provocado por cupins para o <i>E. citriodora</i> no ensaio de preferência alimentar	200

Tabela 4.58 – Resultados de perda de massa e do desgaste provocado por cupins para o <i>Pinus taeda</i> no ensaio de preferência alimentar.....	202
Tabela 4.59 – Perda de massa da madeira de <i>E. citriodora</i> sob ataque do fungo de podridão mole.....	206
Tabela 4.60 – Perda de massa da madeira de <i>Pinus taeda</i> sob ataque do fungo de podridão mole.....	206

SUMÁRIO

Resumo

Abstract

1	INTRODUÇÃO	31
1.1	Objetivo.....	34
1.2	Objetivos específicos	34
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	36
2.1	Composição macroscópica da madeira	36
2.2	Tratamento térmico da madeira	43
2.2.1	Processo Le Bois Perdure	44
2.2.2	Processo RetiWood	45
2.2.3	ThermoWood	45
2.2.4	PlatoWood.....	47
2.3	Alterações químicas no conteúdo de carbono.....	47
2.4	Alterações químicas das polioses.....	49
2.5	Alterações químicas da celulose	54
2.6	Alterações químicas da lignina	54
2.7	Alterações químicas nos extrativos.....	57
2.8	Resistência contra a demanda biológica	61
2.9	Alterações nas propriedades físicas	63
2.10	Escurecimento da madeira tratada termicamente.....	67
2.11	Alterações nas propriedades mecânicas	69
2.12	Conclusões da revisão bibliográfica.....	71
3	TRATAMENTO TÉRMICO DA MADEIRA.....	73
3.1	Tratamento térmico da madeira	73
3.1.1	Metodologia experimental	73
3.1.2	Resultados e discussões.....	77
3.1.3	Conclusões	90
3.2	Análise estatística das propriedades físicas, mecânicas e entomológicas da madeira.....	91

4	ANÁLISE EXPERIMENTAL	92
4.1	Classificação visual da madeira	92
4.1.1	Metodologia experimental.....	92
4.1.2	Resultados e discussões.....	95
4.1.3	Conclusões	102
4.2	Análise química da madeira	103
4.2.1	Metodologia experimental.....	103
4.2.1.1	Preparação da madeira para análise química e determinação do teor de extrativos.....	103
4.2.1.2	Determinação do teor de cinzas	105
4.2.1.3	Determinação do teor de lignina pelo método Klason modificado	105
4.2.1.4	Determinação do teor de holocelulose – celulose e polioses	108
4.2.2	Resultados e discussões.....	109
4.2.3	Conclusões	119
4.3	Propriedades físicas da madeira	120
4.3.1	Efeito do tratamento térmico nas massas das peças de madeira e na densidade.....	120
4.3.1.1	Metodologia experimental.....	120
4.3.1.2	Resultados e discussões.....	121
4.3.1.3	Conclusões.....	125
4.3.2	Estabilidade dimensional para a madeira tratada termicamente	125
4.3.2.1	Metodologia experimental para a propriedade de inchamento	126
4.3.2.2	Resultados e discussões.....	127
4.3.2.3	Conclusões.....	130
4.3.3	Ensaio de permeabilidade a gás	131
4.3.3.1	Metodologia experimental.....	131
4.3.3.2	Resultados e discussões.....	132
4.3.3.3	Conclusões.....	138
4.3.4	Alterações nas cores da madeira tratada termicamente.....	139
4.3.4.1	Metodologia experimental.....	139
4.3.4.2	Resultados e discussões.....	140
4.3.4.3	Conclusões.....	152
4.4	Determinação das propriedades mecânicas.....	153

4.4.1	Metodologia experimental	153
4.4.2	Resultados e discussões.....	156
4.4.2.1	Ensaio de resistência e rigidez da madeira à compressão paralela às fibras.....	156
4.4.2.2	Ensaio de resistência e rigidez da madeira à flexão	163
4.4.2.3	Ensaio de resistência da madeira à tração paralela às fibras	169
4.4.2.4	Ensaio de resistência da madeira ao cisalhamento paralelo às fibras	174
4.4.3	Conclusões	178
4.5	Valores característicos para cálculos estruturais.....	180
4.5.1	Metodologia experimental	180
4.5.2	Resultados e discussões.....	181
4.5.3	Conclusões	186
4.6	Ensaos entomológicos da madeira	187
4.6.1	Metodologia experimental	188
4.6.1.1	Acabamento e secagem dos corpos de prova.....	188
4.6.1.2	Ensaio de alimentação forçada com cupins subterrâneos em laboratório	188
4.6.1.3	Ensaio de preferência alimentar com cupins subterrâneos em laboratório.....	190
4.6.1.4	Ensaos com fungos de podridão mole.....	192
4.6.2	Resultados e discussões.....	194
4.6.2.1	Ensaio de alimentação forçada.....	194
4.6.2.2	Ensaio de preferência alimentar	200
4.6.2.3	Ensaos com fungos de podridão mole.....	205
4.6.3	Conclusões	208
5	CONCLUSÕES GERAIS.....	210
	REFERÊNCIAS	215

1 INTRODUÇÃO

A escassez de madeiras de alta qualidade tem incentivado o uso de espécies de reflorestamento e as florestas plantadas têm se mostrado uma alternativa viável para atender a demanda por produtos florestais. No Brasil, estas florestas são compostas pelos gêneros *Pinus* e *Eucalyptus*, que são árvores de rápido crescimento, de baixa estabilidade dimensional e, de uma maneira geral, com baixa durabilidade natural contra a demanda biológica. Assim, há necessidade de se melhorar as propriedades destas madeiras para uma melhor aceitação comercial.

Com o intuito de aumentar a estabilidade dimensional e a vida útil das espécies de florestas plantadas, são utilizados impermeabilizantes de madeira e métodos de preservação, tais como controle de umidade, controle biológico e o uso de biocidas. Do ponto de vista comercial, o uso de biocidas, também conhecidos como preservativos de madeiras, é o mais benéfico. Rezende; Nascimento e Oliveira (1993) descrevem que o tratamento preservativo da madeira provoca um aumento no custo inicial, porém, devido à maior durabilidade proporcionada pelo preservativo, este custo é diluído a ponto de ser mais vantajoso em relação ao uso de madeira não tratada.

O Brasil apresenta índices elevados de problemas quanto ao ataque da madeira por fungos e insetos, por ser um país tropical. A madeira, quando exposta a estes agentes, sofre deterioração e perde suas propriedades mecânicas; assim, torna-se relevante o uso de uma técnica que propicie durabilidade à mesma.

Os preservativos químicos mais usados mundialmente são o creosoto, arseniato de cobre cromatado (CCA) e o borato de cobre cromatado (CCB) (CARVALHO, 2000). Porém, o uso destes produtos tem gerado poluição ambiental, tais como: contaminação do solo, rios e lençóis freáticos. Existe ainda a dificuldade em se dar um destino adequado aos resíduos provenientes da madeira tratada com preservantes químicos após a sua utilização. Este cenário favorece o questionamento mundial quanto ao uso destes produtos e, sendo assim, torna-se importante a busca por produtos e métodos alternativos de baixo impacto ambiental (HAKKOU; PÉTRISSANS; GÉRARDIN, 2006).

Neste contexto, o tratamento térmico da madeira é apontado como uma alternativa interessante, podendo melhorar as suas propriedades. Tjeersdema e Militz

(2005) descrevem que, no processo de tratamento térmico, nenhum produto químico é adicionado para a realização do tratamento da madeira.

O tratamento térmico da madeira, também conhecido como termorreificação, é realizado pelo aquecimento de amostras em faixas de temperaturas inferiores à carbonização, ou seja, abaixo de 280 °C, sendo este um método que causa alterações em sua estrutura devido à ação do calor. A madeira tratada termicamente é obtida pelo princípio da termodegradação de seus constituintes na ausência ou na presença controlada de oxigênio ou ar. Também é definida como o produto de uma pirólise controlada, interrompido antes de se atingir o patamar das reações exotérmicas (que se iniciam aproximadamente à temperatura de 280°C), quando se inicia a combustão espontânea da madeira (BORGES; QUIRINO, 2004).

A extensão das mudanças nas propriedades da madeira durante o tratamento térmico depende da espécie da madeira, da porcentagem de umidade, da atmosfera predominante e, também, da metodologia utilizada no processo. A temperatura proporciona maiores influências do que o tempo nas propriedades da madeira e, acima de 150 °C, as alterações nas propriedades físicas e químicas são permanentes (WINDEISEN; STROBEL; WEGENER, 2007; YILDIZ; GEZER; YILDIZ, 2006).

Os componentes químicos da madeira são modificados com o tratamento térmico, sendo as hemiceluloses mais afetadas do que a celulose, devido à sua falta de cristalinidade (GOODRICH et al., 2010). A cristalinidade da celulose aumenta devido à degradação dos componentes amorfos entre 160 e 220 °C (KOCAEFE; PONCSAK; BOLUK, 2008). E a lignina é o componente mais estável durante o tratamento térmico da madeira (WINDEISEN; WEGENER 2008). Assim, há redução no conteúdo de hemicelulose, aumento na cristalinidade da celulose e um ligeiro aumento no conteúdo de lignina devido à degradação das hemiceluloses e celulose, sendo que estes componentes sofrem diferentes mudanças, dependendo do tipo de molécula e do nível de temperatura.

Os benefícios associados a esta técnica são o aumento na estabilidade dimensional da madeira e a resistência contra intempéries nas propriedades de molhabilidade, dureza superficial e ligação com adesivos hidrofóbicos. Há redução no teor da umidade de equilíbrio e melhoria na propriedade de inchamento; a menor variação dimensional agrega valor ao produto comercializado, permitindo a utilização de espécies antes descartadas. Também, a madeira adquire uma cor escura

comercialmente atrativa e apresenta um progresso em relação à demanda biológica. Desta forma, o tratamento térmico proporciona a obtenção de produtos com maior qualidade, (AWOYEMI; JONES, 2011; BORGES; QUIRINO, 2004; HAKKOU; PÉTRISSANS; GÉRARDIN, 2006; MOURA; BRITO, 2011; PONCSAK et al., 2009; WINDEISEN; STROBEL; WEGENER, 2007).

As mudanças que ocorrem na estrutura molecular das madeiras, devido à degradação dos componentes químicos presentes na parede celular, podem causar alterações das suas propriedades mecânicas, sendo que a madeira pode se tornar mais frágil (KOCAEFE; PONCSAK; BOLUK, 2008). Estudos realizados por diversos autores - Kocaefe; Poncsak e Boluk (2008); Korkut e Hiziroglu (2009); Pincelli; Brito e Corrente (2002); Poncsák et al. (2006); Shi; Kocaefe e Zhang (2007) e Unsal e Ayrilmis (2005) descrevem que a madeira tratada termicamente sofre alteração nas propriedades de resistência e rigidez. Entretanto, as alterações nas propriedades mecânicas são dependentes da espécie de madeira a ser tratada, da temperatura máxima alcançada no processo e do tempo de exposição ao calor, pois, quanto maior for a temperatura utilizada, maiores serão as variações nas propriedades da madeira e maior a sua fragilidade.

Estas mudanças limitam o uso da madeira em aplicações estruturais, sendo que as principais espécies tratadas termicamente são do gênero *Pinus*, para propósitos não estruturais e, recentemente, tem havido interesse no uso de madeira tratada termicamente para aplicações estruturais (MAJANO; HUGHES; CABO, 2012).

Nunes (2009) relata que, o tratamento térmico da madeira no Brasil é pouco pesquisado, apesar de seus benefícios comprovados em espécies de madeira da Europa, onde este tipo de tratamento já foi bastante abordado. No continente europeu já são comercializadas madeiras termorretificadas para uso em pisos.

No Brasil, os primeiros trabalhos sobre o emprego do tratamento térmico da madeira foram publicados por Brito (1993). O autor obteve resultados específicos sobre a influência da temperatura no processo de redução de massa, alteração da densidade, composição química e capacidade de retração volumétrica da madeira do *E. saligna*. Mencionou ainda que o processo de tratamento térmico da madeira poderia se tornar um instrumento interessante no sentido da alteração das características da madeira, sugerindo a ampliação dos estudos sobre o assunto.

Kocaefe; Poncsak e Boluk (2008) e Repellin e Guyonnet (2005) descrevem que o tratamento térmico afeta as propriedades da madeira e, para otimizar as características da madeira tratada termicamente, as diferentes mudanças que ocorrem devem ser cuidadosamente estudadas para utilização final de suas propriedades.

A finalidade do tratamento térmico da madeira é melhorar as propriedades da madeira, somente com a aplicação de calor. As propriedades mecânicas, físicas e químicas devem ser avaliadas para cada espécie de madeira e para cada programa de tratamento térmico seguido, visando o aproveitamento do potencial máximo de cada exemplar. Os poucos estudos referentes às propriedades de madeiras tratadas termicamente e oriundas de florestas plantadas no Brasil, assim como às possíveis alterações decorrentes do tratamento térmico nas suas propriedades mecânicas, composição química, propriedades físicas e propriedades preservativas, têm motivado a realização de um estudo aprofundado que possa avaliar as mudanças ocasionadas pelo tratamento térmico da madeira em duas espécies de florestas plantadas, para aplicações estruturais, até temperaturas próximas à carbonização da madeira ($\sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$).

1.1 Objetivo

O objetivo geral desta pesquisa foi avaliar as possíveis alterações provocadas pelo tratamento térmico da madeira nas propriedades de resistência e rigidez, composição química, propriedades físicas e propriedades preservantes de madeiras tratadas termicamente das espécies *Eucalypto citriodora* e *Pinus taeda*, assim contribuindo para o desenvolvimento de um processo para melhorar as propriedades da madeira para uso em elementos estruturais.

1.2 Objetivos específicos

- propor uma metodologia para o tratamento térmico da madeira de *Pinus taeda* e *Eucalypto citriodora*;
- analisar a classificação visual da madeira tratada termicamente;
- analisar as principais propriedades químicas da madeira tratada termicamente (hemiceluloses, celulose, lignina, extrativos e cinzas);

-
- realizar a caracterização física da madeira tratada termicamente (densidade aparente, inchamento, permeabilidade a gás e análise das propriedades colorimétricas);
 - avaliar as propriedades mecânicas (de resistência e rigidez) da madeira tratada termicamente para fins estruturais;
 - determinar os valores característicos para cálculos estruturais da madeira tratada termicamente;
 - avaliar o tratamento térmico da madeira em relação à demanda biológica (fungos e cupins);

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Composição macroscópica da madeira

De acordo com Miller (1999) e Sjostrom (1981), o teor de celulose na madeira pode variar de 40% a 50%. A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais e o mais abundante composto orgânico da natureza. Apresenta-se sob a forma de fibras e é localizada predominantemente na parede secundária.

A celulose é um polímero de cadeia linear, de alta massa molar (de 162.000 a 2.400.000 g.mol⁻¹), com fórmula empírica (C₆H₁₀O₅)_n e grau de polimerização (GP) (de 5.000 a 10.000).

A celulose, que é um homopolissacarídeo composto de unidades β-D-glicopiranoose formadas através de ligações β-1,4-glicosídicas, tem como unidade fundamental o açúcar D-glicose, Figura 2.1.

Figura 2.1 – Estrutura da celulose. Note que as unidades de cadeia do β-D-glicopiranoose estão em conformação de cadeira (4C1) e os substituintes OH-2, OH-3 e CH₂OH são orientados equatorialmente

Fonte – Sjostrom (1981)

As polioses (hemiceluloses) formam um grupo de polissacarídeos heterogêneos, que é composto por um caminho biossintético diferente do da celulose. Em contraste com a celulose, que é um homopolissacarídeo, as polioses são heteropolissacarídeos, tendo vários açúcares em sua composição, tais como xilose, manose, glicose, arabinose, etc.

O termo polioses refere-se a uma mistura de polímeros, polissacarídeos de menor massa molecular que a celulose, os quais estão intimamente associados à celulose. Enquanto a celulose, como substância química, contém exclusivamente a D-glicose como unidade fundamental, as polioses são polímeros de fácil hidrólização por ácidos e seus componentes monoméricos são: D-glicose, D-manose, D-xilose, L-arabinose e pequenas quantidades de L-ramnose, além de ácido D-glicorônico, ácido 4-O-metil-D-glicorônico e ácido galacturônico. A maioria das

As polioses nas dicotiledôneas são formadas por açúcares neutros, as pentoses: xiloses e arabinoses (KLOCK, 2005). A principal poliose nas dicotiledôneas é a glicouranoxilana. Frequentemente a base da poliose é a xilose. Dependendo da espécie de madeira, o conteúdo de xilana varia dentro de um limite de 15 a 30% do peso seco da madeira. É formado por unidades β -D-xilopiranoses, unidas por ligações (1 $\rightarrow$ 4). Muitos dos resíduos da xilose contém grupos acetilas nas posições C-2 ou C-3, cerca de 7 acetilas para 10 unidades de xilose, e o ácido 4-o-metil- α -D-glicurônico, na proporção de 1 para 10 unidades de xilose, Figura 2.3. As ligações entre as unidades xilosídicas são facilmente hidrolizadas por ácido, enquanto as ligações dessas unidades com os grupos do ácido urônico são muito resistentes (LEPAGE, 1986; SJOSTROM, 1981).

Figura 2.3 – Fórmula abreviada da glicouranoxilana. Unidades de açúcar: β -D-xilopiranoose (Xylp), e 4-o-metil- α -D-glicurônico (GlcpA). R é um grupo acetil (CH_3CO)
Fonte – Sjöstrom (1981)

Além da glicouranoxilano, nas dicotiledôneas, também existem outras polioses, como a: glucomana e outros polissacarídeos semelhantes aos das coníferas.

A lignina, uma macromolécula de natureza aromática e entrecruzada, encontra-se intimamente associada aos polissacarídeos (polioses). A lignina se apresenta como o componente mais hidrofóbico da madeira, atuando como material cimentante ou adesivo entre as células, conferindo dureza e rigidez à parede celular e, juntamente com alguns extrativos, previne a degradação, atuando como meio de defesa contra patógenos, insetos e herbívoros (MARCELO, 2007). A lignina está presente na maioria das plantas, mas a sua composição não é idêntica em todas elas. De fato, as ligninas nas madeiras de fibras longas (coníferas), fibras curtas (folhosas) e gramíneas possuem estruturas básicas diferentes. Os teores de lignina variam de 23 a 33%, entre as espécies de madeira, de acordo com Klock (2005); Miller (1999) e Sjöstrom (1981).

As ligninas são constituídas por unidades fenilpropano e possuem uma estrutura química que difere de acordo com sua origem: coníferas ou dicotiledôneas. A lignina origina-se a partir da polimerização desidrogenativa (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários: álcool trans-coniferílico, álcool trans-sinápílico e álcool para-trans-cumárico, Figura 2.4; estes são formados a partir de unidade de D-glicose por uma variedade de reações enzimáticas, envolvendo oxidação, redução, aminação, desaminação, descarboxilação etc, (LEPAGE, 1986; MILLER, 1999; SJOSTROM, 1981). Esses álcoois, denominados monolignóis, possuem diferenças nos grupos substituintes do anel aromático e são os respectivos precursores primários das unidades conhecidas como p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S) (MARCELO, 2007).

Figura 2.4 – Precursores da lignina: 1, álcool p-cumárico; 2, álcool coniferílico; 3, álcool sinápílico
Fonte – Sjostrom (1981)

O resultado final da polimerização das unidades estruturais básicas da lignina é uma estrutura heterogênea onde as unidades básicas são unidas por ligações carbono-carbono e ligações éter.

O sistema de nomenclatura das unidades estruturais da lignina é fundamentado na unidade básica fenilpropano, C₆C₃. Os átomos de carbono do grupo propanóide (C₃) são designados através de letras gregas, sendo que o carbono ligado ao grupo aril é denominado α , enquanto que os demais são indicados pelas letras β e γ , sequencialmente. No caso do anel aromático, os átomos de carbono são numerados a partir do carbono ligado à cadeia alifática, Figura 2.5.

Figura 2.5 – Esquema de numeração dos átomos de carbono da unidade estrutural básica da lignina: p-hidroxifenila ($R_1 = \text{OH}$ e $R_2, R_3 = \text{H}$); guaiacila ($R_1 = \text{OH}$ e $R_2 = \text{H}$ e $R_3 = \text{OCH}_3$) e Siringila ($R_1 = \text{OH}$ e $R_2, R_3 = \text{OCH}_3$)
Fonte – Marcelo (2007)

Marcelo (2007) e Veloso; Nascimento e Moraes (1993) mostraram que as ligninas apresentam uma estrutura macromolecular cujas unidades monoméricas não se repetem de modo regular. Assim, tem-se a ocorrência de ligações carbono-carbono entre cadeias alifáticas C_3 (cadeias abertas) de duas unidades (β - β' , α - α' , α - β'), entre estas e anéis aromáticos (β -5', β -1', α -1', β -6'), entre carbonos e núcleos aromáticos (5-5'), além de ligações tipo éter (etéricas), envolvendo cadeias alifáticas e anéis aromáticos (α -O-4', em estruturas fenilcumarânicas, β -O-4') ou, apenas, cadeias alifáticas (α - γ' , em estruturas pino ou siringorresinólicas), Figura 2.6.

A Tabela 2.1 apresenta os principais tipos de ligações encontradas mais frequentemente entre os monômeros das subestruturas de ligninas.

Tabela 2.1 – Principais tipos de ligações encontradas na estrutura de ligninas

Tipo de ligação entre monômeros	Exemplo de substrato
β -O-4'	1
β -O-4'	2
α -O-4'	3
β -5'	4
α -O-4'	4
α -6' β -6'	5
5-5'	6
4-O-5'	7
β -1'	8
β - β'	9
α - β	10
γ - γ'	11

Figura 2.6 – Principais subestruturas presentes em ligninas
 Fonte –Veloso; Nascimento; Morais (1993)

Quase todas as espécies de coníferas possuem lignina tipo guaiacil, composta de unidades fenil propano com um oxigênio fenólico e um grupo metoxila, derivados do álcool coniferílico (GEIB et al., 2008; LEPAGE, 1986). Uma lignina típica de coníferas contém os seguintes grupos funcionais para cada centena de unidades estruturais: metoxila, hidroxila fenólica, hidroxila alifática, benzila alcoólica ou éter e carbonila, Figura 2.7.

Figura 2.7 – Fórmula esquemática bi-dimensional de uma lignina de conífera
Fonte – Lepage (1986)

A lignina das dicotiledôneas possui unidades estruturais do tipo guaiacil e do tipo siringuil, de tal forma que é considerada um copolímero dos álcoois sinapílico e coniferílico em proporções que variam conforme a espécie de madeira, Figura 2.8.

Figura 2.8 – Fórmula esquemática bi-dimensional de uma lignina de dicotiledônea
Fonte – Lepage (1986)

Além dos constituintes da madeira, compostos orgânicos e inorgânicos também são encontrados. Os compostos orgânicos de baixa massa molar formam os extrativos da madeira que contribuem na definição de propriedades como cor, odor, resistência à demanda biológica, densidade, higroscopicidade e inflamabilidade. Os extrativos incluem taninos, compostos polifenólicos, materiais corantes, óleos essenciais, gorduras, resinas, ceras e goma de amido simples. Estes compostos são denominados extrativos porque podem ser removidos da madeira com o uso de solventes como água, álcool, acetona, benzeno ou éter. Os extrativos podem constituir de 5 a 30% das substâncias presentes na madeira, dependendo da espécie.

Os componentes inorgânicos geralmente constituem entre 0,2 e 1% das substâncias presentes na madeira, embora grandes valores sejam ocasionalmente registrados. As cinzas são constituídas basicamente por sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos; como contra-íons mais comuns têm-se cálcio, potássio, magnésio e manganês. Nas árvores, o conteúdo de minerais varia com a espécie, a disponibilidade no solo, a necessidade individual e a época do ano (MILLER, 1999; MORI et al., 2003).

2.2 Tratamento térmico da madeira

Modes (2010) descreve que os processos de modificação da madeira podem ser divididos em quatro tipos: química, térmica, superficial e por impregnação, sendo que a modificação térmica é o que mais tem evoluído em termos comerciais nos últimos anos, devido principalmente ao baixo custo do processo.

O objetivo do tratamento térmico é melhorar as propriedades da madeira somente com o uso de calor. A extensão das alterações térmicas depende de vários fatores como, por exemplo, espécie de madeira, temperatura final do tratamento, atmosfera predominante e duração do tratamento térmico. Dependendo da duração e da temperatura no processo de tratamento térmico, a madeira apresenta melhorias na estabilidade dimensional, resistência contra intempéries, propriedades de molhabilidade, ligação com adesivos hidrofóbicos e contra a demanda biológica. Há redução no teor da umidade de equilíbrio e nas propriedades de inchamento. Outro fator importante é que o processo de tratamento térmico pode fornecer a coloração escura à madeira, característica que, normalmente, ocorre em espécies tropicais.

A temperatura e duração do tratamento térmico geralmente variam de 180 a 280 °C e de 15 min a 24 h, de acordo com o processo de tratamento, espécie de madeira, tamanho das amostras, quantidade de umidade na amostra, propriedades mecânicas desejadas, resistência à demanda biológica e estabilidade dimensional do produto final (KORKUT; HIZIROGLU, 2009).

Algumas diferentes metodologias de tratamento térmico desenvolvidas com fins industriais, patenteadas e comercializadas na Europa, são descritas abaixo.

2.2.1 Processo Le Bois Perdure

O processo de aquecimento da madeira, conhecido como Le Bois Perdure, foi desenvolvido na França, pela companhia BCI-MBS e, posteriormente, adquirido pela indústria PCI Technologies Inc. A Universidade de Quebec, localizada em Chicoutimi (UQAC) e a indústria PCI Technologies Inc. trabalharam em conjunto com objetivo comum de dominar a tecnologia de tratamento térmico da madeira para espécies encontradas no Canadá (PERDURE, 2009).

O processo Perdure consiste em submeter a madeira a altas temperaturas, uma única vez, pelo processo de pirólise em atmosfera controlada. A madeira é aquecida até o centro por temperaturas superiores a 200 °C e nenhum produto químico é aplicado. No final do tratamento, antes da abertura da porta do forno, o resfriamento ocorre por injeção de água em seu interior, sendo que esta se transforma em vapor. A injeção de água tem por objetivo evitar o resfriamento brusco e deterioração do material. Este processo melhora as propriedades físico-mecânicas da madeira e sua resistência à demanda biológica. O tratamento Perdure produz um novo material que, naturalmente, é superior à madeira. O ciclo de tratamento é constituído de três fases, sendo elas: eliminação da água livre; eliminação da água de impregnação e o tratamento térmico. Este último consiste na modificação da estrutura macromolecular da madeira, que só é alcançada quando a madeira é submetida a altas temperaturas, em que álcoois, alcatrão e resinas migram a partir das células e ficam na parede celular, formando uma barreira protetora que impede ou diminui o apodrecimento, quando a madeira é exposta.

2.2.2 Processo RetiWood

O processo de tratamento térmico da madeira conhecido como RetiWood, foi desenvolvido e patenteado na França, pela Saint Etienne “Ecole des Mines, em 1997 (RETIWOOD, 2009).

Inicialmente, neste processo, há secagem da madeira com temperatura entre 160 e 180 °C. Nesta temperatura, a madeira não sofre modificações e seu estado continua a ser reversível. A partir deste ponto, as modificações da madeira serão definitivas, sendo que, sua tonalidade original, parâmetros de estabilidade e durabilidade serão modificados progressivamente. O processo de retificação será realizado em uma faixa de temperatura para cada espécie de madeira, dependendo da temperatura de transição vítrea (RETIWOOD, 2009), ou seja, a temperatura na qual um polímero amorfo começa a amolecer (KLOCK, 2005). A temperatura no processo RetiWood pode atingir até 240 °C e, para que a madeira não se degrade, é necessário um perfeito controle do elemento oxigênio, que é capaz de permitir a combustão da madeira. Este é o pior inimigo do tratamento térmico, pois o objetivo do processo é o de preservar as qualidades da madeira. A presença do oxigênio em um forno não só leva a riscos de combustão, mas também a uma maior degradação dos componentes da madeira. A retificação requer um forno que permita unir o calor do próprio processo e os parâmetros atmosféricos. Assim, o tratamento térmico é realizado em atmosfera inerte, o que torna o processo RetiWood único, conferindo durabilidade e estabilidade à madeira e conservando a maior parte de suas propriedades mecânicas (RETIWOOD, 2009).

O processo de secagem, a temperatura e o tempo em que a madeira é exposta ao tratamento térmico são fatores que condicionam a qualidade do tratamento. Após o alcance da temperatura máxima, a madeira é resfriada por aspersão e, progressivamente, volta a sua temperatura normal, na qual irá manter a estabilidade e a durabilidade adquiridas no tratamento térmico.

2.2.3 ThermoWood

ThermoWood é um método desenvolvido pela VTT, na Finlândia, e registrada pela Finished ThermoWood Association.

Este processo é baseado no aquecimento da madeira a temperaturas entre 180 e 250 °C, em atmosfera controlada, com vapor de água, o qual, segundo o fabricante,

protege a madeira e influencia em suas alterações químicas. Em temperaturas acima de 200 °C, a madeira sofre alterações químicas, como degradação da celulose e hemiceluloses. O método desenvolvido pela VTT é diferente de outros métodos porque utiliza o gás nitrogênio como proteção e alguns processos são realizados sob pressão. Nestas condições, o processo ThermoWood escurece a madeira, tornando-a mais estável sob diferentes condições de umidade, em comparação com a madeira normal, e melhora suas propriedades de isolamento térmico para aplicações em interiores como banheiros e saunas. Se o tratamento térmico for realizado em temperaturas elevadas, a madeira torna-se resistente à deterioração, mas com consequente perda nas suas propriedades mecânicas.

O processo ThermoWood foi dividido em três fases:

- Primeira fase: Aquecimento e secagem.

Usando calor e vapor, a temperatura no forno alcança rapidamente o valor de 100 °C. Posteriormente, a temperatura é elevada a 130 °C e, neste período de tempo, a madeira é seca, com sua umidade próxima de zero por cento.

- Segunda fase: Tratamento térmico.

Uma vez que as temperaturas de secagem foram atingidas, a temperatura do forno é elevada entre 185 e 215 °C, permanecendo constante por duas ou três horas, dependendo da aplicação final do produto.

- Terceira fase: Resfriamento e condições de umidade.

A fase final consiste em reduzir a temperatura entre 80 e 90 °C, por meio de aspersão de água, com a finalidade de deixar a madeira em um nível utilizável, com umidade entre 4 e 7%, Figura 2.9.

Figura 2.9 – Diagrama do processo de produção

O processo ThermoWood apresenta duas classes padrões para o tratamento térmico da madeira: Thermo-S e Thermo-D. A letra S, no padrão Thermo-S, significa “stability”, com a média de retração e inchamento na direção tangencial entre 6 e 8%. Recomenda-se este padrão de tratamento para uso interno, como portas, janelas, mobiliários etc. A letra D, no padrão Thermo-D, significa “durability”: além da aparência, a durabilidade biológica é uma propriedade fundamental para as aplicações finais do produto, com média de retração e inchamento na direção tangencial entre 5 e 6 %. Recomenda-se este padrão de tratamento para uso externo, como revestimentos, portas exteriores, mobiliário de jardim etc. Esta diferença nas propriedades se deve à menor temperatura utilizada no tratamento térmico para o padrão Thermo-S, tanto para madeiras moles, quanto para madeiras duras (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

2.2.4 PlatoWood

O processo PlatoWood foi desenvolvido na Holanda, pela companhia Plato International BV, após estudos iniciais nos laboratórios da Royal Dutch Shell. O processo envolve quatro etapas:

- Hidrotermólise: a madeira é aquecida em temperaturas entre 150 e 180 °C, com umidade entre 14 e 20%, sob alta pressão, aproximadamente 7 atm, por um período de 4 a 5 horas;
- Secagem: é realizada em um forno industrial, de maneira convencional, por um período de 3 a 5 dias;
- Etapa de Cura: a madeira é aquecida novamente, entre 150 e 190 °C, em ambiente seco, por um período de 14 a 16 horas;
- Etapa de Condicionamento: a umidade da madeira é elevada para um nível desejado, geralmente entre 4 e 6 %, por um período de 2 a 3 dias.

Dependendo da espécie da madeira e de sua espessura, este tempo pode ser menor (PLATO INTERNATIONAL BV, 2002; MILITZ; TJEERDSMA, NORDIC WOOD).

2.3 Alterações químicas no conteúdo de carbono

A parede celular da madeira é uma estrutura complexa formada por camadas de celulose, hemiceluloses, lignina. No tratamento térmico, as moléculas destes

polissacarídeos sofrem diferentes mudanças, dependendo do tipo e do nível de temperatura. Em altas temperaturas, os grupos acetilas de hemiceluloses reagem formando ácido acético, o que divide as cadeias de celulose em partes menores. Ao mesmo tempo, o calor produz reações de desidratação e oxidação da celulose, promovendo a condensação da lignina. Estas reações geram combinações que alteram drasticamente as propriedades mecânicas e químicas da madeira. O escurecimento da madeira se deve à combinação de todas as reações citadas (KARTAL; HWANG; IMAMURA, 2007; WAHL et al., 2004).

Windeisen; Strobel e Wegener (2007) obtiveram as alterações químicas da espécie Beech, sob três temperaturas: 180, 200 e 220 °C, e compararam com uma amostra de referência. A análise elementar mostrou que o aumento na porcentagem de carbono da madeira tratada com calor pode ser um indicador da intensidade do tratamento térmico. O aumento da porcentagem de carbono revela a eliminação de grupos funcionais contendo predominantemente oxigênio (grupos hidroxilas, carbonila e acetila), Figura 2.10. Boonstra e Tjeerdsma (2006) trataram termicamente *Pinus radiata* e *Scots pine* em temperaturas inferiores a 200 °C, e o tempo de tratamento variando de 0,5 a 16 horas. Com o aumento da temperatura houve um leve aumento no conteúdo de carbono de 1%. A descarboxilação (que é a liberação do ácido acético a partir da hemicelulose) resulta na redução do conteúdo de oxigênio. Reações de condensação também contribuem para a perda de hidrogênio e oxigênio.

Figura 2.10 – Porcentagem de carbono para a *Beech* tratada termicamente
Fonte – Windeisen; Strobel; Wegener (2007)

As espécies *Beech* e *Pine* tratadas termicamente a 240 °C, em atmosfera inerte de gás nitrogênio, por 8 h, com diferentes tempos de tratamento, foram analisadas por Inari et al. (2009), quanto à porcentagem dos grupos hidroxilas livres, com anidrido acético, pois este reage facilmente com os grupos hidroxilas da parede celular. A acessibilidade dos grupos hidroxilas reduziu fortemente, o que pode ser observado pelo menor ganho de massa nas amostras obtidas após acetilação. A reatividade dos grupos hidroxilas é inversamente proporcional para a intensidade do tratamento, sendo que, para perda de massa superior a 25 %, a reatividade de ambas as espécies tende a zero. Os autores concluíram que houve um aumento no conteúdo de carbono.

2.4 Alterações químicas das polioses

As polioses são amorfas, cadeias ramificadas, altamente desordenadas, não cristalinas, heteropolímeros de relativamente fácil hidrolização em temperaturas elevadas, até mesmo sem a presença de um catalisador ácido (BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006). Poncksac et al. (2006) descrevem que as hemiceluloses são os componentes mais reativos da parede celular, pois elas degradam em baixas temperaturas, entre 160 e 220 °C, devido a sua baixa massa molecular.

Segundo estudos de Esteves; Graça e Helena (2008) e Pétrissanas et al. (2003), o aumento na temperatura durante o tratamento térmico proporciona a desacetilação das hemiceluloses, o que leva à formação do ácido acético, sendo que este atua como um catalisador de despolimerização. Tjeerdsma e Militz (2005) descrevem que a desacetilação das hemiceluloses é causada pela dissociação de um grupo acetil ligado como um grupo éster na hemicelulose. A Figura 2.11 apresenta a reação de hidrólise ácida do éster em presença de água.

Figura 2.11 – Formação de acetil a partir de um grupo éster na hemicelulose

Fonte – Tjeerdsma e Militz (2005).

Os carboidratos monoméricos podem ser degradados por hidrólise ácida, gerando hidroximetil furfural (HMF) para hexoses e furfural para pentoses. Estas reações levam à perda de massa das amostras, Figura 2.12, (BOONSTRA;

TJEERDSMA, 2006; INARI et al.; 2009; LI; HENRIKSSON; GELLERSTEDT, 2005; TJEERDSMA; MILITZ, 2005).

Figura 2.12 – Sequência de reações para decomposição consecutiva e reações de degradação da celulose e hemicelulose (xilano)

Fonte – Li; Henriksson; Gellerstedt (2005)

Como divulgado por vários autores, tais como Brito et al. (2008), Esteves; Graça e Pereira (2008), Hakkou; Pétrissans e Gérardin (2006) e Li; Henriksson e Gellerstedt (2005), as alterações na composição química da madeira dependem da intensidade do tratamento térmico, o que se reflete nos valores de perda de massa. As hemiceluloses são afetadas primeiramente pela redução no conteúdo de xilose, arabinose, galactose e manose, por meio de hidrólise ácida. A degradação inicia-se pela desacetilação das hemiceluloses, seguida pela despolimerização dos polissacarídeos e catalisados pela liberação do ácido acético. Com aumento da intensidade do tratamento térmico, há redução no conteúdo de açúcares, tais como xilose e arabinose e, nesse sentido, as xilanas dos eucaliptos são mais susceptíveis à degradação térmica que as manoses das coníferas.

Windeisen; Strobel e Wegener (2007) estudaram a espécie *Beech* tratada termicamente, sendo que a solução obtida após a extração com água fria para a amostra a 180 °C (BS1) foi caracterizada por meio de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Figura 2.13. O espectro indica que as polioses começam parcialmente a se solubilizar em água, uma vez que as bandas de absorção ocorreram em maior intensidade, por exemplo, em 1115 e 1050 cm^{-1} (C–O) e em 898 cm^{-1} (C₁: ligações glicosídicas entre unidades de açúcares) ou a

típica vibração da carbonila dos grupos acetilas, em 1740 cm^{-1} , e a correspondente banda (C–O), em 1245 cm^{-1} .

Figura 2.13 – Espectro FTIR de extrativos em água fria da espécie *Beech* tratada termicamente à $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e da referência correspondente
Fonte – Windeisen; Strobel; Wegener (2007)

Com exceção das vibrações relativas aos grupos acetilas, algumas destas bandas de absorção começam novamente a reduzir após tratamento térmico em temperaturas maiores, por exemplo, a 220°C .

A quantidade de polioses reduz progressivamente com o aumento da temperatura. Assim, amostras tratadas a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ contêm aproximadamente um terço do conteúdo natural de xilana e a baixa quantidade desta poliose pode desempenhar um papel importante para a melhor durabilidade da madeira, Figura 2.14. Além disso, os produtos da degradação podem sofrer reações de condensação e, portanto, não estarão mais disponíveis para os fungos. A degradação das unidades de açúcares também se reflete na redução dos grupos acetilas e grupos hidróxidos alifáticos (WINDEISEN; STROBEL; WEGENER, 2007).

Figura 2.14 – Comparação da porcentagem dos polissacarídeos da espécie *Beech* antes e após o tratamento térmico

Fonte – Windeisen; Strobel; Wegener (2007).

Os grupos acetilas, hidróxidos alifáticos e fenólicos sofrem alterações para a madeira tratada termicamente. A Tabela 2.2 mostra a variação destes. Os resultados nas amostras tratadas à temperatura de 180 e 200 °C são praticamente iguais para a porcentagem de acetilas. Entretanto, a temperatura afeta fortemente a amostra tratada a 220 °C, sendo que o grupo acetil foi reduzido a menos da metade. Os grupos hidróxidos alifáticos e fenólicos foram calculados por meio dos grupos acetilas determinados após a acetilação. A quantia de grupos acetil presente na madeira tratada e não tratada antes da acetilação é levada em consideração e subtraída dos valores de cálculos. Com o aumento da temperatura do tratamento, a porcentagem de grupos fenólicos aumentou significativamente, se comparada à madeira não tratada. Isto confirma que parte da lignina começa a sofrer alterações térmicas, entretanto um aumento nos constituintes com grupos fenólicos livres começa a ocorrer nas amostras analisadas. Os grupos fenólicos também podem contribuir para pH abaixo de 4.

Tabela 2.2 – Quantia de grupos acetilas, hidróxidos alifáticos e fenólicos nas amostras de referência (REF) e tratadas termicamente (180, 200 e 220 °C)

Amostra	REF (%)	180 °C (%)	200 °C (%)	220 °C (%)
Acetila	3,96	2,89	3,02	1,79
Fenólico OH	0,15	0,32	0,50	1,49
Alifático OH	5,56	5,6	5,39	3,38
Σ OH	5,71	5,92	5,88	4,88

Fonte – Windeisen; Strobel; Wegener, (2007)

Comparada à amostra de referência, a amostra tratada a 220 °C contém aproximadamente 60% dos grupos hidróxidos alifáticos. Isto significa que, além da decomposição térmica dos polissacarídeos, que pode inicialmente causar um ligeiro aumento dos grupos hidróxidos alifáticos, futuras reações como oxidação e desidratação podem ocorrer. As polioses são termicamente menos estáveis que a celulose, porém os grupos hidroxilas da celulose não serão degradados tão rapidamente quanto os grupos hidroxilas das polioses. O restante dos grupos hidróxidos alifáticos no material tratado termicamente deve estar associado principalmente às unidades de celulose, em que a análise dos açúcares revela uma extensa degradação das polioses. Assim, a decomposição dos polissacarídeos pode ser atribuída quase que exclusivamente às polioses. A redução nos grupos hidroxilas da madeira faz com que haja menor absorção de água e consequente alteração nas propriedades de inchamento e retratibilidade (WINDEISEN; STROBEL; WEGENER, 2007).

Com a possível hidrólise dos grupos acetilas das polioses e a consequente formação do ácido acético, os resultados obtidos para o pH das amostras tratadas termicamente são menores do que os da referência, abaixo de quatro, Figura 2.15. Os mais baixos valores de pH devem ser considerados quando se visa o uso de madeiras tratadas termicamente em, por exemplo, junto a metais, devido a possíveis efeitos de corrosão, (TJEERDSMA; MILITZ, 2005; WINDEISEN; STROBEL; WEGENER, 2007).

Figura 2.15 – Comparação dos resultados de pH para a madeira tratada termicamente
Fonte – Windeisen; Strobel e Wegener (2007)

2.5 Alterações químicas da celulose

De acordo com Mitsui; Inagaki e Tsuchikawa (2008), os grupos hidroxilas da celulose se degradam na seguinte ordem de regiões: amorfa, semicristalina e cristalina, sendo que há uma correlação direta entre a diminuição na massa da madeira e a redução dos grupos hidroxilas da celulose, após o tratamento térmico. A região da celulose cristalina aumenta devido à degradação da celulose amorfa. Estes resultados dificultam o acesso das moléculas de água aos grupos hidroxilas, contribuindo para a redução da umidade de equilíbrio em adição aos principais efeitos causados pela degradação das hemiceluloses (BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006; ESTEVES; GRAÇA; PEREIRA, 2008; INARI et al., 2009).

A maior estabilidade da celulose em relação às hemiceluloses pode ser atribuída à sua alta ordenação na estrutura cristalina e à presença de microfibrilas, que protegem a cadeia contra o ataque de ácidos durante a hidrólise. A acessibilidade das ligações glicosídicas da celulose é muito limitada se comparada à das hemiceluloses e, por isso, a difusão ácida através da estrutura celulósica é dificultada. O efeito da degradação da celulose começa a ser importante em torno de 220 °C (BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006; LI; HENRIKSSON; GELLERSTEDT, 2005).

Akgul; Gumuskaya e Korkut (2007) estudaram as alterações na cristalinidade da celulose nas espécies *Scots pine* e *Uludag fir*, por meio de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). As amostras foram tratadas a 120, 150 e 180 °C, entre 6 e 10 horas, sendo que a cristalinidade para ambas as espécies aumentou gradualmente com a elevação da temperatura e a cristalinidade do *Scots pine* foi maior. O aumento da cristalinidade em regiões amorfas pode ser explicado pela reorganização ou reorientação das moléculas de celulose no interior dessas regiões.

2.6 Alterações químicas da lignina

A estrutura da lignina difere nas coníferas e dicotiledôneas. A lignina é considerada o componente mais estável da madeira durante o tratamento térmico e tem um comportamento termoplástico após 150 °C.

Boonstra e Tjeerdsma (2006) e Esteves; Graça e Pereira (2008) demonstraram que a porcentagem de lignina em amostras aumentava ligeiramente durante o tratamento térmico, devido principalmente às reações de degradação das

hemiceluloses e celulose. As reações de condensação da lignina contribuem para este o seu aumento, particularmente em temperaturas superiores a 185 °C. Após aquecimento, ocorre um aumento nos compostos fenólicos, como por exemplo, nos ácidos sinapaldeído, siringaldeído, coniferaldeído, siríngico e ácido vanílico, que se deve à degradação da lignina, já que esses compostos são geralmente considerados produtos da pirólise da lignina.

Windieisen e Wegener (2008) determinaram as alterações na composição química da lignina após tratamento térmico para as espécies de *Beech* e *Oak*. Em um processo conhecido como tratamento térmico de transição, as amostras foram tratadas em faixas de temperaturas entre 135 a 210 °C para *Beech*, e de 200 a 280 °C para *Oak*. Já para o processo conhecido como tratamento térmico de combustão, as temperaturas do tratamento variaram entre 160 a 260 °C para a espécie de *Beech* e, de 220 a 315 °C para a espécie de *Oak*. As análises da lignina ocorreram por meio de: Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia de Fluorescência e Extração com Acetona, analisada por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS). A técnica de FTIR demonstrou mudanças na banda de absorção nos grupos funcionais e no sistema aromático da lignina (normalizada em 1050 cm⁻¹) depois do tratamento térmico de combustão para as espécies *Beech* e *Oak*, Figura 2.16.

Um importante efeito de degradação dos grupos funcionais começa aparentemente pela troca da banda carbonila C=O em 1745 cm⁻¹, e a absorção de C–O em 1245 cm⁻¹, sendo devida aos grupos carboxílicos (principalmente pelos grupos acetilas em dicotiledôneas). A alta intensidade na vibração da cadeia aromática em 1600 e 1505 cm⁻¹, e a mudança para 1510 cm⁻¹ foram consequências da divisão dos hidrocarbonetos alifáticos nas cadeias laterais da lignina, ou reações de condensação. A existência de mais estruturas condensadas será confirmada pela alta intensidade da absorção em 1330 cm⁻¹, bem como a mudança de 1245-1220 cm⁻¹ (KOTILAINEN et al., 2000; WINDIEISEN; WEGENER, 2008).

Figura 2.16 – Em (a), comparação do espectro FTIR da espécie *Beech* e, em (b), comparação do espectro FTIR da espécie *Oak*, ambos através do tratamento térmico de transição e de combustão
Fonte – Windieisen e Wegener (2008)

Por meio da microscopia de fluorescência, nenhuma mudança significativa foi detectada nas imagens em temperaturas abaixo de 200 °C. As partes manchadas sob a luz amarela representam a lignina que permanece praticamente inalterada, Figura 2.17.

Figura 2.17 – Microscopia de fluorescência da espécie *Beech* em 100 °C (a); entre 150 e 200 °C após a combustão (b)

Fonte – Windieisen e Wegener (2008)

Em altas temperaturas, acima de 250 °C, a lignina sofre alterações, podendo ser reações de condensação no meio da lamela média. As mudanças que ocorrem em parte da lignina para a espécie *Beech*, após o tratamento térmico, puderam ser observadas por meio da extração com solventes orgânicos. A cor do extrato de acetona mudou para marrom e, por análise de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC/MS), a degradação da lignina pode ser determinada pela ocorrência de uma lignana (syringaresinol), Figura 2.18.

Windieisen; Strobel e Wegener (2007) relatam que a lignana pode contribuir para melhor durabilidade da madeira tratada termicamente devido à ativação biológica das lignanas.

Figura 2.18 – Em (a), extração com ciclo hexano e acetona para a espécie *Beech*: referência e tratada termicamente. Em (b), espectro de GC/MS dos respectivos extratos
Fonte – Windieisen e Wegener (2008)

2.7 Alterações químicas nos extrativos

Segundo Shebani; Reenen e Meincken (2008), a madeira contém pequenas quantidades de extrativos que incluem, dentre outros, lipídios, compostos fenólicos, terpenóides, ácidos graxos, ácidos resinosos, esterol e ceras. Geralmente, o conteúdo de extrativos varia entre 2 e 5 %, mas pode chegar a 15 %. Embora os extrativos contribuam com uma pequena porcentagem na composição total da madeira, eles têm influência decisiva em suas propriedades, tais como: cor, odor, sabor, e resistência à demanda biológica, sendo que a qualidade da madeira pode ser afetada pela quantidade e tipo de extrativos.

Os extrativos podem ser obtidos através de água quente ou solventes orgânicos, por exemplo, etanol, ciclo-hexano, benzeno, entre outros. Os materiais solúveis em água incluem sais, açúcares simples, polissacarídeos e algumas substâncias fenólicas (KLOCK, 2005). Alguns desses materiais solúveis em água são relativamente

solúveis em muitos solventes orgânicos. Consequentemente, os extrativos solúveis em solventes orgânicos podem conter uma fração dos extrativos solúveis em água. Os extrativos que são solúveis em solventes orgânicos incluem ácidos graxos, ésteres, substâncias insaponificáveis etc.

Windeisen; Strobel e Wegener (2007) estudaram a porcentagem de extrativos na espécie *Beech*, para amostras tratadas termicamente em temperaturas de 180, 200 e 220 °C, em relação às amostras de referência (REF 1, 2 e 3). O aumento na porcentagem de extrativos ocasionado pelo tratamento térmico reflete claramente que o tratamento proporciona alterações dentro da madeira, Figura 2.19 a,b. Nos extrativos extraídos em solvente orgânico, uma mudança de polaridade pode ser observada entre o segundo e o terceiro estágio do tratamento térmico, Figura 2.19 a. Isto se deve ao fato de que parte da lignina se torna solúvel. A Figura 2.19 b mostra a quantidade de extrativos obtidos após extração com água quente e fria, para as diferentes temperaturas do tratamento térmico, comparada à referência. A porcentagem de extrativos em água reduz com o aumento da temperatura do tratamento térmico.

Figura 2.19 – Comparação da porcentagem de extrativos após a extração com solventes orgânicos (a), e após a extração com água (b)

Fonte – Windeisen; Strobel; Wegener (2007)

Brito et al. (2008) determinaram os teores de extrativos para as espécies *Eucalipto saligna* e *Pinus caribae* var. *hondurensis*, tratadas termicamente em forno elétrico, à temperatura de 180 °C. Concluíram que o teor de extrativos aumentou para o eucalipto e reduziu para o pínus.

O teor de extrativos e a composição química do *Eucalipto globulus* (*E. globulus*) tratado com calor foram descritos por Esteves; Graça e Pereira (2008), Tabela 2.3. O tratamento térmico foi realizado em uma autoclave superaquecida, com vapor saturado em 190 °C, durante 2 e 12 h e, em 200 °C, durante 12 h, e a correspondente perda de massa foi de 4,8%, 8,5% e 11,9%. Também, o tratamento foi realizado em um forno, com temperaturas de 170 °C por 6 h, e de 190 °C, por 6 e 24 h, com perda de massa de 1,1%, 4,8% e 9,5%. A composição dos extrativos foi analisada por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (GC-MS), com a utilização de água, etanol e diclorometano como solvente. A composição química foi determinada de acordo com a norma Tappi T 264 cm-97; a porcentagem de lignina insolúvel foi determinada de acordo com a norma Tappi om-88, Tappi 1988b e a lignina solúvel de acordo com a norma Tappi UM 250. A porcentagem de açúcares foi determinada de acordo com a norma Tappi 249 cm-00 (TAPPI, 1985).

Tabela 2.3 – Teores de extrativos e composição química da espécie *E. globulus* tratada termicamente

	Perda de massa (%)	Composição química (%)									
		Extrativos	Lignina insolúvel	Lignina solúvel	Lignina total	Gluc.	Xil.	Man.	Gal.	Arabi.	Total
Auto-clave	Não tratada	8,9	20,8	3,9	24,7	44,0	11,2	2,1	1,3	0,6	92,8
	4,8	17,4	21,8	1,9	23,7	45,5	7,2	1,7	1,1	0,5	97,1
	8,5	18,9	25,5	0,9	26,4	46,9	5,0	1,9	0,6	0,2	99,9
	11,9	17,5	31,0	0,7	31,8	46,4	3,3	1,7	0,6	0,2	101,5
Forno	Não tratada	8,9	20,8	3,9	24,7	44,0	11,2	2,1	1,3	0,6	92,8
	1,1	15,1	19,6	3,6	23,2	45,1	11,1	1,5	0,9	0,5	97,4
	4,8	19,3	20,9	2,9	23,8	48,9	8,6	1,6	0,7	0,3	102,2
	9,5	9,2	31,1	2,5	33,5	49,5	5,4	1,4	0,5	0,0	99,5

Fonte – Esteves; Graça; Pereira (2008)

As porcentagens de extrativos foram praticamente o dobro após o tratamento térmico, exceção apenas para a amostra tratada no forno por 24 h, à temperatura de 190 °C. Estas mudanças sugerem claramente que o tratamento térmico causa

alterações na madeira. Quando a perda de massa é superior a 6%, o rendimento na porcentagem de extrativos começa a reduzir. O principal aumento no teor de extrativos foi registrado em função do solvente utilizado, sendo que a maior concentração foi obtida no etanol, seguido pela água e diclorometano, Figura 2.20, como resultado da degradação dos polissacarídeos.

Figura 2.20 – Variação na porcentagem de extrativos em diclorometano, etanol e água, e total, em eucalipto tratado termicamente em autoclave e forno com perda de massa

Fonte – Esteves; Graça e Pereira (2008)

Os extrativos que foram obtidos no solvente diclorometano são glicerol, ácidos graxos, alguns compostos fenólicos e esterol. Nos extrativos obtidos a partir do etanol, grande quantidade de ácido gálico foi encontrada, enquanto os extrativos removidos com água, na maior parte apresentaram compostos fenólicos, açúcares e alguns ácidos graxos.

Hakkou; Pétrissans e Gérardin (2006) descrevem que as alterações nos teores de extrativos começam a ser significativos nas madeiras tratadas termicamente acima de 200 °C, sendo que a geração de novos extrativos não contribui para a maior durabilidade da madeira. Deve-se este comportamento dos extrativos, principalmente, ao início da decomposição da hemicelulose, quando a quantidade de extrativos atinge um pico ao redor de 240 °C e reduz com o aumento da temperatura, Figura 2.21.

Figura 2.21 – Geração de extrativos da espécie *Beech* durante tratamento térmico
Fonte – Hakkou; Pétrissans; Gérardin (2006)

2.8 Resistência contra a demanda biológica

Para vários autores, tais como Hakkou; Pétrissans e Gérardin (2006), Repellin e Guyonnet (2005) e Wahl et al. (2004), o tratamento térmico da madeira melhora a sua durabilidade e resistência à degradação por fungos. Entretanto, esta propriedade tem sido questionada na literatura e, definitivamente, é preciso que se realizem mais estudos sobre o assunto.

Segundo Poncsák et al. (2006) e Wahl et al. (2004), o tratamento térmico da madeira aumenta a sua vida útil frente ao ataque de fungos, em ambientes úmidos, devido às mudanças na capacidade de absorção de água da madeira tratada termicamente. Quando a madeira absorve umidade do ambiente, as moléculas de água são incorporadas nos polissacarídeos da madeira (celulose e hemiceluloses) por meio de ligações de hidrogênio; tal fenômeno causa o inchamento da madeira. Durante o tratamento térmico, o número de grupos – OH é reduzido na madeira, o que reduz a sua capacidade de absorção de água.

Hakkou; Pétrissans e Gérardin (2006) avaliaram a perda de massa para a espécie *Beech* (*Fagus sylvatica*), em blocos de 20x10x30 mm³, após 16 semanas de exposição ao fungo de podridão branca (*Coriolus versicolor*). O tratamento térmico foi realizado em atmosfera inerte de gás nitrogênio, com temperaturas entre 20 e 280 °C, e a taxa de aquecimento foi de 20 °C.min⁻¹. Os autores descreveram que com o tratamento térmico há geração de novos extrativos. Deste modo, a avaliação foi realizada para amostras com os novos extrativos gerados e para amostras livres de

extrativos (sem extrativos). A remoção dos extrativos foi realizada com ciclohexano, seguido por tolueno/etanol. Ambas as amostras apresentaram significativa perda de massa para tratamentos realizados em baixa temperatura, entre 20 e 180 °C, Figura 2.22.

Figura 2.22 – Perda de massa para espécie *Beech* tratada termicamente após ataque de fungos
Fonte – Hakkou; Pétrissans; Gérardin (2006)

A durabilidade das amostras tratadas termicamente em temperaturas acima de 180 °C aumentou consideravelmente e, para blocos tratados a 280 °C, houve uma total inibição da degradação por fungos. Segundo os autores, Hakkou; Pétrissans e Gérardin (2006), a perda de massa nas amostras tratadas termicamente, com os novos extrativos e livres de extrativos, após a temperatura 180 °C, era praticamente a mesma. Assim, concluíram que os extrativos não tiveram nenhuma influência na resistência da madeira ao ataque de fungos.

De acordo com Hakkou; Pétrissans e Gérardin (2006) e Mburu et al. (2007), a degradação dos polissacarídeos da madeira pelo tratamento térmico conduz a uma perda de massa e a uma maior resistência à degradação por fungos. Contudo, esses resultados não podem explicar se a maior durabilidade da madeira se deve à maior degradação da hemicelulose, considerada uma importante reserva nutritiva para os fungos, ou se as modificações químicas na rede celular da madeira levam a um não reconhecimento pelas enzimas dos fungos.

Pessoa; Filho e Brito (2006) analisaram a espécie *Eucalypto grandis* tratado termicamente frente ao ataque de cupins de madeira seca, *Cryptotermes brevis*. As temperaturas utilizadas no processo de tratamento térmico foram de: 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C, a uma taxa de aquecimento de 0,135 °C.min⁻¹. Esse estudo

demonstrou que o grau de ataque de cupins de madeira seca era menor nas amostras tratadas em temperaturas mais elevadas, havendo um aumento na mortalidade dos insetos.

2.9 Alterações nas propriedades físicas

A parede celular da madeira é constituída por microfibrilas de celulose, que formam um esqueleto imerso numa matriz de hemiceluloses e lignina, sendo esta última o material aglutinante (LEPAGE, 1986). O constituinte mais hidrófilo da madeira é a hemicelulose; desta forma, com a alteração deste constituinte pelo tratamento térmico, a variabilidade na estabilidade dimensional pode ser controlada. Reduzir a capacidade da madeira de permutar água com o meio minimiza problemas de contração e inchamento. A menor variação dimensional da peça agrega valor ao produto comercializado, permitindo utilização de madeiras antes descartadas, além de permitir a obtenção de um produto com maior qualidade (BORGES; QUIRINO, 2004).

O ponto de saturação das fibras (PSF) da madeira natural e tratada termicamente foi estudado por Reppellin e Guyonnet (2005), pela calorimetria diferencial de varredura (DSC), seguida por análises químicas para as espécies *Beech* (*Fagus sylvatica*) e *Pinus maritime* (*Pinus pinaster*). Os correspondentes valores para os parâmetros de temperatura (°C) e duração (min) são apresentados para as diferentes amostras na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Parâmetros de tratamento térmico

Número do tratamento	Espécie	Temperatura (°C)	Tempo (min)
A	<i>Beech</i>	Não tratada	Não tratada
B	<i>Beech</i>	200	5
C	<i>Beech</i>	220	5
D	<i>Beech</i>	240	5
E	<i>Beech</i>	260	5
F	<i>Beech</i>	200	60
G	<i>Beech</i>	220	60
H	<i>Beech</i>	200	180
I	<i>Beech</i>	220	180
J	<i>Beech</i>	200	600
K	<i>Pinus maritime</i>	Não tratada	Não tratada
L	<i>Pinus maritime</i>	180	5
M	<i>Pinus maritime</i>	230	5
N	<i>Pinus maritime</i>	240	5
O	<i>Pinus maritime</i>	260	5

Fonte – Reppellin e Guyonnet (2005)

A Tabela 2.5 exhibe os resultados do ponto de saturação das fibras por DSC para a madeira no estado natural e a tratada termicamente. O aumento na temperatura do tratamento térmico leva à redução no PSF para as espécies *Beech* e *Pinus maritime*. Os efeitos de um longo tempo de exposição para madeiras em baixas temperaturas de tratamento térmico parecem ser equivalentes aos efeitos de um curto tempo de exposição para madeiras em alta temperatura. A mesma média nos níveis de redução da umidade pode ser alcançada com os tratamentos E, I e J, que correspondem, respectivamente, a 5 min em 260 °C, 180 min em 220 °C e 600 min em 200 °C. Esta observação é consistente, com a idéia de que a redução da higroscopicidade da madeira segue a relação de Arrhenius como função da combinação de tempo e temperatura.

A composição química média de quatro amostras de madeira natural e tratada termicamente é apresentada na Tabela 2.5 e Tabela 2.6. Com o uso destas tabelas é possível fazer uma relação entre a redução no PSF e as mudanças químicas ocorridas na madeira após o tratamento térmico.

Tabela 2.5 – PSF e composição química da madeira natural e tratada termicamente

Tratamento	PSF (%)	Extrativos (%)	Lignina Klason (%)	Lignina solúvel (%)
A	32,9 (2,2)	0,7 (0,2)	24,3 (0,1)	13,5 (2,7)
B	30,6 (2,1)	1,1 (0,2)	24,3 (0,6)	11,3 (0,8)
C	28,0 (1,6)	2,8 (0,1)	23,8 (0,4)	11,5 (1,3)
D	18,1 (0,8)	4,1 (0,3)	26,5 (0,5)	7,9 (0,3)
E	16,6 (0,9)	5,0 (0,5)	35,4 (1,8)	9,1 (0,5)
F	29,6 (1,8)	1,5 (0,1)	19,9 (0,1)	12,2 (1,5)
G	23,2 (1,3)	4,2 (0,2)	26,6 (0,3)	14,8 (2,4)
H	22,0 (1,0)	3,3 (0,2)	20,3 (0,1)	12,7 (1,6)
I	15,8 (0,9)	5,0 (0,3)	29,7 (0,2)	12,2 (1,0)
J	15,3 (1,8)	4,1 (0,2)	24,6 (0,2)	9,9 (0,1)
K	31,7 (2,1)	–	–	–
L	32,4 (1,5)	–	–	–
M	24,1 (1,2)	–	–	–
N	24,3 (1,2)	–	–	–
O	13,8 (2,2)	–	–	–

Desvio padrão entre parênteses (...).

Fonte – Reppellin e Guyonnet (2005)

Por meio de análise química, a porcentagem de extrativos foi determinada de acordo com a norma ASTM D 1107-96, utilizando uma mistura de etanol e tolueno. A porcentagem da lignina klason foi obtida a partir da madeira livre de extrativos, de acordo com a norma ASTM D 1106-96. A fração de lignina solúvel foi determinada por meio de espectroscopia na região do UV. A quantidade de açúcares obtida pela hidrólise dos polissacarídeos da madeira foi determinada por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

A porcentagem de extrativos aumenta com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento, devido à degradação dos polissacarídeos, Esteves; Graça e Pereira (2008), Hakkou; Pétrissans e Gérardin (2006) e Reppellin e Guyonnet (2005). Entretanto, o conteúdo de extrativos tem influência negligenciada no PSF. Como consequência do tratamento térmico, o PSF reduz com o aumento da temperatura, sendo este discutido em termos da composição química da madeira anidra livre de extrativos.

A fração de lignina solúvel é quase sempre estável, independentemente dos parâmetros utilizados, Tabela 2.5. A quantidade de lignina Klason aumenta com a elevação da temperatura. A 220 °C, a quantidade de lignina aumentou significativamente para tratamentos com duração maior que 60 min. A 200 °C, ela reduziu, para tratamentos entre 60 min e 180 min de duração, e aumentou novamente, para tratamentos com 600 min. Mais precisamente, as porcentagens de lignina Klason nos tratamentos B e J (5 min em 200 °C e 600 min em 200 °C) são muito próximas ($24,3 \pm 0,1\%$ e $24,6 \pm 0,2\%$). Ao mesmo tempo, o PSF é extremamente reduzido ($30,6 \pm 0,2\%$ e $15,3 \pm 1,8\%$). Esta observação mostra que o conteúdo de lignina exerce pouca influência no PSF.

Com relação aos polissacarídeos nas dicotiledôneas, dois tipos estão presentes: hemicelulose (glucuronoxilanas e glucomanas) e celulose. Durante a hidrólise ácida, estas moléculas são despolimerizadas em açúcares simples na solução. Consequentemente, o conteúdo de celobiose e glicose na solução corresponde à celulose da madeira, bem como o conteúdo na solução de xilose e ácido glicurônico corresponde à glicouranoxilana (hemicelulose), e o conteúdo de manose na solução corresponde para a proporção de mananas.

A principal variação em relação aos polissacarídeos, Tabela 2.6, é a redução de xilose na solução; devido ao aumento da temperatura e à duração do tratamento

térmico, o ácido glicurônico apresenta a mesma tendência. Esta observação mostra que a proporção de glucuronoxilana na madeira de *Beech* tratada termicamente é menor que na madeira natural. A hemicelulose é o constituinte da madeira mais sensível termicamente e o primeiro componente da madeira a ser destruído, o que leva a diminuição dos sítios de adsorção de água (principalmente os grupos hidroxilas), que induz a redução no PSF e o inchamento da madeira. A porcentagem da manose é baixa e quase estável, independentemente dos parâmetros utilizados. O conteúdo de glicose e celobiose (celulose) aumenta ligeiramente com o aumento dos parâmetros utilizados. A celulose é resistente na faixa de temperatura de tratamento térmico da madeira, em relação à hemicelulose. Deste modo, a redução no PSF e a porcentagem de glicouranoxilana (hemicelulose) caminham juntas, em que o desaparecimento de sítios de adsorção de água (principalmente grupos hidroxilas) induz a redução no inchamento. Contudo, Reppellin e Guyonnet (2005) concluíram que o principal responsável pela redução no inchamento da madeira é a hemicelulose.

Tabela 2.6 – Porcentagens dos açúcares para a madeira in natura e tratada termicamente

Tratamento	Glicose (%)	Celobiose (%)	Xilose (%)	Ácido glicurônico (%)	Manose (%)
A	33,4 (0,8)	2,3 (0,3)	20,6 (0,9)	12,1 (1,7)	3,3 (0,6)
B	34,3 (1,3)	2,3 (0,4)	18,0 (1,6)	10,9 (2,2)	3,8 (0,7)
C	35,1 (1,0)	2,7 (0,4)	17,4 (0,9)	9,4 (2,1)	3,5 (0,6)
D	38,8 (0,6)	3,4 (0,2)	13,5 (0,2)	8,9 (1,4)	3,4 (0,5)
E	39,7 (1,1)	4,5 (0,8)	6,7 (0,5)	3,9 (2,1)	3,8 (0,3)
F	34,1 (0,4)	3,5 (0,2)	18,5 (0,1)	11,3 (0,5)	4,8 (0,6)
G	34,6 (0,7)	3,9 (0,3)	14,6 (0,6)	10,0 (1,1)	6,5 (3,8)
H	35,0 (0,5)	4,7 (0,3)	11,2 (0,7)	7,9 (0,6)	4,7 (1,0)
I	38,8 (1,4)	4,4 (0,1)	7,2 (0,2)	10,1 (0,3)	3,1 (0,6)
J	35,8 (0,7)	4,4 (0,1)	10,1 (0,4)	4,8 (1,3)	4,2 (0,4)

Desvio padrão entre parênteses (...).

Fonte – Reppellin e Guyonnet (2005).

De acordo com Tjeerdsma e Militz (2005), a higroscopicidade da madeira tratada termicamente pode ser reduzida em até 60% se comparada à não tratada. Li; Henriksson e Gellerstedt (2005) descrevem que a maior estabilidade da celulose em

relação às hemiceluloses pode ser atribuída ao alto grau de cristalinidade e à presença de microfibrilas, o que reduz acessibilidade de água.

As modificações no interior da madeira, que ocorrem com o tratamento térmico, melhoram algumas de suas propriedades, tais como: resistência à demanda biológica, permeabilidade, qualidade nos tratamentos de superfície (BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006; PONCSÁK et al., 2006; UNSAL; AYRILMIS, 2005), e há também um aumento na sua estabilidade dimensional (KARTAL; HWANG; IMAMURA, 2007). Borges e Quirino (2004) relatam que a espécie *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, tratada termicamente, a temperaturas de: 120 °C, 140 °C, 160 °C e 180 °C, condicionada a um ambiente de 65% e de 90% de umidade, à temperatura de 20 °C, apresenta redução na higroscopicidade; portanto, quanto maior a temperatura de tratamento térmico, maior a redução na absorção de umidade.

O comportamento da densidade básica e da retratibilidade volumétrica total da espécie *Eucalyptus grandis* tratada termicamente foi avaliada. Utilizaram-se várias faixas de temperatura no processo de tratamento térmico, sendo elas: 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C. Nas condições experimentais estudadas, o tratamento térmico não influenciou de modo significativo na densidade da madeira. No caso da retratibilidade, houve influência razoável somente na madeira tratada à temperatura de 200 °C. Nesta temperatura, o *Eucalyptus grandis* tratado termicamente apresentou retratibilidade 25% menor em comparação com a madeira de referência (BRITO et al., 2006).

2.10 Escurecimento da madeira tratada termicamente

A cor da madeira é uma propriedade muito importante para o consumidor final. Em espécies de madeira de cor clara, que são geralmente consideradas menos atrativas, o escurecimento é uma importante vantagem do tratamento térmico, dando à madeira um tom tropical, que é valorizado em muitos países.

O método de medição de cor é chamado CIELAB, sendo que o brilho (L^*) representa a diferença entre a luz e o escuro; a^* representa a diferença entre o verde e vermelho, e b^* representa a diferença entre o amarelo e azul.

As variações de cor das amostras de madeiras dependem dos componentes químicos que interagem com luz dentro do comprimento de onda entre 380 – 780 nm. Típicas estruturas moleculares que apresentam grupos cromóforos na madeira

são a lignina, abaixo do comprimento de onda de 500 nm, e os extrativos fenólicos, como taninos, flavonóides, estilbenos, acima de 500 nm, sendo que os extrativos parecem participar menos do que a lignina na formação da cor da madeira tratada com calor. Subprodutos da degradação das hemiceluloses podem levar a madeira a uma tonalidade escura, ou seja, redução de sua claridade. A formação de produtos de oxidação, tais como quinonas, também é referida como a razão para a mudança de cor (ESTEVES et al., 2008; KOCAEFE; PONCSAK e BOLUK, 2008).

A variação dos parâmetros L , a^* e b^* para o gênero *Pinus* em função da temperatura foram estudados por Oliveira (2009). Segundo o autor, o parâmetro (L), responsável pelo brilho, decaiu em direção ao preto, tanto para o cerne quanto para o alburno, porém, o brilho do cerne reduziu mais lentamente do que o do alburno para a espécie *Araucaria angustifolia*. A espécie *Pinus elliotti* mostrou um comportamento muito parecido ao da região do alburno da Araucária. O parâmetro a^* oscilou, apresentando descréscimo para temperaturas de 102 a 140 °C, seguido por um pequeno acréscimo. O parâmetro b^* aumentou ligeiramente, puxando a cor para um tom mais amarelo na Araucária. No *Pinus elliotti*, praticamente não se alterou. Os valores de b^* para ambas as espécies entre 140 e 180 °C foram próximos. Contudo, a Araucária e o *Pinus elliotti* apresentaram grande variação no parâmetro b^* para o tratamento a 200 °C.

As mudanças de cor para as espécies *Pinus pinaster Aiton* e *Eucalyptus globulus Labill*, tratadas termicamente em forno e em autoclave, com temperatura e tempo variando entre 170 e 200 °C, e entre 2 e 24 h foram estudadas por Esteves et al. (2008). A madeira de eucalipto tratada termicamente revelou uma cor uniforme, sendo escurecida com o aumento da intensidade do tratamento. Para o pínus, a extensão da cor é menos uniforme, sendo que a cor depende da relação entre lenho precoce e lenho tardio na superfície das amostras. Também, em alguns casos, houve a formação de manchas escuras na superfície devido à exsudação de algum tipo de resina. Os parâmetros de cores foram determinados pelo método CIELAB, sendo que se constatou que o tratamento com calor, na presença e ausência de ar, escurece a madeira de pínus e eucalipto e, de maneira geral, reduz os componentes das cores vermelho ($+a^*$) e amarelo ($-b^*$). Quanto maior a perda de massa, maior a alteração na cor, e mudanças de cor já são obtidas para pequena perda de massa, da ordem de 2%.

Estas alterações de cores na madeira tratada termicamente também foram observadas nos trabalhos de Gouveia (2008) e Sundqvist (2004).

2.11 Alterações nas propriedades mecânicas

Korkut e Hiziroglu (2009) analisaram as propriedades mecânicas da espécie *Hazelnut* (*Corylus colurna* L.), encontrada no sudeste da Europa e sudoeste da Ásia. As amostras foram tratadas termicamente nas temperaturas de 120, 150 e 180 °C, com intervalos de tempo de 2, 6 e 10 h. Os ensaios realizados foram de: resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0}), módulo de ruptura na flexão (MOR), módulo de elasticidade na flexão (MOE), dureza-Janka, resistência ao impacto, resistência à tração paralela à grã, resistência ao cisalhamento e resistência à tração perpendicular à grã. As amostras analisadas foram ensaiadas com base na Norma Turca (Turkish Standards - TS). Os resultados mostraram que as propriedades mecânicas foram reduzidas com o aumento da temperatura e o tempo do tratamento térmico. O efeito do tratamento térmico foi significativo para todas as variáveis analisadas. A máxima redução nas propriedades mecânicas para todos os ensaios realizados foi para as amostras tratadas a 180 °C, no período de 10 h.

Kocaefe; Poncsak e Boluk (2008) estudaram as espécies *Birch* (*Bétula papyrifera*) e *Aspen* (*Populus tremuloides*). O tratamento térmico foi realizado em atmosfera contendo 80% de nitrogênio e 20% de dióxido de carbono. Acima de 100 °C, 100 g/m³ de vapor de água foi adicionado à mistura gasosa. A taxa de aquecimento foi constante a 20 °C/h e, após atingir a temperatura desejada, a madeira foi mantida no forno por 30 minutos, sendo que o resfriamento foi realizado através de pulverização de água. O máximo da temperatura alcançada foi de 120, 160, 200, 220 e 230 °C. Foram realizados ensaios de MOE, MOR e teste de dureza. Para *Birch*, o MOE, o MOR e a dureza da madeira diminuíram para tratamento em temperaturas superiores a 200 °C. Para *Aspen*, o MOR reduziu após 200 °C, comportamento similar a *Birch*, e o MOE aumentou. A dureza da *Aspen* se manteve praticamente estável para todas as temperaturas, sendo esta menor que a da *Birch*. O significativo aumento da dureza da *Birch* e o temporário aumento no MOR de ambas as espécies de madeiras em temperaturas relativamente baixas, entre 160 e 200 °C, deve-se provavelmente ao entrecruzamento da lignina. O aumento na cristalinidade da celulose pode ter contribuído para o pouco aumento da dureza em temperaturas

menores de 200 °C. A redução no conteúdo de hemicelulose foi identificada como a principal razão para a perda de resistência.

A degradação térmica da hemicelulose conduz a madeira à maior estabilidade dimensional, devido à menor higroscopicidade. Entretanto, tal benefício é acompanhado por uma significativa redução no módulo de resistência à flexão (MOR), sendo que o módulo de elasticidade (MOE) e a resistência à compressão são menos afetados devido à pequena degradação da celulose e lignina (ESTEVES; GRAÇA; PEREIRA, 2008)

Sundqvist; Karlsson e Westermarck (2006) estudaram as propriedades mecânicas da espécie *Birch*, com as temperaturas e tempos de tratamento térmico de 160, 180 e 200 °C, e de 1, 2,5 e 4 h. Os resultados apresentados mostraram um aumento de no máximo 28% para o MOE, 12% para o MOR, e de 2% na resistência ao impacto, para as amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 160, 180 e 200 °C, com duração de 1 h. Para longos tempos de tratamento térmico, na temperatura de 200 °C, o MOE, o MOR e a resistência ao impacto foram drasticamente reduzidos. Um pequeno aumento na resistência e na dureza pode ser devido à condensação da lignina e hemicelulose.

Shi; Kocaefe e Zhang (2007) analisaram a resistência e a rigidez de cinco espécies de madeiras comerciais em Quebec, Canadá, sendo elas: *Spruce* (*Picea spp.*), *Pine* (*Pinus spp.*), *Fir* (*Abies spp.*), *Aspen* (*Populus spp.*) e *Birch* (*Betula spp.*). Estas espécies de madeiras foram tratadas termicamente, em diferentes grupos, em temperaturas de 200 °C ou maiores. A 212 °C, o módulo de ruptura (MOR) da *Spruce* e *Pine* diminuiu 49 e 28%, e o módulo de elasticidade (MOE) diminuiu 14 e 5 %. Para o *Fir* a 202 °C, o MOR se manteve estável enquanto o MOE aumentou 25%. A *Aspen* a 200 °C diminuiu 35% o MOR e aumentou em 15% o MOE e, por fim, a *Birch* teve aumento no MOR e no MOE de 6 e 30% a 200 °C. Concluíram que as propriedades mecânicas e a dureza das madeiras tratadas termicamente aumentam ou diminuem dependendo da espécie, direção dos testes (longitudinal, tangencial ou radial) e do programa de tratamento térmico.

Estudos realizados por Korkut e Hiziroglu (2009) mostraram que a madeira tratada termicamente da espécie *Hazelnut* sofre redução nas propriedades mecânicas de resistência ao cisalhamento, compressão paralela às fibras, MOR, MOE e dureza-Janka. Kocaefe; Poncsak e Boluk (2008) descrevem que a espécie *Birch* tratada

termicamente sofre diminuição nas propriedades de MOR, MOE e teste de dureza. Para a espécie *Aspen*, o MOR diminuiu, o MOE aumentou e o teste de dureza se manteve praticamente estável. Todos os resultados descritos foram para tratamento térmico em temperaturas superiores a 200 °C.

Yildiz; Gezer e Yildiz 2006 determinaram as propriedades mecânicas para a espécie *Spruce* tratada termicamente e os resultados indicaram perda na resistência à compressão. Windeisen et al. (2008) descrevem um ligeiro aumento nas propriedades de resistência à compressão paralela às fibras, sendo este atribuído a redução na umidade de equilíbrio da madeira, devido a redução das ligações de hidrogênio e a redução na acessibilidade dos grupos hidroxilas e, pelo aumento e condensação da lignina.

Contudo, o tratamento térmico provoca mudanças nas propriedades de resistência e rigidez da madeira, sendo estas dependentes do programa de tratamento e da espécie de madeira utilizada.

2.12 Conclusões da revisão bibliográfica

A madeira tratada termicamente sofre alterações em sua estrutura molecular. Estas mudanças se devem, principalmente, à degradação dos polissacarídeos da madeira com o calor. A hemicelulose é o primeiro componente a ser atingido, seguido pela celulose, e por fim, a lignina. Os teores de extrativos também sofrem variações. Com as modificações dos componentes químicos, a madeira sofre variações nas suas propriedades físicas e mecânicas, sendo que a retratibilidade e o inchamento são reduzidos devido à degradação da hemicelulose. Mas tal benefício, de maneira geral, é acrescido da perda de resistência nas propriedades mecânicas e, em poucos casos, houve ganho. O módulo de elasticidade é menos afetado e, na maioria dos casos, houve aumento desta propriedade. Em relação à demanda biológica, o tratamento térmico traz melhoras somente quando a madeira é exposta a fungos e os resultados são significativos quando a madeira é tratada termicamente em altas temperaturas, tal como acima de 200 °C. Em relação às alterações de cor das madeiras tratadas termicamente, a degradação das hemiceluloses é referida como um dos principais motivos para a perda do brilho, quando, nesta condição, a madeira adquire uma coloração escura semelhante à de uma espécie tropical.

Cabe destacar que as principais espécies de madeira tratadas termicamente são as do gênero *Pinus*, para propósitos não estruturais e, recentemente, tem havido um interesse no uso de madeiras tratadas termicamente para aplicações estruturais (MAJANO; HUGHES; CABO, 2012).

O tratamento térmico vem sendo realizado em diferentes espécies de madeira, condições de aplicação de calor e atmosfera predominante. É claro que as mudanças ocorridas na madeira dependem da combinação dos fatores citados acima. Desta forma, um programa de tratamento térmico para uma dada espécie de madeira pode não ser o melhor a ser adotado caso esta espécie seja substituída. Assim, o uso de uma espécie específica de madeira tratada termicamente para fins estruturais deve ser avaliado quanto às suas propriedades mecânicas e físicas, devido às alterações proporcionadas pelo calor.

3 TRATAMENTO TÉRMICO DA MADEIRA

Neste capítulo são apresentados os materiais, métodos, resultados e conclusões referentes ao tratamento térmico da madeira para o *Eucalypto citriodora* e *Pinus taeda*, em diferentes faixas de temperatura. Além disto, é apresentada a metodologia para a análise estatística das propriedades físicas, mecânicas e entomológicas da madeira.

As árvores do *Pinus taeda* eram provenientes da região de Jaguariaiva – PR, já as árvores de *E. citriodora* eram provenientes da região de Brotas – SP, com idade média de dezoito e vinte anos. Foram escolhidas árvores mais velhas com o objetivo de diminuir problemas ocasionados por tensões internas, presentes mais em árvores mais novas, facilitando assim o processo de tratamento térmico das mesmas.

3.1 Tratamento térmico da madeira

O processo de tratamento térmico da madeira (ou termorretificação) foi realizado no Laboratório de Química, Celulose e Energia do Departamento de Ciências Florestais /ESALQ /USP – Piracicaba, com objetivo de melhorar as propriedades físicas, mecânicas e preservantes da madeira.

3.1.1 Metodologia experimental

A velocidade, o tempo de aquecimento, o teor de umidade e a espécie da madeira são fatores importantes para o processo de tratamento térmico, pois definem as possíveis alterações na estrutura molecular da madeira (FIGUEROA; MORAES, 2009; KORKUT; HIZIROGLU, 2009). A taxa de aquecimento adotada neste estudo foi de $0,033\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizada com base em resultados prévios realizados em coníferas e folhosas (PINCELLI; BRITO; CORRENTE, 2002). A baixa taxa de aquecimento foi adotada visando evitar o aparecimento de rachaduras e trincas nas espécies em estudo.

A umidade inicial das amostras de madeira para o tratamento térmico foi de 12% (± 2). A rampa de aquecimento foi definida de t_0 a t_1 , Figura 3.1. O tempo em que as amostras permaneceram na estufa após atingirem a temperatura final da rampa de aquecimento é chamado de patamar final, definido de t_1 a t_2 , com uma variação de

mais ou menos $2\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Com o término do processo de tratamento térmico, apenas o sistema de circulação de ar da estufa permaneceu ligado, até que sua temperatura interior fosse $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, etapa definida de t_2 a t_3 , Figura 3.1.

O tempo necessário para que a temperatura percorra toda a rampa de aquecimento (t_0 a t_1), com taxa de aquecimento (t_a) de $0,033\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, foi definido na equação 3.1.

$$t = ((T/t_a)/60)$$

Equação 3.1

onde: t = tempo (h);

T = temperatura ($^{\circ}\text{C}$);

t_a = taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$).

Figura 3.1 – Gráfico de aquecimento e resfriamento do tratamento térmico da madeira

O tratamento térmico das amostras foi iniciado em temperatura ambiente ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) e o tempo para o aumento da temperatura até o início da rampa de aquecimento foi de 40 min, sendo necessárias diferentes temperaturas para se iniciar a rampa de aquecimento (T_1) em função das espécies em estudo e das diferentes faixas de temperatura.

O processo de tratamento térmico da madeira foi realizado em sete faixas de temperatura para ambas as espécies. Para cada faixa de temperatura, o tratamento foi repetido três vezes. Desta forma, foram analisados três blocos para cada faixa de temperatura, sendo denominados: BL I, BL II e BL III, Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Temperaturas utilizadas no processo de tratamento térmico

Espécie	Blocos	Faixas de temperatura (°C)						
		160	180	200	220	240	260	280
<i>E. citriodora</i>	BLI	160	180	200	220	240	260	280
	BLII							
	BLIII							
<i>Pinus taeda</i>	BLI	160	180	200	220	240	260	280
	BLII							
	BLIII							

Para a realização do tratamento térmico foram utilizadas sete peças de madeira, com dimensões de 56x16x6 cm³, para cada bloco, colocadas dentro de uma caixa de metal com uma tampa. Entre as peças de madeira, foram colocadas duas barras de ferro de 1 cm de diâmetro; este acondicionamento das peças de madeira foi feito para que haja circulação de gases em todo o seu entorno. Além disto, foi injetado gás nitrogênio dentro da caixa de metal. Yildiz; Gezer e Yildiz (2006) descrevem que a degradação da madeira aquecida na presença de oxigênio é mais rápida do que a madeira aquecida em atmosfera de nitrogênio. Deste modo, o controle da atmosfera teve por objetivo evitar reações de oxidação da madeira durante o tratamento térmico.

A estufa FANEM – modelo 320 – digital, com aquecimento por resistência elétrica e circulação de ar, a caixa de metal e o sistema de aquisição de dados Agilent que foram utilizados no processo de tratamento térmico da madeira são apresentados na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Estufa, caixa de metal e sistema de aquisição de dados Agilent

Com o objetivo de garantir a homogeneidade do tratamento térmico na madeira dentro da caixa de metal, a temperatura no interior de duas peças de madeira foi monitorada por meio de 5 termopares, que foram colocados na primeira e na sexta peça de madeira, das sete existentes dentro da caixa de metal, contadas de cima para baixo, as quais foram chamadas de: “peça superior” e “peça inferior”. Foram utilizados cinco termopares do tipo K ligados ao sistema de aquisição de dados Agilent. A profundidade de instalação dos termopares foi de 3 cm, posicionando dois deles à distância de 3 cm das extremidades da peça de madeira e um ao centro, todos com 8 cm de distância em relação à largura da peça de madeira, Figura 3.3.

Figura 3.3 – Posição dos termopares

Foram utilizados três termopares na peça superior e dois na peça inferior.

Deste modo, as posições dos termopares foram definidas como:

- frente peça superior, quando colocado próximo à tampa de entrada;
- meio peça superior, quando colocado no centro da peça de madeira;
- fundo peça superior, quando colocado ao fundo da caixa de tratamento;
- frente peça inferior, quando colocado próximo à tampa de entrada;
- meio peça inferior, quando colocado no centro da peça de madeira.

Além do monitoramento da temperatura no interior das peças de madeira, também foi realizado o monitoramento da temperatura dentro da caixa de metal e de dentro da estufa, sendo que estes termopares foram denominados “dentro da caixa de termorretificação” e “estufa”.

3.1.2 Resultados e discussões

Durante a realização das medidas de temperatura, foi constatado que o patamar final de temperatura era diferente para as espécies em estudo, devido a diferentes tempos necessários para a homogeneização do gradiente de temperatura no interior das peças de madeira. Sendo assim, o tratamento térmico da madeira foi realizado separadamente para as espécies *Pinus taeda* e *E. citriodora*.

Nos gráficos de aquecimento mostrados ao longo deste trabalho, a temperatura dentro da estufa era sempre maior do que a temperatura dentro de caixa de metal, que, por sua vez, era maior do que a temperatura no interior da madeira. Portanto, houve a necessidade de se ajustar o gráfico de aquecimento para cada faixa de temperatura e cada espécie de madeira, para que o calor fosse uniforme ao longo de toda a peça de madeira e fossem atingidas as temperaturas estipuladas.

Para o tratamento térmico da espécie *E. citriodora* a 160 °C (± 10) foi necessário iniciar a rampa de aquecimento em 120 °C e terminá-la em 180 °C, com patamar final (pf) de 150 min. Sendo assim, o tratamento térmico foi homogêneo ao longo de toda a peça de madeira, Figura 3.4. O tempo utilizado para o aquecimento da estufa a partir da temperatura ambiente até o início da rampa de aquecimento foi de 40 min. Contudo, o tempo necessário para a realização do tratamento térmico do *E. citriodora* para cada bloco foi de 33,47 h.

Figura 3.4 – Gráfico de aquecimento do *E. citriodora* a 160 °C.

Cabe ressaltar que o tempo utilizado para o aquecimento da estufa a partir da temperatura ambiente até o início da rampa de aquecimento foi de 40 min, para todos os ensaios realizados.

O gráfico de tratamento térmico a 160 °C (± 10), para o *Pinus taeda*, é mostrado na Figura 3.5. A rampa de aquecimento foi iniciada em 110 °C e terminada em 170 °C, com patamar final de 120 min, sendo necessárias 32,97 h de ensaio para a realização do tratamento térmico em cada bloco.

Os gráficos a 160 °C do *E. citriodora* e do *Pinus taeda* apresentaram um pico de redução de temperatura, fato este registrado com o declínio do gradiente de temperatura na rampa de aquecimento iniciado aproximadamente em 135 e 110 °C, respectivamente. Comportamento similar quanto ao declínio do gradiente de temperatura na rampa de aquecimento foi estudado por Poncksac et al. 2006, nas espécies *White birch* (*Betula papyrifera*) e *Quaking aspen* (*Populus tremuloides*), para tratamento térmico com temperaturas entre 120 e 220 °C. Os autores mostraram que a uma temperatura de aproximadamente 140 °C, para ambas as espécies, havia redução no gradiente de temperatura. A redução ocorreu devido à perda de umidade na madeira, o que retarda o aumento da temperatura, pois parte do calor é utilizada para evaporar água de impregnação ao invés de aquecer a madeira. Figueroa e Moraes (2009) estudaram o comportamento da madeira em temperaturas elevadas e mostraram que, entre 100 e 200 °C há liberação de água na madeira e que, a 140 °C, é liberada a água de impregnação. Após a remoção da água da madeira, a diferença no gradiente de temperatura das amostras começa a reduzir. Assim, o comportamento de perda de água de impregnação da madeira no tratamento com o calor segue a tendência de outros trabalhos desenvolvidos e conclui-se que, após o tratamento térmico, a madeira retirada do forno estava com umidade de 0%.

Figura 3.5 – Gráfico de aquecimento do *Pinus taeda* a 160 °C

Em todas as faixas de temperatura em estudo, para ambas as espécies, os gráficos de aquecimento apresentaram o mesmo comportamento quanto à liberação da água de impregnação, sendo estes apresentados à frente.

A Figura 3.6 apresenta a madeira tratada termicamente a 160 °C para as espécies em estudo.

Figura 3.6 – Madeira tratada termicamente a 160 °C; à esquerda *E. citriodora* e à direita *Pinus taeda*

Para o tratamento térmico à temperatura de 180 °C (± 10), a rampa de aquecimento foi iniciada em 110 °C e terminada em 190° C para o *E. citriodora*, com patamar final de 150 min, totalizando 43,57 h de ensaio para cada bloco. Já para o

Pinus taeda, a rampa de aquecimento foi iniciada em 110 °C e terminada em 190 °C, com patamar final de 120 min e o tempo necessário para a realização do tratamento térmico foi de 43,07 h para cada bloco.

A madeira tratada termicamente a 180 °C, para ambas as espécies, é apresentada na Figura 3.7.

Figura 3.7 – Madeira tratada termicamente a 180 °C; à esquerda *E. citriodora* e à direita *Pinus taeda*

A rampa de aquecimento foi iniciada em 110 °C e terminada em 210 °C, para o tratamento térmico do *E. citriodora* a 200 °C, Figura 3.8, com redução do patamar final para 120 min.

E. citriodora 200°C - pf 120 min

Figura 3.8 – Gráfico de aquecimento do *E. citriodora* a 200 °C

O tempo necessário para a realização do tratamento térmico a 200 °C do *E. citriodora* e do *Pinus taeda* é o mesmo, sendo este de 53,17 h de ensaio para cada bloco.

Na Figura 3.8, observou-se que o gradiente de temperatura no meio das peças de madeira, de maneira geral, é menor que o da extremidade, pelo fato de as peças de madeira tratadas termicamente serem de grandes dimensões, o que leva à maior dificuldade para se retirar a água de impregnação presente no centro da peça.

Esta redução do gradiente de temperatura no meio das peças de madeira foi observada para todos os tratamentos térmicos realizados neste estudo e para ambas as espécies.

No tratamento térmico a 200 °C, o *E. citriodora* apresentou ocorrência de reações exotérmicas em apenas um local nas peças em estudo, quando atingiu a temperatura de 195 °C, quando a temperatura registrada pelo termopar na posição “frente peça inferior” superou a temperatura do termopar denominado “dentro da caixa de termorreificação”. Os demais termopares atingiram temperaturas iguais ou próximas do termopar “dentro da caixa de termorreificação”, indicando, assim, a possibilidade da ocorrência de reações exotérmicas para os tratamentos térmicos a temperaturas superiores, Figura 3.9.

E. citriodora 200°C - pf 120 min

Figura 3.9 – Início da ocorrência de reações exotérmicas para o *E. citriodora* a 200 °C

Para o tratamento térmico do *Pinus taeda* a 200 °C, a rampa de aquecimento foi iniciada em 105 °C e terminada em 205 °C, Figura 3.11, com patamar final de 120 min, como nos tratamentos anteriores. Não houve a ocorrência de reações exotérmicas para o tratamento térmico do *Pinus taeda* nesta faixa de temperatura.

A Figura 3.10 apresenta a madeira tratada termicamente a 200 °C para o *E.citriodora* e *Pinus taeda*.

Figura 3.10 – Madeira tratada termicamente a 200 °C, à esquerda *E. citriodora* e à direita *Pinus taeda*

Figura 3.11 – Gráfico de aquecimento do *Pinus taeda* a 200 °C

A 220 °C, a rampa de aquecimento para o tratamento térmico do *E. citriodora* foi iniciada em 105 °C e terminada em 225 °C, com patamar final de 120 min, igual ao tratamento térmico a 200 °C, totalizando 63,27 h de ensaio para cada bloco.

Com 61,5 h de ensaio, à temperatura de 216 °C, os termopares que registravam a leitura de temperatura do *E. citriodora*, no tratamento térmico a 220 °C, indicavam a ocorrência de reações exotérmicas ao longo de todas as peças de madeira, sendo estas iniciadas em 190 °C, Figura 3.12, corroborando com o tratamento a 200 °C.

A rampa de aquecimento para o tratamento térmico do *Pinus taeda* a 220 °C foi iniciada em 105 °C e terminada em 225 °C, com patamar final de 120 min, totalizando 63,27 h de ensaio para cada bloco. A ocorrência de reações exotérmicas se iniciou a partir de 160 °C e, quando a temperatura do termopar “dentro da caixa de termorretificação” atingiu 207 °C, as peças de madeira se encontravam totalmente com a ocorrência de reações exotérmico, Figura 3.13.

Figura 3.12 – Ocorrência de reações exotérmicas no *E. citriodora* a 220 °C

Figura 3.13 – Reações exotérmicas do *Pinus taeda* a 220 °C

O calor da reação de pirólise da madeira tem sido descrito como endotérmico, exotérmico, ou ambos. Em geral, as reações exotérmicas iniciam-se entre 180 e 200 °C, e ocorrem devido à presença de reações secundárias, favorecidas pelo aumento lento da temperatura e pelo confinamento dos gases da pirólise. Estas reações serão mais efetivas em peças de madeira mais espessas pela maior dificuldade dos gases em deixar a matriz porosa. Durante a pirólise, a permeabilidade é um parâmetro muito importante, pois tem uma forte influência sobre o tempo de permanência dos gases na matriz porosa e, portanto, na presença de reações secundárias (ROUSSET, 2004). Silva (2007) estudou a permeabilidade a gás (ar atmosférico) do *E. citriodora* e *Pinus elliotii* e observou que não há permeabilidade à gás na direção longitudinal e radial no cerne do *E. citriodora*; o alburno mostrou permeabilidade a gás somente na direção longitudinal, sendo esta maior que a permeabilidade a gás do *Pinus elliotii* na direção longitudinal. A permeabilidade a gás do *Pinus elliotii* na direção radial foi a menor dentre as espécies em estudo. Para o tratamento térmico a 220 °C, foram registradas reações exotérmicas para o *E. citriodora*, a partir de 190 °C, e para o *Pinus taeda*, a partir de 160 °C; para o tratamento térmico à temperatura de 200 °C,

foram registradas reações exotérmicas a partir de 195 °C, somente em um ponto específico das peças de madeira do *E. citriodora*, fato este devido às grandes dimensões da peça de madeira, pelo aumento lento da temperatura e a permeabilidade. De maneira geral, a permeabilidade do pínus é maior do que a permeabilidade do cerne do eucalipto; sendo assim, provavelmente as reações exotérmicas iniciaram em menores temperaturas no *Pinus taeda*, pela maior facilidade em se retirar a água de impregnação.

Todos os tratamentos térmicos realizados em temperaturas superiores a 220 °C mostraram a mesma tendência de comportamento quanto às reações exotérmicas.

A Figura 3.14 apresenta peças de madeira tratadas termicamente a 220 °C.

Figura 3.14 – Madeira tratada termicamente a 220 °C, à esquerda *E. citriodora* e à direita *Pinus taeda*

Em 240 °C, para o tratamento térmico do *E. citriodora*, a rampa de aquecimento foi iniciada em 105 °C e terminada em 245 °C, com patamar final de 120 min, totalizando 73,27 h de ensaio para cada bloco. A ocorrência de reações exotérmicas iniciou a 200 °C e, somente quando a temperatura do termopar “dentro da caixa de termorreificação” atingiu 237 °C, as peças de madeira se encontraram totalmente em processo exotérmico.

Para o tratamento térmico do *Pinus taeda* a 240 °C, a rampa de aquecimento foi iniciada em 105 °C e terminada em 245 °C; somente nesta faixa de temperatura houve alteração do patamar final para o pínus, sendo este reduzido para 60 min. O tempo necessário para realização do tratamento térmico, nesta faixa de temperatura, foi de 72,37 h de ensaio para cada bloco e, as peças de madeira atingiram a totalidade de ocorrência de reações exotérmicas quando a temperatura no interior da caixa de

tratamento térmico estava em 240 °C, sendo que as reações foram iniciadas à temperatura de 160 °C.

Peças de madeira tratadas termicamente a 240 °C são mostradas na Figura 3.15.

Figura 3.15 – Madeira tratada termicamente a 240 °C; à esquerda *E. citriodora* e à direita *Pinus taeda*

A taxa de aquecimento do *E. citriodora* para tratamento térmico a 260 °C foi programada para iniciar em 105 °C e terminar em 265 °C, acompanhando os tratamentos anteriores, com patamar final de 60 min e totalizando 82,48 h de ensaio por bloco. Mas, quando a temperatura no interior das peças de madeira atingiu aproximadamente 255 °C, as mesmas passaram para o estado exotérmico de maneira rápida, ou seja, se iniciou o flashover da madeira de eucalipto, em que não mais foi possível controlar a temperatura de ensaio, atingindo a temperatura da ordem de 340 °C, Figura 3.16. A reação (na ausência de ar) torna-se exotérmica entre 275~280 °C (KLOCK et al., 2005). Rodriguez (2009) descreve que o fator que diferencia a torrefação (que é um tratamento térmico entre 225 °C e 300 °C) da carbonização é o caráter endotérmico das reações globais que ocorrem dentro da madeira sob aquecimento, e o limite é próximo dos 300°C, quando as reações passam a ser exotérmicas e se inicia a produção de carvão. Assim, a madeira torrificada ou torrefeita é um produto intermediário entre a madeira anidra e o carvão vegetal. Desta forma, devido à temperatura ter ultrapassado os 300 °C, o produto final neste tratamento térmico já não é mais a madeira tratada termicamente e, sim, madeira torrificada.

Os dados obtidos no gráfico de aquecimento do *E. citriodora* estão de acordo com os resultados obtidos por Rodrigues (2009), quando, após a retirada da madeira do forno de tratamento térmico, foi constatado que a mesma se encontrava em estado

friável e carbonoso (carvão) devido às altas temperaturas alcançadas. Desta forma, o tratamento térmico para o *E. citriodora* foi encerrado nesta faixa de temperatura, já que a madeira não apresentava condições para fins estruturais, Figura 3.17.

Figura 3.16 – Gráfico de aquecimento do *E. citriodora* a 260 °C

Figura 3.17 – Peças torrificadas de *E. citriodora* a 260 °C em estado friável e carbonoso

O tratamento térmico a 260 °C do *Pinus taeda* foi realizado com sucesso, sem os problemas apresentados para o *E. citriodora*, na mesma faixa de temperatura, em que a rampa de aquecimento foi iniciada em 105 °C e finalizada em 265 °C, com patamar final de 60 min, totalizando 82,47 h de ensaio para cada bloco. Nesta faixa

de temperatura para o *Pinus taeda*, as reações exotérmicas foram iniciadas a partir de 160 °C.

Figura 3.18 – Gráfico de aquecimento do *Pinus taeda* a 260 °C

A 260 °C foi realizado o tratamento térmico apenas do *Pinus taeda* e, as peças de madeira tratadas nesta faixa de temperatura são mostradas na Figura 3.19.

Figura 3.19 – Madeira tratada termicamente a 260 °C de *Pinus taeda*

A rampa de aquecimento para o tratamento térmico do *Pinus taeda* a 280 °C foi iniciada em 105 °C, com seu término previsto para 285 °C e patamar final de 30 min.

Porém, quando a temperatura no interior das peças de madeira atingiu aproximadamente 275 °C, as mesmas atingiram o estado exotérmico, sem possibilidade de controle da temperatura em seu interior, ou seja, se iniciou o flashover da madeira de *pinus*, Figura 3.20. Quando se chegou a temperaturas da ordem de 310 °C, a madeira se tornou friável e quebradiça, e o tratamento térmico, nesta faixa de temperatura foi interrompida para o *Pinus taeda*, que não apresentava mais condições para fins estruturais, Figura 3.21.

Figura 3.20 – Gráfico de aquecimento do *Pinus taeda* a 280 °C

Figura 3.21 – Peças torrificadas a 280 °C de *Pinus taeda* em estado friável e carbonoso

3.1.3 Conclusões

A partir do desenvolvimento dos ensaios de tratamento térmico da madeira, foi compreendido que, para ambas as espécies de madeira e para cada faixa de temperatura proposta neste estudo, houve uma particularidade quanto ao tratamento térmico escolhido, em relação ao início e final da rampa de aquecimento e ao patamar final necessário para homogeneização do gradiente de temperatura. Não foi possível definir uma regra geral para os ensaios de tratamento térmico. Os únicos pontos em comum, nas diferentes faixas de temperatura, foram a taxa de aquecimento e o tratamento térmico a 220 °C, pois *E. citriodora* e *Pinus taeda* apresentaram o mesmo programa de tratamento térmico da madeira, com patamar final de 120 min e rampa de aquecimento iniciada e terminada em 105 e 225 °C.

O início da perda de água de impregnação para o *E. citriodora* e *Pinus taeda* foi aproximadamente nas temperaturas de 135 e 110 °C, respectivamente, sendo que, para o eucalipto, é necessário maior quantidade de energia para sua retirada. Desta forma, quando finalizado o tratamento térmico, a umidade da madeira era de 0%.

Os primeiros registros de reações exotérmicas ocorreram no *E. citriodora* a 195 °C e, para o *Pinus taeda*, a 160 °C, sendo que nos tratamentos térmicos a temperaturas acima de 200 °C, o acontecimento destas reações foi mais efetivo.

Na temperatura a 260 °C, não foi possível a realização do tratamento térmico do *E. citriodora*, pois, aproximadamente em 255 °C, se iniciou o flashover da madeira de eucalipto, em que não mais foi possível controlar a temperatura de ensaio, atingindo temperatura da ordem de 340 °C. Para o *Pinus taeda* não foi possível somente a realização do tratamento térmico a 280 °C, pois, na temperatura de 275 °C o flashover se iniciou e atingindo temperatura de 310 °C. Como consequência, para ambas as espécies, as peças de madeira sofreram carbonização e não apresentaram condições para fins estruturais.

O tratamento térmico previsto até 280 °C, para ambas as espécies, foi finalizado em 240 °C, para o *E. citriodora* e, em 260 °C, para o *Pinus taeda*. Assim, as faixas de temperatura e os patamares finais para todos os tratamentos térmicos do *E. citriodora* e do *Pinus taeda* são mostrados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Programas desenvolvidos para o tratamento térmico da madeira

Espécie	Temperaturas e patamares finais					
	160 °C – 150 min	180 °C – 150 min	200 °C – 120 min	220 °C – 120 min	240 °C – 120 min	–
<i>E. citriodora</i>						
<i>Pinus taeda</i>	160 °C – 120 min	180 °C – 120 min	200 °C – 120 min	220 °C – 120 min	240 °C – 60 min	260 °C – 60 min

3.2 Análise estatística das propriedades físicas, mecânicas e entomológicas da madeira

Após a caracterização das propriedades físicas, mecânicas (de resistência e rigidez) e entomológicas na madeira in natura (testemunha) e tratada termicamente, os resultados obtidos foram tratados estatisticamente, com a finalidade de analisar a existência ou não de diferenças entre os mesmos. A análise estatística foi realizada no Departamento de Estatística, Matemática Aplicada e Computação – DEMAC, do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP, campus de Rio Claro.

Numa primeira análise, foram avaliadas a normalidade e a homogeneidade de variância. Caso estas ocorram, foi realizada análise de variância (ANOVA), com blocos casualizados. O delineamento experimental em blocos ao acaso foi utilizado pelo fato de a retirada dos corpos de prova dentro de cada bloco ter sido inteiramente ao acaso. Na repetição dos tratamentos BLI, BLII e BLIII, foram considerados os blocos que podem sofrer alterações ao longo dos diferentes tratamentos térmicos, nas temperaturas de 160, 180, 200, 220, 240 e 260 °C. O *F-teste* foi calculado com significância α de 5%, onde a hipótese de nulidade H_0 é rejeitada se o valor de *F-teste* for maior que o valor tabelado de F crítico (f_c). Rejeitada a hipótese nula H_0 de igualdade de médias de tratamentos, foi utilizado o teste de Tukey para testar toda e qualquer diferença entre duas médias de tratamentos.

Caso não ocorra normalidade ou homogeneidade de variâncias, foi utilizado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis. O p valor foi calculado e comparado com o nível de significância de 5%; se p for maior que 0,05, aceita-se a hipótese nula H_0 . Quando neste método se rejeita a hipótese nula H_0 : $t_1 = t_2 = \dots = t_k$, então se conclui que pelo menos dois tratamentos considerados diferem entre si. Utiliza-se, então, o método de comparações múltiplas (método de Dunn), que tem como finalidade localizar, quando existem, as diferenças significativas entre os pares de tratamentos (NETER; WASSERMAN, 1975; ZAR, 1999). O software utilizado nas análises foi o Minitab

4 ANÁLISE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os materiais, métodos, resultados e conclusões referentes à análise experimental das propriedades químicas, físicas, mecânicas e entomológicas para o *Eucalypto citriodora* e *Pinus taeda*, nas diferentes faixas de temperatura de tratamento térmico.

4.1 Classificação visual da madeira

A classificação visual consiste em selecionar individualmente as peças de madeira pela aparência, quando o classificador examina cada peça e limita o tipo, localização e tamanho dos vários defeitos que possam afetar a sua resistência estrutural. A classificação visual foi realizada no Laboratório de Madeiras e de Estruturas de Madeiras – LaMEM/EESC/USP – São Carlos.

4.1.1 Metodologia experimental

Este método baseia-se no fato de que os defeitos, tais como rachaduras, empenamentos, nós, entre outros, afetam a resistência e a rigidez das peças de madeira.

As regras de classificação especificam tolerâncias para os tipos de defeitos, tamanhos, quantidades e posições. A qualidade visual da madeira é definida em quatro níveis: Classe Estrutural Especial (SS); Classe Estrutural Nº 1 (S1); Classe Estrutural Nº 2 (S2) e Classe Estrutural Nº 3 (S3). Os valores de resistência e rigidez são elevados à classe estrutural (SS) e vão decaindo, em função das classes seguintes, com os menores valores para a classe estrutural (S3). A análise dos nós, das rachas e fendas, para o eucalipto e pínus, foram realizadas de acordo com a ABNT NBR 7190/2011 (aprovada, mas ainda não publicada).

A proporção da área da seção transversal ocupada por um nó, ou por um conjunto destes, não deve ultrapassar os limites estabelecidos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Limites relativos à proporção da área da seção transversal ocupada pelo nó

Posição dos nós	SS	S1	S2	S3
Face e canto do lado	20%	25%	33%	50%
Centro da face	35%	45%	50%	75%

Fonte – ABNT NBR 7190/2011

Para análise dos nós foi preparado um gabarito, levando-se em consideração as dimensões das vigas em estudo ($56 \times 16 \times 6 \text{ cm}^3$), Figura 4.1.

Figura 4.1 – Gabarito para classificação visual de nós

Segundo a ABNT NBR 7190/2011, as rachas anelares nas extremidades das peças de madeira podem ou não atravessar sua espessura, Figura 4.2.

Figura 4.2 – Rachas anelares
Fonte – ABNT NBR 7190/2011

A fenda é definida de duas maneiras: a fenda propriamente dita, que atravessa a peça em espessura, Figura 4.3 A, e o fendilhado, que são pequenas trincas, Figura 4.3 B.

A medida do tamanho da fenda e da racha anelar é realizada paralelamente ao comprimento da peça. O fendilhado não é limitado.

Figura 4.3 – Fenda e fendilhado
Fonte – ABNT NBR 7190/2011

A Tabela 4.2 apresenta as limitações no comprimento das rachas anelares e fendas, sendo esta última perpendicular aos anéis de crescimento. As pequenas fendas superficiais que aparecem durante a secagem da madeira recebem a denominação de fendilhado (CARREIRA, 2003).

Tabela 4.2 – Limitações para rachas anelares e fendas

Defeitos	Tipo	SS	S1	S2	S3
Racha anelar	atravessa a peça em espessura	igual à fenda	igual à fenda	igual à fenda	igual à fenda
	superficial	2 vezes a largura	2 vezes a largura	Três vezes a largura	sem limitações
Fenda		1 vez a largura	1 vez a largura	1,5 vez a largura da peça	1/6 do comprimento da peça
Fendilhado			sem limites		

Fonte – ABNT NBR 7190/2011

O encanoamento de uma peça de madeira é definido de forma que a seção transversal apresente um lado côncavo e outro convexo. O encanoamento deve ser medido no ponto de maior deslocamento em relação à linha reta que une as duas bordas da peça. O encanoamento máximo permissível de acordo com cada classe de madeira é apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Encanoamento máximo admitido em cada classe de resistência

Face (mm)	Encanoamento máximo permitido em cada classe (mm)			
	SS	S1	S2	S3
até 75	–	–	–	–
100	–	–	10	10
150	–	10	10	15
200	–	10	10	20
250	–	10	15	25
300	–	10	15	30

(–) não é permitido deslocamento.

Fonte – ABNT NBR 7190/2011

4.1.2 Resultados e discussões

As dimensões das peças de madeira tratadas termicamente para a realização da classificação visual foram 56 cm x 16 cm x 6 cm. Todas as peças de madeira para ambas as espécies foram classificadas como SS anterior ao tratamento térmico.

Os resultados obtidos, em porcentagem, para a classificação visual de 21 peças de madeira tratada termicamente de *E. citriodora* e de *Pinus taeda*, para cada faixa de temperatura, são apresentados na Tabela 4.4 e Tabela 4.5.

Tabela 4.4 – Classificação visual do *E. citriodora* após o tratamento térmico

	160 °C (%)	180 °C (%)	200 °C (%)	220 °C (%)	240 °C (%)
SS	33	–	–	–	–
S1	–	90	24	48	57
S2	38	10	38	52	33
S3	29	–	38	–	10

(–) não há peça de madeira classificada neste nível.

Dentre os defeitos ocasionados pelo calor, no tratamento térmico a 160 °C, os problemas foram fendas na face estreita e na face larga das peças de madeira. A partir de 180 °C, não foi selecionada nenhuma peça na classe estrutural especial (SS). O principal defeito nesta faixa de temperatura foi o encanoamento na face larga. O número de defeitos em relação à classificação visual vão se tornando cada vez maiores e, para peças tratadas termicamente a 200 °C, eram mais os problemas. As deformidades existentes foram rachas anelares, fendas na face estreita, fendas na face larga e encanoamentos na face larga, sendo que os dois últimos defeitos eram os mais

encontrados. Os defeitos nas temperaturas de 220 °C e de 240 °C foram os mesmos apresentados a 200 °C. Mas o maior problema na classificação visual, nestas faixas de temperatura, foi o encanoamento na face larga, sendo que sua profundidade esteve entre 1 e 2 mm, em temperatura de 220 °C, e variando entre 1 a 3 mm, à temperatura de 240 °C, para todas as peças de madeira.

Cabe ressaltar que todas as peças de madeira do *E. citriodora* apresentaram fendilhados, mas, como descrito na norma, este não é limitante quanto aos critérios de classificação visual. Para o *Pinus taeda*, os casos em que houve fendilhados foram poucos.

Com objetivo de evitar defeitos ocasionados pelo calor, tais como rachas anelares, fendas e encanoamento, utilizou-se baixa taxa de aquecimento, de $0,033\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Tal medida não foi suficiente para evitá-las, pois as peças de madeira do *E. citriodora* apresentaram defeitos após o tratamento térmico. Quantidade elevada de fendas e, em menor proporção, rachas anelares foram encontradas. Com o aumento da temperatura no tratamento térmico, ficou perceptível o aumento no tamanho das fendas, Figura 4.5. O encanoamento nas peças de madeira é mostrado na Figura 4.4.

Figura 4.4 – Peças de madeira de *E. citriodora* com fendilhados no topo e encanoamento

160 °C

200 °C

240 °C

Figura 4.5 – Fendilhados na face larga do *E. citriodora***Tabela 4.5** – Classificação visual do *Pinus taeda* após o tratamento térmico

	160 °C (%)	180 °C (%)	200 °C (%)	220 °C (%)	240 °C (%)	260 °C (%)
SS	19	–	–	–	–	–
S1	81	100	100	95	86	81
S2	–	–	–	5	–	–
S3	–	–	–	–	14	19

(-) não existe nenhuma peça de madeira classificada nesta faixa.

Dentre os defeitos apresentados quanto à classificação visual, o encanoamento na face larga foi o principal problema, para todas as faixas de temperatura do *Pinus taeda*, seguido, em proporção bem menor, pela fenda na face larga e somente à temperatura de 260 °C houve algumas rachas anelares. Na temperatura entre 160 e 220 °C, a profundidade do encanoamento esteve entre 1 e 2 mm. Para temperaturas maiores, entre 240 e 260 °C, a profundidade do encanoamento permaneceu entre 2 e 3 mm.

As amostras de *Pinus taeda* se mostraram, de maneira geral, estáveis, em relação ao tratamento térmico. Como observado para o *E. citriodora*, à medida que se aumentou a temperatura do tratamento térmico, também houve aumento no tamanho das fendas para o *Pinus taeda*. Peças de madeira com encanoamento são mostradas na Figura 4.6. Foram localizadas poucas fendas, sendo estas encontradas próximas a medula e nós, Figura 4.7.

Figura 4.6 – Peças de madeira de *Pinus taeda* com encanoamento

180 °C

200 °C

240 °C

Figura 4.7 – Fendilhados no *Pinus taeda*

De acordo com Cavalcante (1991) e Ciniglio (1998), as rachaduras no processo de secagem são localizadas basicamente no topo e na superfície das amostras. Este tipo de defeito é ocasionado devido às diferenças entre as contrações radial e tangencial, resultando em tensões de magnitude suficiente para provocar rachaduras e fendas na madeira. Estas ocorrem na junção dos tecidos longitudinais com os raios. Além destas, há também diferentes contrações da madeira, ocasionadas por diferentes teores de umidade, o que resulta no desenvolvimento de tensões de

magnitudes diversas em porções adjacentes de madeira. Se os esforços originados excederem a resistência da madeira, haverá o aparecimento de fendas ou rachaduras nas superfícies e extremidades das peças. As rachaduras de topo aparecem, geralmente, nos raios que são constituídos por células parenquimáticas de baixa resistência mecânica e são causadas pela rápida secagem dessas partes em relação ao restante da peça. Os extremos começam a contrair rapidamente e, como o restante da peça não acompanha esta contração, ocorrem rachaduras de topo. Nas madeiras resinosas, os canais resiníferos constituem linhas de menor resistência, originando as fendas. Um dos fatores que pode ter contribuído para a quantidade elevada de fendas no *E. citriodora* é a nula permeabilidade no cerne, como descrito por Silva (2007), o que leva à maior dificuldade em se retirar a água livre e de impregnação. Assim, há diferença entre as contrações radial e tangencial, resultando em tensões de magnitude suficientes para provocarem rachaduras e fendas na madeira.

A análise da largura das fendas e fendilhados após o tratamento térmico da madeira foi realizada ao acaso na face larga, na face estreita e no topo das peças de madeira tratada termicamente. Para análise da face larga foi definido um gabarito de 100 cm², colocado em uma das extremidades e no centro das peças de madeira; assim, as fendas e fendilhados nestas áreas foram analisados. Na face estreita e no topo não houve a delimitação de espaço físico para análise.

As leituras foram realizadas com o uso de lupa graduada, com aumento de dez vezes, Figura 4.8.

Figura 4.8 – Lupa graduada

A Tabela 4.6 apresenta os resultados médios de 18 leituras ao acaso, em relação às fendas e fendilhados que surgiram após o tratamento térmico do *E. citriodora* e do *Pinus taeda*. As leituras foram realizadas no início, no meio e no final das fendas, ao acaso.

Tabela 4.6 – Largura das fendas e fendilhados existentes após o tratamento térmico

Espécie	Posição de leitura	160 °C (mm)	180 °C (mm)	200 °C (mm)	220 °C (mm)	240 °C (mm)	260 °C (mm)
<i>E. citriodora</i>	Face larga	0,39 ± 0,20	0,44 ± 0,21	0,81 ± 0,33	1,14 ± 0,52	1,43 ± 0,78	**
	Face estreita	0,49 ± 0,13	0,49 ± 0,26	0,47 ± 0,20	0,65 ± 0,22	0,66 ± 0,39	**
	Topo	0,60 ± 0,39	0,65 ± 0,32	0,97 ± 0,70	0,83 ± 0,38	1,36 ± 0,73	**
<i>Pinus taeda</i>	Face larga	–	0,45 ± 0,34	0,31 ± 0,30	0,33 ± 0,20	0,47 ± 0,43	0,68 ± 0,40
	Face estreita	–	–	–	0,60 ± 0,48	0,29 ± 0,26	0,53 ± 0,35
	Topo	–	–	0,31 ± 0,20	0,30 ± 0,23	0,63 ± 0,43	0,43 ± 0,26

Valores médios ± desvio padrão (DP). (-) não foram encontradas fendas. (**) não foi realizado o tratamento térmico.

O principal defeito ocasionado pelo calor foram fendilhados, em relação a rachas e fendas, para ambas as espécies em estudo. Assim, as leituras foram realizadas quase exclusivamente nestas.

Houve um aumento crescente na largura das fendas, em função do aumento da temperatura, na face larga do *E. citriodora*, sendo que as maiores fendas foram encontradas no tratamento a 240 °C, com 1,43 mm. Para a face estreita, as alterações foram pequenas, com uma leve redução no tratamento a 200 °C, e aumentando somente para os tratamentos a partir de 220 °C. As análises realizadas no topo das peças de madeira de eucalipto apresentaram um aumento crescente, exceção somente para o tratamento a 220 °C, em que houve uma leve redução em relação ao tratamento anterior.

Para o *Pinus taeda*, não foram encontradas fendas na face larga, no tratamento a 160 °C; na face estreita nos tratamentos entre 160 e 200 °C; e no topo, nos tratamentos a 160 e 180 °C. Na face larga, inicialmente, as fendas foram maiores do que nos tratamentos a 200 e 220 °C, havendo aumento no tamanho das fendas após 240 °C. O mesmo comportamento foi observado para a face estreita, em que houve redução no tratamento à temperatura de 240 °C, com posterior aumento. No topo, as fendas seguiram um comportamento crescente com o aumento da temperatura, exceto para o tratamento a 240 °C, que mostrou o maior aumento com deslocamento de 0,63 mm.

Além dos resultados expostos anteriormente, com objetivo de avaliar mudanças pontuais no tamanho das fendas e fendilhados das peças de madeira, foi analisada a largura destas no mesmo local, antes e após o tratamento térmico. As leituras foram realizadas somente para fendas encontradas na face larga, não sendo definida uma área específica de leitura, devido a dificuldades em se encontrar fendas, nas peças de madeira, anteriores ao tratamento térmico. As medidas aconteceram nos tratamentos a partir de 200 e 180 °C para o *E. citriodora* e *Pinus taeda*, respectivamente. A Tabela 4.7 exibe os resultados médios de 10 leituras realizadas em pontos específicos das fendas.

Tabela 4.7 – Aumento na largura das fendas após tratamento térmico

	160 °C (mm)	180 °C (mm)	200 °C (mm)	220 °C (mm)	240 °C (mm)	260 °C (mm)
<i>E. citriodora</i>	*	*	0,94 ± 0,45	0,81 ± 0,49	0,95 ± 0,63	
<i>Pinus taeda</i>	*	0,22 ± 0,18	0,48 ± 0,42	0,40 ± 0,32	0,80 ± 0,66	0,40 ± 0,23

(*) não foi realizado o ensaio. Valores médios ± desvio padrão (DP).

Através dos resultados obtidos, é possível observar que o aumento médio em relação à largura não ultrapassa 0,95 mm, para o *E. citriodora*, e 0,80 mm, para o *Pinus taeda*. As medidas não mostram uma linearidade crescente na largura das fendas em função do aumento da temperatura. Tal fato pode estar associado à posição de medidas, feitas no início, no meio e no final das fendas ao acaso. Em relação aos nós, as peças que não foram classificadas como SS e S1, antes do tratamento térmico, foram descartadas.

4.1.3 Conclusões

Somente para o tratamento térmico a 160 °C foram obtidas peças de madeira da classe estrutural SS. Após esta temperatura, de maneira geral, as peças de madeira foram classificadas como S1, seguidas pela classificação S2 e S3. Os principais defeitos encontrados para que as peças de madeira fossem selecionadas em classes estruturais inferiores foram encanoamento e fendas, sendo que, com o aumento da temperatura, uma única peça de madeira pode apresentar mais de um defeito quanto à classificação visual. Quanto ao encanoamento, os deslocamentos em ambas as espécies são praticamente os mesmos.

Em relação às fendas, o calor utilizado para o tratamento térmico da madeira ocasionou esforços, nos tecidos lenhosos, que eram suficientes para gerar novas fendas e aumentar as existentes. O principal defeito encontrado nas amostras foi o fendilhado, mas, segundo a norma ABNT NBR 7190/2011, o mesmo não é limitado. Apesar de tal situação, de maneira geral, as leituras das fendas não apresentaram uma linearidade crescente em relação ao aumento da temperatura no tratamento térmico da madeira. Tais resultados podem ser atribuídos à leitura realizada ao acaso, em diferentes pontos.

A quantidade de fendas encontradas no *E. citriodora* é muito maior em comparação ao *Pinus taeda*. A maior dificuldade em se retirar água livre e água de impregnação do eucalipto pode estar relacionada ao colapso dos tecidos lenhosos, visto que a madeira iniciou o processo de tratamento térmico com umidade de 12 % (± 2).

4.2 Análise química da madeira

A análise química teve por objetivo verificar as possíveis alterações químicas nas substâncias de alta massa molar da madeira (celulose, hemiceluloses e lignina) e nas substâncias de baixa massa molar (extrativos e cinzas), para a madeira tratada termicamente.

4.2.1 Metodologia experimental

As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Físico-Química do Instituto de Química de São Carlos – IQSC/USP para os principais componentes químicos da madeira, sendo eles: extrativos, lignina, celulose, hemicelulose e cinzas.

4.2.1.1 Preparação da madeira para análise química e determinação do teor de extrativos

A preparação das amostras para análise química foi realizada de acordo com a norma TAPPI T 264 cm-97.

Numa primeira etapa, a madeira foi submetida a um processo de moagem, obtendo-se 10 gramas de amostra com granulometria de 42 mesh, por meio de

peneiramento. Este processo foi realizado com o objetivo de promover maior contato superficial da madeira com os reagentes utilizados na análise.

O teor de umidade da madeira foi medido usando uma balança OHAUS modelo MB200, que mede diretamente a porcentagem de perda de massa que é relativa ao teor de umidade da madeira. A análise química da madeira foi realizada em duplicata.

Quatro gramas de amostra foram submetidas à extração em solventes organo-solúveis em um extrator tipo Soxhlet, havendo não menos que quatro refluxos por hora, consistindo em duas etapas: a) extração 1:1 (v/v) partes de ciclo-hexano/etanol, por 8 horas, com objetivo de remover os extrativos organo-solúveis; b) água em ebulição por 3 horas. A Figura 4.9 ilustra o processo de retirada dos extrativos em solventes organo-solúveis.

Figura 4.9 – Processo de retirada dos extrativos

Após a extração, a amostra foi seca em estufa com temperatura máxima de 100°C, até obter massa constante. O teor de extrativos foi calculado segundo a equação 4.1, em termos de massa seca:

$$\% \text{Extrativos} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100$$

Equação 4.1

onde:

m_i = massa inicial (g);

m_f = massa final (g).

4.2.1.2 Determinação do teor de cinzas

Os teores de cinzas foram determinados de acordo com a norma TAPPI T 211 om-02, com objetivo de se obter a porcentagem de material inorgânico da amostra. Para determinação do teor de cinzas, foram utilizados cadinhos de porcelana previamente calcinados em mufla a 525 °C, por 4 horas. Após a calcinação, os cadinhos foram resfriados em dessecador. Foi colocado 1,0 g de amostra nos cadinhos que foram levados à mufla, na temperatura de 525 ± 25 °C, por 4 horas. As amostras calcinadas foram colocadas em dessecador para resfriamento. A determinação das massas foi realizada em balança analítica.

O teor de cinzas foi determinado segundo a equação 4.2:

$$\% Cz = \frac{m_r \cdot 100}{m} \quad \text{Equação 4.2}$$

onde:

$\% C_z$ = teor de cinzas (%);

m_r = massa de cinzas (g);

m = massa da amostra seca antes da queima (g).

4.2.1.3 Determinação do teor de lignina pelo método Klason modificado

Os teores de lignina foram determinados pelo somatório dos teores de lignina Klason insolúvel e lignina solúvel.

A determinação da lignina pelo método Klason envolve duas etapas. A primeira consiste em uma reação de hidrólise de ligações éter e glicosídicas, sob refluxo em uma solução de ácido sulfúrico concentrado. A segunda etapa é realizada sob refluxo após diluição da solução ácida. Nesta etapa, a hidrólise é finalizada, grupos sulfatos incorporados ao substrato são eliminados e pode ocorrer condensação entre fragmentos da lignina. O tratamento completo resulta em um sólido, sendo este a lignina imiscível, e uma solução contendo açúcares ou oligômeros de polissacarídeos, produtos de degradação da reação e uma pequena fração de lignina miscível.

1) Lignina Klason insolúvel

A determinação do teor de lignina pelo método Klason modificado foi realizada com base na norma TAPPI T 222 om-98 e descrita na dissertação publicada por Novo (2012): pesou-se 800 mg do material lignocelulósico moído com granulometria de 40 mesh, pré-extraído, ou seja, livre de extrativos. Na sequência, transferiu-se o material pesado juntamente com 12 mL de H_2SO_4 72% ($d = 1,631 \text{ g.mL}^{-1}$) para um tubo borossilicato autoclavável de 500 mL (apropriado para suportar as pressões e temperaturas de uma autoclave), e deixou-se reagir sob agitação magnética por um período de duas horas. Posteriormente, adicionou-se 450 mL de água destilada no tubo borossilicato, que foi fechado, e levado para uma autoclave até atingir a temperatura de 120 °C e pressão de 2 bar, por um período de uma hora, Figura 4.10.

Figura 4.10 – Tubo borossilicado com lignina preparado para ser autoclavado

Em seguida, os tubos foram resfriados em gelo a aproximadamente 25 °C. Filtrou-se o resíduo em funil de vidro sinterizado, previamente calcinado e tarado, de porosidade 10 – 15 M. O funil de vidro sinterizado contendo a lignina imiscível foi então levado para secagem em estufa a 100 °C $\pm$ 3 °C, até massa constante. O filtrado produzido foi utilizado para determinação do teor de lignina solúvel e de polissacarídeos (celulose e poliose), depois transferido para um balão volumétrico de 500 mL, e o volume do filtrado foi completado para 500 mL, assim diluindo a solução ácida para 3%.

Após este procedimento, o funil de placa sinterizada com a lignina imiscível foi novamente calcinado, obtendo-se desta maneira a quantidade de cinzas para

corrigir o valor da lignina insolúvel. A calcinação foi realizada à temperatura de 525 °C, por um período de 4 horas, com rampa de aquecimento de 100 °C.h⁻¹.

A determinação da lignina Klason insolúvel foi calculada pela equação 4.3 com base nos trabalhos de Novo (2012) e Silva (2007):

$$L_I = \frac{(m_L - m_C)}{m_S} \cdot 100 \quad \text{Equação 4.3}$$

onde:

L_I = lignina Klason insolúvel da amostra (%);

m_L = massa lignina imiscível seca(g);

m_C = massa de cinzas (g);

m_S = massa da amostra seca (g).

2) Lignina Klason solúvel

O filtrado produzido pelo método da lignina Klason insolúvel foi analisado espectroscopia na região do ultravioleta (UV-VIS), pois, devido à natureza aromática da lignina, ela absorve fortemente a luz ultravioleta. Foi utilizado um espectrofotômetro UV-VIS, Hach DR-5000. As absorbâncias foram medidas em 215 e 280 nm, tomando como referência uma solução de ácido sulfúrico diluído nas mesmas proporções. O fator de diluição é a diluição da solução na qual foi registrado o espectro, sendo utilizado fator de diluição 5, ou seja, 1 mL do filtrado foi diluído 4 vezes na solução de ácido sulfúrico nas mesmas proporções (comumente chamado de branco).

A expressão para a determinação da lignina Klason solúvel, com base nos trabalhos publicados por Novo (2012), é mostrada na equação 4.4:

$$L_S = \frac{(4,53 \cdot A_{215} - A_{280}) \cdot V_f \cdot F_d}{3 \cdot m_S} \cdot 100 \quad \text{Equação 4.4}$$

onde:

L_S = lignina Klason solúvel da amostra (%);

A_{215} = valor da absorbância em 215 nm;

A_{280} = valo da absorbância em 280 nm;

V_f = volume final (L);

F_d = fator de diluição em ácido 1:4 (v:v);

m_s = massa seca da amostra (g).

Segundo Novo (2012), a equação 4.4 é uma correção da equação clássica utilizada para a verificação da lignina solúvel em ácido, visto que a mesma considera, para o cálculo da lei de Lambert-Beer, um pico em torno de 200 nm (no caso do bagaço, absorbância em 215 nm), ou o pico em torno de 208 nm, e suas absortividades (dos produtos oriundos da degradação dos glicídios e da absortividade da lignina em 215 e 280 nm). O primeiro pico tem melhor utilização, pois no segundo existe uma grande interferência de produtos de degradação que também absorvem, nesta faixa de comprimento de onda, como produtos de degradação de carboidratos, furfural e 5-hidroximetilfurfural.

O teor de lignina total (L_T) foi obtido a partir da soma da Lignina Klason insolúvel e da lignina Klason solúvel, equação 4.5:

$$L_T = L_I + L_S$$

Equação 4.5

4.2.1.4 Determinação do teor de holocelulose – celulose e polioses

O filtrado produzido pelo método de lignina Klason insolúvel foi utilizado para a determinação dos teores de holocelulose, celulose e polioses, através de análises por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Uma pequena amostra da solução foi filtrada em membrana “Sep Pak C₁₈” (Waters) e, em seguida, analisada quanto aos teores de açúcares hidrolisados dos seguintes compostos: celobiose, glicose, xilose, arabinose, ácido acético e ácido fórmico. O cromatógrafo líquido utilizado foi da marca Shimadzu modelo LC-10. Para determinação dos açúcares, foi acoplado a um detector de índice de refração modelo R10-6A, usando uma coluna Aminex HPX-87H (300 x 7,8 mm BIO-RAD); a fase móvel foi H₂SO₄ 0,005 mol.L⁻¹, com fluxo de 0,6 ml.min⁻¹, a 45° C. Para a determinação do hidroximetilfurfural e do furfural foi acoplado um detector de UV/VIS (254 nm) modelo SPD-10AV, usando uma coluna RP 18 (C₁₈) da Hewlettpackard; a fase móvel foi solução de acetonitrila/água 1:8 (v:v), contendo ácido acético 1% (v:v) com fluxo de 0,8 mL.,min⁻¹, à temperatura ambiente.

As massas de celobiose, glicose e hidroximetilfurfural (HMF), proporcionais às áreas obtidas nos cromatogramas dos padrões por HPLC, foram convertidas em celulose. Da mesma forma, as massas de xilose, arabinose e furfural foram

convertidas em hemicelulose, e a massa de ácido acético em acetilas. As massas obtidas foram divididas pela massa seca do material original e multiplicadas pelos fatores de conversão. Os fatores de conversão de glicose, celobiose e HMF para a celulose foram 0,90, 0,95 e 1,37, respectivamente. De maneira similar, xilose e arabinose foram convertidas a hemicelulose, usando-se o fator de 0,88 e, para o furfural, o fator foi 1,29. O fator de conversão do ácido acético a grupo acetila é 0,72 (MARABEZI, 2009).

4.2.2 Resultados e discussões

A Tabela 4.8 mostra a média da análise química quanto ao teor de extrativos para ambas as espécies em estudo. As análises foram realizadas para todas as faixas de temperatura em duplicata, onde n significa o número de amostras.

Tabela 4.8 – Extrativos para *E. citriodora* e *Pinus taeda*

Temperatura (°C)	n	<i>E. citriodora</i> Extrativos (%)	<i>Pinus taeda</i> Extrativos (%)
Testemunha	2	17,8 ± 0,7	1,2 ± 0,2
160	2	14,8 ± 0,1	2,4 ± 0,3
180	2	10,2 ± 0,5	7,6 ± 0,1
200	2	9,6 ± 0,1	3,6 ± 0,2
220	2	6,4 ± 0,1	3,1 ± 0,1
240	2	3,5 ± 0,2	1,6 ± 0,1
260	2	–	0,1 ± 0,0

– Não foi possível realizar o tratamento térmico.
Valores médios ± desvio padrão (DP).

Como registrado por vários autores, tais como Esteves; Graça e Pereira (2008), Hakkou et al. (2005), Pierre et al (2011), Reppellin e Guyonnet (2005) e Windeisen; Strobel e Wegener (2007), o teor de extrativos em solventes organo-solúveis e em água fervendo é maior em função do aumento da temperatura. Estes autores descrevem que este aumento se deve ao fato de que parte da lignina se torna solúvel, à degradação dos polissacarídeos e, principalmente, ao início da degradação das hemiceluloses, que produz novos compostos, quando os teores de extrativos atingem um pico em 240 °C, sendo que as principais espécies analisadas foram coníferas. Cabe ressaltar que esses mesmos autores mostram que, com o aumento da severidade do tratamento térmico, a redução nos teores de extrativos corresponderia a sua

degradação térmica, para temperaturas acima de 200 °C, principalmente em 240 °C, e quando a perda de massa fosse superior a 6%, de modo geral. Os resultados obtidos neste estudo, para o *Pinus taeda*, seguem os padrões dos artigos publicados, em que houve um aumento inicial nos teores de extrativos até temperaturas de 180 °C, aumento este de até seis vezes em comparação à testemunha. Para a temperatura igual ou superior a 200 °C, os teores de extrativos começaram a reduzir e, na temperatura de 240 °C, os resultados obtidos foram praticamente os mesmos da testemunha e com pico máximo de redução a 260 °C (0,1%).

O teor de hemicelulose permaneceu praticamente o mesmo para o pínus e o teor de lignina aumentou na temperatura de 160 °C, Tabela 4.12, sendo que o teor de extrativos sofreu um aumento de 50%. A partir da temperatura de 180 °C, houve uma leve redução no teor de hemicelulose e um aumento no teor lignina. Assim, o teor de extrativos atingiu seu pico máximo de 7,6%. Posterior a esta temperatura, o teor de hemicelulose foi sendo reduzido e o teor de lignina aumentado cada vez mais. Assim, conclui-se que o maior teor de extrativos registrado para a temperatura de 180 °C se deve ao início da degradação da hemicelulose e aumento do teor de lignina, Figura 4.11. Os resultados obtidos para a testemunha (madeira in natura) foram apresentados na temperatura de 30 °C.

Figura 4.11 – Extrativos, hemicelulose e lignina em função da temperatura para o *Pinus taeda*

Para o *E. citriodora*, os resultados obtidos mostraram somente redução nos teores de extrativos, sendo que, logo na temperatura de 160 °C, foi registrado uma intensa degradação das hemiceluloses e maior teor de lignina, quando comparado ao pínus, o que poderia gerar tal situação. Como observado para o pínus, a maior perda

no teor de extrativos foi na última temperatura de tratamento térmico, 240 °C (3,5%),
Figura 4.12.

Figura 4.12 – Extrativos, hemicelulose e lignina em função da temperatura para o *E. citriodora*

Os resultados obtidos para os teores de lignina klason solúvel e insolúvel do *E. citriodora* e do *Pinus taeda* são apresentados na Tabela 4.9 e na Tabela 4.10.

Tabela 4.9 – Lignina Klason para o *E. citriodora*

Temperatura (°C)	n	<i>E. citriodora</i>		
		Lignina insolúvel (%)	Lignina solúvel (%)	Lignina total (%)
Testemunha	2	27,5 ± 0,1	3,0 ± 0,2	30,4 ± 0,0
160	2	35,2 ± 0,1	2,3 ± 0,2	37,5 ± 0,2
180	2	32,0 ± 0,6	1,5 ± 0,1	33,5 ± 0,7
200	2	42,9 ± 0,2	1,2 ± 0,1	44,0 ± 0,2
220	2	50,6 ± 0,2	1,1 ± 0,1	51,7 ± 0,1
240	2	52,8 ± 0,4	1,0 ± 0,0	53,9 ± 0,4

Valores médios ± desvio padrão (DP).

Tabela 4.10 – Lignina Klason para o *Pinus taeda*

Temperatura (°C)	n	<i>Pinus taeda</i>		
		Lignina insolúvel (%)	Lignina solúvel (%)	Lignina total (%)
Testemunha	2	28,7 ± 0,1	0,2 ± 0,0	28,9 ± 0,1
160	2	30,7 ± 0,2	0,3 ± 0,0	30,9 ± 0,2
180	2	34,0 ± 0,1	0,3 ± 0,0	34,4 ± 0,1
200	2	30,8 ± 0,1	0,5 ± 0,0	31,3 ± 0,1
220	2	40,9 ± 0,1	0,5 ± 0,0	41,4 ± 0,1
240	2	48,4 ± 0,1	0,7 ± 0,0	49,1 ± 0,1
260	2	57,4 ± 0,1	0,6 ± 0,0	58,0 ± 0,1

Valores médios ± desvio padrão (DP).

De acordo com Andrade et al. (2000), Botelho; Santana e Alves (2000) e Brito (1992), o teor de lignina total para o *E. citriodora* varia entre 19 e 24%, com a densidade entre 0,63 e 0,77 g.cm⁻³, e a idade média de 6 a 8 anos. O resultado do teor de lignina total, neste trabalho, para as amostras in natura (testemunha) foi de 30%, sendo este maior que os relatados na literatura. Santos (2008) estudou cinco espécies do cerrado com densidade variando entre 0,58 e 0,82 g.cm⁻³. De acordo com a autora, a densidade da madeira tem correlação direta com o teor de lignina, sendo que, quanto maior a densidade, maior o teor de lignina. Desta forma, conclui-se que o maior teor de lignina para o *E. citriodora* está associado à maior densidade das amostras em estudo, sendo que a densidade aparente do eucalipto a 0% (+2) foi de 0,97 g.cm⁻³, Tabela 4.15. Resultados similares quanto ao teor de lignina e densidade da madeira de eucalipto foram encontrados por Silva et al. (2010). Segundo os autores, o cerne do *E. citriodora* apresentou teor de lignina igual 31,8%, para madeira com densidade igual a 1,08 g.cm⁻³, com umidade de 12%.

De acordo com alguns autores, tais como Boonstra e Tjeerdsma (2006), Esteves; Graça e Pereira (2008) e Pierre et al. (2011), as hemiceluloses das dicotiledôneas são mais sensíveis à degradação térmica, dando maior quantidade de produtos como furfural. Esta molécula pode reagir com compostos da lignina fenólica, aumentando o teor de lignina; ao mesmo tempo, reações de degradação da celulose contribuem para este aumento. Além disso, pode ser suposto que o ácido acético, obtido a partir dos grupos acetatos presentes nas dicotiledôneas, poderia parcialmente explicar o comportamento de aumento da lignina. Este comportamento também pode ser explicado pelas unidades de lignina presentes na madeira. Dicotiledôneas contêm unidades de lignina do tipo guaiacil e siringil, enquanto coníferas contêm somente lignina do tipo guaiacil. A condensação de unidades siringil ocorre mais facilmente do que unidades guaiacil. Deste modo, a maior teor de lignina obtido para o *E. citriodora* em relação ao *Pinus taeda* pode ser explicado pela maior degradação das hemiceluloses do eucalipto e maior resistência à degradação da lignina do pínus.

Na temperatura de 180 °C para o *E. citriodora*, houve uma redução no teor de lignina (33,5%), quando comparado ao tratamento a 160 °C (37,5%). Este fato é devido à menor degradação da hemicelulose e, com o auxílio da Figura 4.13 e da Tabela 4.11, é possível compreender tal situação, pois o teor de hemicelulose

aumentou para 16,5% a 180 °C, contra os 13,4% a 160 °C, ou seja, a redução na degradação de hemicelulose leva à redução na porcentagem de lignina. O mesmo comportamento quanto ao aumento no teor de lignina foi obtido para o *Pinus taeda*, sendo este comportamento mais definido a partir de 220 °C e, a 200 °C, houve redução no teor de lignina, Tabela 4.15

Figura 4.13 – Teor de lignina total e hemicelulose em função da temperatura para o eucalipto e pínus

O aumento no teor de lignina do *E. citriodora* é maior do que para o *Pinus taeda*. Por exemplo, logo a 160 °C, a porcentagem de aumento do eucalipto foi de 23% contra 7% do pínus, para o teor de lignina total. De maneira geral, a lignina insolúvel apresentou aumento para ambas as espécies e a lignina solúvel diminuiu para o eucalipto e aumentou para o pínus, Figura 4.14. Esteves; Graça e Pereira (2008) encontraram resultados semelhantes quanto ao aumento da lignina total e à redução no conteúdo de lignina solúvel para o *Eucalyptus globulus*. Definem este aumento como resultado de modificações na hemicelulose e produtos de reações de condensação da lignina, particularmente em temperaturas superiores a 185 °C. Após aquecimento, ocorre um aumento nos compostos fenólicos, como por exemplo, dos ácidos sinapaldeído, siringaldeído, coniferaldeído, siríngico e ácido vanílico, o que se deve à degradação da lignina, já que esses compostos são considerados produtos da pirólise da lignina.

Figura 4.14 – Teor de lignina insolúvel e lignina solúvel em função da temperatura para o eucalipto e pinus

Os resultados obtidos para os teores de celulose e hemicelulose são apresentados na Tabela 4.11 e Tabela 4.12

Tabela 4.11 – Celulose e hemicelulose do *E. citriodora*

		<i>E. citriodora</i>			
Temperatura (°C)	n	Celulose (%) ¹	Hemicelulose (%) ¹	Holocelulose (%) ¹	Balanço de massa (%)
Testemunha	2	30,8 ± 0,4	21,7 ± 0,3	52,5 ± 0,6	83,2
160	2	32,4 ± 3,6	13,4 ± 0,3	45,8 ± 3,8	83,6
180	2	28,6 ± 1,5	16,5 ± 0,4	45,1 ± 1,8	78,9
200	2	42,8 ± 1,7	6,0 ± 2,6	48,8 ± 4,3	93,1
220	2	41,5 ± 3,1	4,2 ± 1,5	45,8 ± 1,7	97,8
240	2	39,3 ± 0,6	3,0 ± 0,2	42,2 ± 0,8	96,5

Obs: Balanço de massa é a soma dos teores de lignina total, cinzas e holocelulose.

Valores médios ± desvio padrão (DP).

De acordo com Boonstra e Tjeerdsma (2006), o balanço de massa entre 98 e 101% é geralmente aceitável, entretanto valores abaixo ou acima em 10% são frequentemente encontrados. Desta forma, o balanço de massa para o *E. citriodora* na testemunha e no tratamento térmico nas temperaturas de 160 e 180 °C não esteve dentro dos valores frequentemente encontrados. Com base no trabalho de Silva et al. (2010), ficou compreendido que o problema esteve no teor de celulose para o grupo da testemunha, pois os autores registraram valores semelhantes quanto ao teor de lignina total (31,8%) e hemicelulose (18,44%). Para a celulose, o resultado obtido

por Silva et al. (2010) foi de 44,51%, contra os 30,8% alcançado neste trabalho para a testemunha. Assim, a celulose foi o componente que apresentou dificuldades na análise química. Para determinação do teor de celulose foi necessário hidrolisar os açúcares presentes na matéria-prima a ser analisada. Em seguida, o cálculo do teor de celulose foi realizado com base nas massas de celobiose, glicose e hidroximetilfurfural (HMF), proporcionais às áreas obtidas nos cromatogramas por HPLC. A hidrólise da madeira não foi suficientemente adequada para a liberação dos açúcares na determinação do teor de celulose, o que levou ao seu baixo teor. Mas tal situação não impediu a análise do comportamento da celulose quanto ao aumento da temperatura. Para temperaturas a partir de 200 °C, os resultados obtidos para o eucalipto estiveram dentro dos valores frequentemente encontrados, provavelmente devido às alterações provocadas pelo calor na estrutura molecular da madeira tratada termicamente.

O balanço de massa para o *Pinus taeda* ficou dentro do esperado, com resultados entre 90 e 102%.

Tabela 4.12 – Celulose e hemicelulose do *Pinus taeda*

Temperatura (°C)	n	<i>Pinus taeda</i>			
		Celulose (%) ¹	Hemicelulose (%) ¹	Holocelulose (%) ¹	Balanço de massa (%)
Testemunha	2	41,5 ± 1,0	22,6 ± 0,1	64,1 ± 1,1	93,2
160	2	41,2 ± 2,1	22,4 ± 0,7	63,6 ± 2,8	94,8
180	2	35,6 ± 0,8	21,6 ± 0,1	57,1 ± 0,7	91,8
200	2	47,2 ± 0,1	20,4 ± 0,5	67,7 ± 0,4	99,2
220	2	45,3 ± 0,1	12,8 ± 0,1	58,1 ± 0,2	99,8
240	2	44,2 ± 0,0	6,8 ± 0,5	51,0 ± 0,4	100,4
260	2	41,4 ± 0,2	1,8 ± 0,0	43,2 ± 0,2	101,5

Obs: Balanço de massa é a soma dos teores de lignina total, cinzas e holocelulose.

Valores médios ± desvio padrão (DP).

Como relatado por vários autores, tais como Brito et al. (2008), Esteves; Graça e Pereira (2008), Hakkou; Pétrissans e Gérardin (2006), Li; Henriksson e Gellerstedt (2005), as hemiceluloses são as primeiras afetadas no tratamento térmico devido à redução no conteúdo de xilose, arabinose, galactose e manose, por meio de hidrólise ácida. A degradação inicia-se pela desacetilação das hemiceluloses, seguida por despolimerização dos polissacarídeos, catalisada pela liberação do ácido acético.

Com aumento da intensidade do tratamento térmico, há redução no conteúdo de açúcares, tais como xilose e arabinose, e, nesse sentido, as xilanas dos eucaliptos são mais susceptíveis à degradação térmica que as manoses das coníferas. Os resultados obtidos para a hemicelulose do *E. citriodora* foram menores do que para o pínus, pois a 160 °C, a redução foi de 38% contra 1% para o pínus, confirmando assim os resultados obtidos na literatura, que cita que as hemiceluloses iniciam seu processo de degradação em baixas temperaturas, a 160 °C. A degradação da hemicelulose para o pínus somente se tornou significativa a partir do tratamento térmico a 220 °C, com redução de 43% e, deste modo, ficou confirmada a maior estabilidade da hemicelulose do pínus. A maior redução no teor de hemicelulose ocorreu na última temperatura de tratamento térmico para ambas as espécies, devido à maior exposição da madeira ao calor. A Figura 4.15 apresenta os teores de celulose e hemicelulose para o eucalipto e pínus.

Figura 4.15 – Teor de celulose e hemicelulose em função da temperatura para o eucalipto e pínus

Para o *E. citriodora* à temperatura de 180 °C, a degradação da hemicelulose foi menor em comparação ao tratamento a 160 °C, Tabela 4.11. Tal fato pode ter sido ocasionado pela menor densidade da madeira de eucalipto tratada termicamente nesta faixa de temperatura, em comparação às demais temperaturas, Tabela 4.15, pois, de acordo com Rousset (2004), as reações exotérmicas iniciam-se entre 180 e 200 °C, e ocorrem devido à presença de reações secundárias, favorecidas pelo aumento lento da temperatura e pelo confinamento dos gases da pirólise. Estas reações serão mais efetivas em peças de madeira mais espessas, pela maior dificuldade dos gases em deixar a matriz porosa. Desta forma, a menor densidade da madeira tratada termicamente a 180 °C favoreceu a redução na ocorrência de reações secundárias e, como consequência, a menor degradação das hemiceluloses.

Yildiz; Gezer e Yildiz (2006) descrevem que, no tratamento térmico, há um aumento na celulose cristalina da madeira e a lignina é o componente mais estável. Boonstra e Tjeerdsma (2006) e Li; Henriksson e Gellerstedt, (2005) descrevem que a maior estabilidade da celulose em relação às hemiceluloses pode ser atribuída à alta ordenação na estrutura cristalina e à presença de microfibrilas, o que protege a cadeia contra o ataque de ácidos durante a hidrólise. Os resultados obtidos para ambas as espécies em estudo seguiram os padrões das publicações internacionais, com aumento no teor de celulose em função do aumento de temperatura. Para o *E. citriodora*, à temperatura de 180 °C, o teor de celulose é menor do que para a temperatura de 160 °C, fato este decorrido pela menor degradação da hemicelulose, pois, de acordo com Esteves; Videira; Pereira (2011), o aumento na porcentagem de celulose com o tratamento térmico não ocorre devido ao aumento de celulose na madeira, mas sim devido à elevada degradação da hemicelulose.

O pico máximo no teor de celulose foi a 200 °C para o eucalipto, com 42,8% e, para o pínus, com 47,2%, seguido por uma pequena redução nas temperaturas superiores, Figura 4.15, sendo esta redução devida à degradação da celulose começar a ser importante ao redor de 220 °C (BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006; LI; HENRIKSSON; GELLERSTEDT, 2005)

Segundo Yildiz; Gezer e Yildiz (2006), a baixa estabilidade térmica da hemicelulose, quando comparada à celulose, é devida à falta de cristalinidade. Além disso, mais produtos gasosos e menos resíduos de carvão são formados na pirólise da hemicelulose em comparação com a celulose.

Durante a pirólise, a permeabilidade é um parâmetro muito importante, pois tem uma forte influência sobre o tempo de permanência dos gases na matriz porosa e, portanto, na presença de reações secundárias (ROUSSET, 2004).

O teor de cinzas obtido com a análise química é mostrado na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Cinzas do *E. citriodora* e do *Pinus taeda*

		<i>E. citriodora</i>	<i>Pinus taeda</i>
Temperatura (°C)	n	Cinzas (%)	Cinzas (%)
Testemunha	2	0,31 ± 0,02	0,22 ± 0,00
160	2	0,33 ± 0,00	0,27 ± 0,02
180	2	0,29 ± 0,00	0,32 ± 0,02
200	2	0,33 ± 0,02	0,21 ± 0,01
220	2	0,30 ± 0,01	0,25 ± 0,02
240	2	0,47 ± 0,03	0,31 ± 0,01
260	2	–	0,31 ± 0,00

– Não foi possível realizar o tratamento térmico.
Valores médios ± desvio padrão (DP).

De acordo com Vital; Jesus e Valente (1986), o teor de cinzas ocorre porque a fração mineral da madeira não se volatiliza durante a carbonização, permanecendo como resíduo. O teor de cinzas está relacionado com o teor de substâncias extratáveis durante a carbonização, pois a redução no rendimento gravimétrico tem, como consequência, a concentração de resíduos minerais, provocando o aumento no teor de cinzas. Como esperado, o teor de cinzas sofreu um leve aumento com a evolução do tratamento térmico, para ambas as espécies, devido à perda de substâncias extratáveis. O maior teor de cinzas para o eucalipto foi à temperatura de 240 °C, com 51% de aumento em comparação à testemunha. Na temperatura de 180 °C, o teor de cinzas é o menor de todos, resultado esperado devido à menor degradação da hemicelulose na mesma temperatura. Cabe ressaltar que a hemicelulose não é a única responsável pelo aumento do teor de cinzas, sendo apenas um dos componentes extratáveis da madeira. Para o pínus, o maior teor de cinzas foi obtido a 180 °C, com 45% de aumento. De maneira geral, os teores de cinzas para o pínus foram menores do que para o eucalipto. Em geral, a temperaturas acima de 200 °C, os teores de cinzas tiveram aumento significativo, muito provavelmente pela degradação dos componentes químicos da madeira pela ação do calor.

Figura 4.16 – Teores de cinzas para o eucalipto e pínus

4.2.3 Conclusões

Os resultados obtidos com a análise química da madeira tratada termicamente identificaram mudanças nos teores dos componentes químicos da madeira para ambas as espécies. O teor de extrativos sofreu aumento para o *Pinus taeda* até a temperatura de 180 °C, seguido de redução para as demais temperaturas. Para o *E. citriodora* houve somente redução com o aumento da temperatura. Os menores valores foram obtidos para a última temperatura de tratamento térmico para ambas as espécies.

O teor de lignina aumentou com a temperatura para ambas as espécies. O maior teor de lignina obtido para o *E. citriodora* em relação ao pínus pode ser explicado pela maior degradação das hemiceluloses do eucalipto e maior resistência à degradação da lignina do pínus. Na temperatura de 180 °C, houve redução no teor de lignina em relação ao tratamento anterior para o eucalipto e tal ocorrência é devido à menor degradação das hemiceluloses. Para o *Pinus taeda*, o teor de lignina total foi altamente afetado para tratamento acima de 220 °C, o que corrobora com a maior degradação das hemiceluloses desta espécie. A lignina insolúvel aumentou para ambas as espécies e a lignina solúvel reduziu para o eucalipto e aumentou para o pínus.

O teor de hemicelulose reduziu e o teor de celulose aumentou para ambas as espécies, de modo geral. A hemicelulose do *Pinus taeda* é mais estável à degradação térmica do que a do eucalipto, e tornou-se significativa para tratamentos a partir de 220 °C. A menor densidade da madeira do eucalipto tratada termicamente a 180 °C

pode ter ocasionado a redução na degradação das hemiceluloses para esta temperatura e, como consequência, o teor de celulose foi reduzido em comparação ao tratamento anterior. O pico máximo no teor de celulose foi a 200 °C para o eucalipto, com 42,8%, e, para o pínus com 47,2%, seguido por uma pequena redução nas temperaturas superiores.

O teor de cinzas sofreu um leve aumento com a elevação da temperatura no tratamento térmico, para ambas as espécies, devido à perda de substâncias extratáveis. O maior teor de cinzas para o eucalipto foi à temperatura de 240 °C. À temperatura de 180 °C, o teor de cinzas é o menor de todos, resultado esperado devido à menor degradação da hemicelulose na mesma temperatura. O *Pinus taeda* mostrou-se mais estável do que o eucalipto quanto ao teor de cinzas e o maior teor foi obtido a 180 °C.

4.3 Propriedades físicas da madeira

As verificações das propriedades físicas da madeira foram realizadas com objetivo de analisar possíveis mudanças à madeira tratada termicamente, assim se obtendo um produto com maior qualidade. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Madeiras e de Estruturas de Madeiras – LaMEM/EESC/USP – São Carlos.

4.3.1 Efeito do tratamento térmico nas massas das peças de madeira e na densidade

O calor no processo de tratamento térmico causa alterações na madeira e, quanto maior for a temperatura de tratamento, maiores serão as modificações. Uma mudança macroscópica importante a ser analisada é a perda de massa da madeira tratada termicamente, pois terá como consequência direta mudanças na densidade da madeira.

4.3.1.1 Metodologia experimental

A umidade das peças de madeira anterior ao tratamento térmico era de 12% (± 2). Para avaliação da perda de massa (PM), inicialmente é necessário calcular a

massa seca (m_s) da peça de madeira, com base em sua umidade, de acordo com a equação 4.6 (CALIL; ROCCO; DIAS, 2003):

$$m_s = \frac{100.m_i}{U + 100} \quad \text{Equação 4.6}$$

onde:

m_s = massa seca da madeira (g);

m_i = massa inicial da madeira (g);

U = umidade da madeira (%).

Com o resultado obtido para a massa seca, calcula-se a perda de massa (PM), com base na equação 4.7:

$$PM = \left(\frac{m_s - m_1}{m_s} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 4.7}$$

onde:

PM = perda de massa (%);

m_s = massa seca da madeira (g);

m_1 = massa após a termorretificação da madeira (g).

4.3.1.2 Resultados e discussões

Os resultados médios da perda de massa das vinte e uma peças de madeira tratadas termicamente são apresentados na Tabela 4.14, para cada faixa de temperatura.

Tabela 4.14 – Porcentagem de perda de massa para ambas as espécies

Faixas de tratamento	<i>E. citriodora</i> perda de massa (%)	Faixas de tratamento	<i>Pinus taeda</i> perda de massa (%)
160 °C – 150 min	3,7 ± 2,9	160 °C – 120 min	1,4 ± 1,3
180 °C – 150 min	5,7 ± 2,2	180 °C – 120 min	2,8 ± 1,5
200 °C – 120 min	10,2 ± 1,7	200 °C – 120 min	5,9 ± 1,9
220 °C – 120 min	14,9 ± 1,5	220 °C – 120 min	9,7 ± 1,7
240 °C – 120 min	19,2 ± 3,8	240 °C – 60 min	16,1 ± 2,0
-	-	260 °C – 60 min	24,6 ± 4,0

– Não foi possível realizar o tratamento térmico.

Com o aumento da temperatura no processo de tratamento térmico, a porcentagem da perda de massa da madeira aumentou para ambas as espécies,

sobretudo para o *E. citriodora*. Tal fator se deve à maior facilidade de degradação das hemiceluloses das dicotiledôneas. Com o aumento da temperatura, as perdas de massas foram se tornando cada vez maiores, sendo que as maiores reduções foram a 240 °C (19,2%) e a 260 °C para o pínus (24,6%), o que corrobora com as maiores mudanças na estrutura molecular da madeira nesta faixa de temperatura, Figura 4.17.

Figura 4.17 – Perda de massa do *E. citriodora* e *Pinus taeda*

Com as alterações na massa da madeira, a densidade aparente da madeira tratada termicamente e da testemunha, com umidades de 0% e de 0% (+2), foi calculada de acordo com a norma ABNT NBR 7190/97 e Calil; Rocco e Dias (2003). As dimensões dos corpos de prova foram 5x3x2 cm³. A Tabela 4.15 mostra as modificações na densidade aparente em função do aumento de temperatura, sendo que os resultados foram obtidos a partir da média de dezoito corpos de prova para cada faixa de temperatura.

Tabela 4.15 – Densidade aparente da madeira tratada termicamente para ambas as espécies

Temperatura (°C)	<i>E. citriodora</i> ρ (g/cm ³)	<i>Pinus taeda</i> ρ (g/cm ³)
Testemunha	0,97 ± 0,05	0,52 ± 0,06
160	0,92 ± 0,05	0,47 ± 0,04
180	0,86 ± 0,05	0,41 ± 0,03
200	0,89 ± 0,05	0,44 ± 0,07
220	0,81 ± 0,04	0,47 ± 0,05
240	0,82 ± 0,03	0,39 ± 0,06
260	–	0,40 ± 0,04

Valores médios ± desvio padrão (DP).

– Não foi possível realizar o tratamento térmico.

Como esperado, em função da perda de massa, houve redução na densidade aparente da madeira tratada termicamente em relação à testemunha, para ambas as espécies. Para o *E. citriodora*, houve redução na densidade de modo geral e a densidade aparente, na temperatura de 180 °C, foi menor do que na temperatura de 160 °C. Comportamento similar foi obtido para o pínus, à temperatura de 180 e 200 °C. A variabilidade natural na densidade das peças em estudo pode ter ocasionado tais resultados, pois, segundo Benjamim (2002), a variação na densidade básica da madeira pode ser grande, pois está relacionada com a proporção relativa entre madeira juvenil e adulta, os diferentes tipos de lenho – lenho inicial e tardio, diferenças entre cerne e alburno e o local de origem, já que árvores do mesmo lote podem apresentar grande variabilidade. Desta forma, apesar da perda de massa ter sido constante em função do aumento da temperatura para ambas as espécies, não se pode afirmar que a mesma é a única responsável pela nova densidade aparente da madeira, pois outros fatores como descrito por Benjamim, podem ter influenciado nos resultados, Figura 4.18.

Figura 4.18 – Densidade aparente e perda de massa em função da temperatura para o eucalipto e pínus

As modificações nos constituintes da madeira foram estudadas por Brito (1992), Lepage (1986). Segundo os autores, a pirólise da madeira é a transformação de seus compostos de elevada massa molecular em compostos de menor massa molecular, por meio da degradação térmica. Na pirólise realizada em ausência de oxigênio, são liberados vapor de água, dióxido de carbono, ácidos fórmico e acético, glioxal e, em menor proporção, monóxido de carbono. Como a degradação térmica

se processa lentamente, a grande maioria das reações é endotérmica e os produtos gasosos não são combustíveis. De acordo com Poncksac et al. (2006), as hemiceluloses são os componentes mais reativos da parede celular, devido a sua baixa massa molecular, e que degradam em baixas temperaturas, entre 160 e 220 °C. A degradação da celulose começa ao redor de 220 °C (BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006). A lignina sofre alterações em temperaturas acima de 250 °C (WINDIEISEN; WEGENER, 2008). A perda de massa e a consequente redução na densidade aparente da madeira tratada termicamente estão associadas à degradação dos principais componentes químicos da madeira (hemicelulose, celulose e lignina) e, quanto maior a temperatura de tratamento, maiores serão as alterações.

A Tabela 4.16 apresenta a análise estatística para a densidade aparente da madeira com nível de significância α de 5%. A análise de variância (ANOVA) apresentou valor de $p < 0,05$ para o *E. citriodora* e *Pinus taeda*. Desta forma, utilizou-se o teste de Tukey para verificar toda e qualquer diferença entre duas médias de tratamentos. Os resultados para o teste de Tukey foram organizados em ordem decrescente de média pelo programa Minitab 16.

Tabela 4.16 – Análise estatística da densidade aparente para o eucalipto e pinus

<i>E. citriodora</i>			<i>Pinus taeda</i>		
Temperatura (°C)	ρ (g/cm ³)	Teste de Tukey	Temperatura (°C)	ρ (g/cm ³)	Teste de Tukey
Testemunha	0,97	A	Testemunha	0,52	A
160	0,92	B	160	0,47	A B
200	0,89	B C	220	0,47	A B
180	0,86	C	200	0,44	B C
220	0,81	D	180	0,41	C
240	0,82	D	260	0,40	C
260	–	–	240	0,39	C

Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

O teste de Tukey revelou que nenhum grupo tratado termicamente foi igual à testemunha para o eucalipto. Os grupos estatisticamente equivalentes foram para os tratamentos nas temperaturas de: 160 e 200 °C (0,92 e 0,89 g.cm⁻³); de 180 e 200 °C (0,86 e 0,89 g.cm⁻³) e, de 220 e 240 °C (0,81 e 0,82 g.cm⁻³).

O *Pinus taeda* também apresentou um aumento na densidade aparente da madeira tratada termicamente na temperatura de 200 e 220 °C, em comparação às

demais temperaturas. A análise estatística revelou diferença entre os grupos analisados, sendo que os únicos grupos tratados termicamente equivalentes à testemunha foram a 160 e 220 °C (0,52; 0,47 e 0,47 g.cm⁻³). Dentre os demais grupos tratados termicamente, os que foram equivalentes são a 160, 200 e 220 °C (0,47; 0,44 e 0,47 g.cm⁻³) e a 180, 200, 220 e 240 °C (0,41; 0,44; 0,39 e 0,40 g.cm⁻³). De maneira geral, houve redução na densidade para ambas as espécies, mas esta não foi linear, em que houve grupos tratados termicamente com densidade aparente maior que os grupos tratados em temperaturas inferiores. Tal fato se deve à variabilidade natural da madeira e às modificações nos seus componentes químicos, sendo que a diferença na porcentagem da densidade aparente não ultrapassou 11% para o eucalipto e 14% para o pinus.

4.3.1.3 Conclusões

Quanto maior for a ação do calor na madeira, maiores serão as alterações na perda de massa e na densidade aparente da madeira. A degradação dos principais constituintes da madeira leva à perda de massa e, quanto maior a severidade do tratamento térmico, maior será a porcentagem de perda de massa em relação ao peso seco da madeira, para ambas as espécies. Com os resultados obtidos na análise química da madeira tratada termicamente, conclui-se que a perda de massa para as espécies em estudo está associada principalmente à degradação da hemicelulose. O *E. citriodora* apresentou o dobro de perda de massa em relação ao *Pinus taeda* nos tratamentos a temperaturas de 160, 180 e 200 °C, o que corrobora com a maior degradação das hemiceluloses nas dicotiledôneas e, para os tratamentos posteriores, a diferença entre a perda de massa vai reduzindo com o aumento da temperatura. A análise estatística (ANOVA) para a densidade aparente mostrou diferença entre os grupos tratados termicamente, em que somente o tratamento a 160 e 220 °C foram equivalentes à testemunha para o *Pinus taeda*, pelo teste de Tukey.

4.3.2 Estabilidade dimensional para a madeira tratada termicamente

Reduzir a capacidade da madeira de trocar água com o meio minimiza problemas de contração e inchamento. A menor variação na estabilidade dimensional

da peça agrega valor ao produto comercializado, permitindo utilização de madeiras antes descartadas, além da obtenção de um produto com maior qualidade (BORGES; QUIRINO, 2004). Neste trabalho, foi calculada a propriedade de inchamento da madeira com objetivo de avaliar as possíveis melhorias na sua estabilidade dimensional.

4.3.2.1 Metodologia experimental para a propriedade de inchamento

De acordo com a norma ABNT NBR 7190/97, a estabilidade dimensional da madeira é caracterizada pelas propriedades de retração e inchamento. Calil; Rocco e Dias (2003) descrevem que a variação dimensional nas direções principais da madeira é calculada em relação às dimensões iniciais. No caso do inchamento, as porcentagens são calculadas com base nas dimensões das amostras secas. A madeira é considerada um material ortótropo, com direções preferenciais, sendo elas: axial, radial e longitudinal. Para determinação das porcentagens de inchamento total ou deformações específicas de inchamento ($\varepsilon_{i,j}$), com $j=1$ para a direção longitudinal, $j=2$ para a direção radial e $j=3$ para a direção tangencial, usa-se a equação 4.8:

$$\varepsilon_{i,j} = \left(\frac{L_{i,sat} - L_{i,seca}}{L_{i,seca}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 4.8}$$

onde:

$L_{i,sat}$ = dimensão linear, para umidade igual ou superior ao ponto de saturação das fibras;

$L_{i,seca}$ = dimensão linear, para umidade igual a 0%.

Pode-se também determinar a variação volumétrica (ΔV) em função das dimensões do corpo de prova com umidade igual ou superior ao ponto de saturação das fibras PS (V_{sat}) e com umidade de 0% (V_{seca}), utilizando a equação 4.9:

$$\Delta V = \left(\frac{V_{sat} - V_{seca}}{V_{seca}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 4.9}$$

onde:

$$V_{\text{sat}} = L_{1,\text{sat}} \cdot L_{2,\text{sat}} \cdot L_{3,\text{sat}};$$

$$V_{\text{seca}} = L_{1,\text{seca}} \cdot L_{2,\text{seca}} \cdot L_{3,\text{seca}}$$

Os corpos de prova para o estudo da estabilidade dimensional devem ter, de acordo com a norma ABNT NBR 7190/97, seção transversal nominal de 2 cm (na direção tangencial) x 3 cm (na direção radial) e 5 cm de comprimento (medido ao longo da direção das fibras). As dimensões L_i se constituem na média de pelo menos três medidas em cada lado do corpo de prova. Devem ser desconsideradas as amostras que apresentarem defeitos decorrentes do processo de secagem.

4.3.2.2 Resultados e discussões

A porcentagem da variação volumétrica (ΔV) do *E. citriodora* é apresentada na Tabela 4.17. As medidas referentes às propriedades de inchamento foram realizadas ao longo de dezesseis dias nas mesmas amostras, sendo que, nos últimos dias, observou-se de maneira geral a estabilidade das massas dos corpos de prova. Para obtenção dos resultados da variação volumétrica, as medidas foram realizadas em 18 corpos de prova para cada faixa de temperatura.

Tabela 4.17 – Variação volumétrica para o *E. citriodora*

DIA	ΔV (%)					
	Testemunha	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C	240 °C
1°	3,01 ± 0,59	3,56 ± 1,06	3,95 ± 2,75	2,17 ± 0,90	0,99 ± 0,34	1,34 ± 0,76
2°	4,12 ± 0,50	4,62 ± 1,65	5,68 ± 2,55	3,13 ± 1,13	1,91 ± 0,79	2,03 ± 0,41
5°	5,77 ± 0,68	5,84 ± 1,53	7,65 ± 3,16	4,81 ± 1,39	2,94 ± 0,80	2,98 ± 0,70
6°	6,11 ± 0,69	6,10 ± 1,76	8,43 ± 4,46	4,71 ± 1,38	2,89 ± 0,74	3,04 ± 0,58
7°	6,21 ± 0,70	6,08 ± 1,84	7,79 ± 2,36	5,16 ± 1,61	3,13 ± 0,46	3,25 ± 0,76
8°	6,88 ± 0,70	6,40 ± 1,56	8,14 ± 2,84	5,63 ± 1,41	3,63 ± 0,71	3,53 ± 0,62
9°	6,94 ± 0,82	6,38 ± 1,70	7,83 ± 2,63	4,91 ± 2,35	3,48 ± 0,52	3,72 ± 0,88
13°	7,05 ± 1,11	6,57 ± 1,59	8,06 ± 2,24	5,87 ± 1,33	3,71 ± 0,70	3,98 ± 0,74
14°	7,43 ± 0,86	6,48 ± 1,53	8,19 ± 2,31	6,01 ± 1,48	3,74 ± 0,67	3,98 ± 0,83
15°	7,63 ± 1,12	6,88 ± 1,57	8,47 ± 1,97	6,23 ± 1,24	3,96 ± 0,99	4,35 ± 1,18
16°	7,60 ± 1,01	6,74 ± 1,52	8,61 ± 2,29	6,66 ± 1,55	4,14 ± 0,59	4,14 ± 0,86
Média	6,25	5,97	7,53	5,03	3,14	3,30

Valores médios ± desvio padrão (DP).

De modo geral, foi possível observar que a variação volumétrica na propriedade de inchamento sofreu redução ao longo do tratamento térmico, pois as amostras tratadas termicamente atingiram a umidade de equilíbrio com menor teor de umidade em comparação à testemunha, evidenciando assim perda de higroscopicidade. As reduções médias na higroscopicidade ao longo do tratamento foram aproximadamente de: 5% a 160 °C, 19% a 200 °C, 49% a 220 °C e 47% a 240 °C, sendo que as melhores estabilidades dimensionais da madeira foram obtidas para os dois últimos tratamentos. A 180 °C, houve um aumento de 20% na higroscopicidade em relação à testemunha.

Para melhor entendimento dos dados apresentados na Tabela 4.17, foi construído um gráfico da variação volumétrica em função do número de dias em que foram realizadas as medidas de inchamento, Figura 4.19.

Figura 4.19 – Variação volumétrica do *E. citridora*

Para o *Pinus taeda*, os resultados da variação volumétrica para a propriedade de inchamento, obtidos ao longo de vinte e dois dias de ensaio são mostrados na Tabela 4.18. Os resultados apresentados são a média de 18 corpos de prova para cada faixa de temperatura.

A variação volumétrica para o *Pinus taeda* também reduziu ao longo do tratamento térmico, sendo que os efeitos do tratamento para esta propriedade, logo na primeira temperatura, a 160 °C, já foram significativos. As reduções médias na higroscopicidade ao longo do tratamento foram aproximadamente de: 27% a 160 °C, 48% a 180 °C, 43% a 200 °C, 54% a 220 °C e de 86% a 240 e 260 °C, sendo que os

dois últimos tratamentos térmicos proporcionaram a melhor estabilidade dimensional para a madeira de pinus.

Tabela 4.18 – Variação volumétrica do *Pinus taeda*

	ΔV (%)						
DIA	Testemunha	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C	240 °C	260 °C
1°	9,91 ± 1,18	7,07 ± 1,26	4,76 ± 0,63	5,33 ± 1,05	3,99 ± 2,22	1,65 ± 0,70	1,77 ± 0,51
4°	10,07 ± 1,28	7,26 ± 1,28	5,01 ± 0,84	5,42 ± 1,06	4,16 ± 2,34	1,95 ± 0,90	1,96 ± 0,60
11°	10,21 ± 1,50	7,52 ± 1,37	5,50 ± 1,08	5,66 ± 1,08	4,52 ± 2,19	1,64 ± 1,16	1,23 ± 0,54
16°	11,38 ± 1,14	8,45 ± 1,20	6,57 ± 0,75	6,67 ± 1,40	4,94 ± 2,47	2,02 ± 0,94	2,13 ± 0,66
17°	11,90 ± 1,43	8,93 ± 1,19	6,28 ± 0,73	6,87 ± 1,07	5,55 ± 2,29	2,02 ± 1,03	2,14 ± 0,54
18°	12,13 ± 1,43	9,01 ± 1,10	6,22 ± 1,01	7,05 ± 1,27	5,58 ± 1,69	2,18 ± 1,04	2,31 ± 0,63
19°	12,08 ± 1,34	8,90 ± 1,07	6,13 ± 0,93	6,84 ± 1,16	6,08 ± 3,46	0,46 ± 0,38	0,48 ± 0,50
22°	11,78 ± 1,73	8,49 ± 1,58	5,98 ± 0,98	6,74 ± 1,20	6,11 ± 3,95	0,32 ± 0,35	0,36 ± 0,41
Média	11,18	8,20	5,81	6,32	5,12	1,53	1,55

Valores médios ± desvio padrão (DP).

Na Figura 4.20 são apresentados graficamente os resultados para a higroscopicidade do pinus.

Figura 4.20 – Variação volumétrica do *Pinus taeda*

De acordo com Brito et al. (2006), Esteves; Graça e Pereira (2008), Kartal; Hwang e Imamura (2007) e Reppellin e Guyonnet (2005), a hemicelulose é o constituinte mais hidrófilo da madeira, sendo também o mais sensível termicamente e o primeiro componente da madeira a ser destruído, levando ao desaparecimento dos

sítios de adsorção de água (principalmente os grupos hidroxilas), o que induz a redução no PSF, no inchamento, menor higroscopicidade e melhor estabilidade dimensional da madeira e, portanto, quanto maior a temperatura de tratamento térmico, maior a redução na absorção de umidade.

Os resultados obtidos para as espécies em estudo estão de acordo com a literatura, com redução na higroscopicidade da madeira. Os resultados obtidos foram influenciados pelo teor de hemicelulose, pois quanto maior a sua degradação, menor foi a higroscopicidade da madeira. Para o *E. citriodora*, o que pode ter motivado o grande aumento da variação volumétrica a 180 °C foi a maior quantidade de hemicelulose obtida para este grupo (Tabela 4.11) e as fissuras existentes na madeira tratada termicamente em relação à testemunha (Tabela 4.6 e Tabela 4.7), facilitando a absorção e a permeação da água para o interior do corpo de prova. A Figura 4.21 mostra a variação volumétrica média ao longo de todos os dias em que foram realizadas as medidas, em função da temperatura.

Figura 4.21 – Variação volumétrica e porcentagem de hemicelulose em função da temperatura para o pínus e eucalipto

4.3.2.3 Conclusões

O tratamento térmico da madeira levou a uma redução na propriedade de inchamento para ambas as espécies. Com o aumento da degradação da hemicelulose, houve um aumento na estabilidade dimensional da madeira. A madeira de *Pinus taeda* apresentou menor higroscopicidade em comparação ao *E. citriodora*, sendo que a redução máxima foi de 86% para o pínus contra 49% para o eucalipto. E quanto maior a temperatura de tratamento térmico da madeira, maior foi a redução. Para o *E. citriodora*, o que pode ter motivado o aumento da variação volumétrica a 180 °C, em

relação à testemunha, foi a maior quantidade de hemicelulose e as fissuras existentes na madeira. Borges e Quirino (2004) descrevem que, ao reduzir a capacidade da madeira permutar água com o meio, minimiza-se os problemas de contração e inchamento e a menor variação dimensional da peça agrega valor ao produto comercializado, permitindo utilização de madeiras antes descartadas, além da obtenção de um produto com maior qualidade.

4.3.3 Ensaio de permeabilidade a gás

O objetivo deste ensaio foi verificar se a madeira era apta ao fluxo de gás nas suas direções ortogonais.

4.3.3.1 Metodologia experimental

A permeabilidade a gás (k_g), realizada pela passagem de ar atmosférico pelo corpo de prova, foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Silva (2007). O equipamento é constituído por três fluxômetros, com fluxo de 20 a 180 mL.min⁻¹, 10 a 100 L.h⁻¹ e de 100 a 1100 L.h⁻¹, bomba de vácuo e rolhas de borracha para inserção dos corpos de prova, Figura 4.22.

A permeabilidade a gás foi determinada nas direções longitudinal e radial às fibras da madeira, em corpos de prova cilíndricos, com 2 cm de diâmetro e 5 cm de comprimento.

Figura 4.22 – Equipamento para determinação da permeabilidade

Para obtenção dos resultados foram ensaiados 30 corpos de prova, na direção longitudinal e radial da madeira.

4.3.3.2 Resultados e discussões

O grupo da testemunha para o *E. citriodora* não apresentou permeabilidade a gás. Os demais grupos tratados termicamente à temperatura de 160, 180 e 200 °C apresentaram permeabilidade em aproximadamente 50% dos corpos de prova, somente na direção longitudinal. Nos grupos tratados termicamente, a temperaturas de 220 e 240 °C, não foi possível confeccionar os corpos de prova devido a rachaduras internas, pois os mesmos ficaram quebradiços e não foi possível deixá-los na forma cilíndrica no torno mecânico. Na direção radial não houve fluxo, mesmo após o tratamento térmico. Silva (2007) descreveu que o *E. citriodora* apresentou permeabilidade nula no cerne e alta para o alburno, e que não há permeabilidade na direção radial. Os resultados obtidos com o grupo da testemunha estão de acordo com a literatura, diferentes dos resultados obtidos para os grupos tratados termicamente, em que houve permeabilidade. No desdobro dos corpos de prova não houve diferenciação entre cerne e alburno para as amostras retiradas ao acaso. Assim, um dos fatores que pode ter contribuído para a permeabilidade a gás destes grupos é a presença de alburno nos corpos de prova (parte clara da amostra). Além disto, o processo de tratamento térmico provoca fissuras, fendas na madeira, o que também contribuiu para a permeabilidade de vários corpos de prova, Figura 4.23.

Figura 4.23 – Corpos de prova de permeabilidade do *E. citriodora* a 180 °C – 150 min – BL I

A permeabilidade média na direção longitudinal é apresentada na Tabela 4.19 para ambas as espécies em estudo. Para o *E. citriodora*, dos 30 corpos de prova ensaiados para cada temperatura, 160, 180 e 200 °C, na direção longitudinal, apresentaram fluxo 18, 14 e 21 corpos de prova, respectivamente. Para o *Pinus taeda* todas as 30 amostras apresentaram fluxo.

Tabela 4.19 – Resultados de permeabilidade a gás do *E. citriodora* e do *Pinus taeda*

Temperatura	<i>E. citriodora</i> k_g (cm ³ /cm.atm.s)	<i>Pinus taeda</i> k_g (cm ³ /cm.atm.s)
Testemunha	0	395 ± 151
160 °C	464 ± 127	226 ± 47
180 °C	424 ± 146	259 ± 29
200 °C	490 ± 142	300 ± 55
220 °C	–	384 ± 37
240 °C	–	421 ± 47

Valores médios ± desvio padrão (DP).

– Não foi possível confeccionar os corpos de prova.

A alta variabilidade nos resultados de permeabilidade a gás na direção longitudinal, dentro de um mesmo grupo, deve-se à quantidade aleatória de alburno nas amostras, pois os corpos de prova foram retirados ao acaso. A variação nas fendas, ou seja, o tamanho das fissuras varia dentro e entre os corpos de prova. Assim, o tratamento térmico da madeira aumentou a permeabilidade do *E. citriodora*, porém isto não ocorreu para todas as amostras analisadas, pois corpos de prova confeccionados somente com cerne e sem trincas não apresentaram fluxo.

A Figura 4.24 apresenta um corpo de prova de permeabilidade antes de passar pelo torno mecânico, com fissuras e fendas ocasionadas pelo calor, o que prejudica a sua preparação.

Figura 4.24 – Fendas e fissuras internas na madeira de *E. citriodora* a 220 °C

O *Pinus taeda* apresentou resultados mais homogêneos quanto à permeabilidade na direção longitudinal da madeira. Além disso, não houve

problemas como fendas e fissuras e corpos de prova sem fluxo. Na direção radial não houve fluxo para a testemunha e todos os grupos tratados termicamente. Os resultados apresentados na Tabela 4.19 mostram redução na permeabilidade a gás para os grupos tratados termicamente em comparação à testemunha.

A espécie de *Pinus taeda* apresentou redução na sua permeabilidade logo na primeira temperatura de tratamento térmico, a 160 °C, e, a partir de 180 °C, a permeabilidade começou a aumentar. Somente no tratamento térmico a 240 °C, a permeabilidade foi maior que o grupo da testemunha. A umidade da madeira no momento da realização do ensaio foi de 0% (+2).

A redução na permeabilidade a gás para o pínus pode ser explicada pela aspiração da pontuação aureolada, em que a mesma obstrui a câmara para a passagem do fluxo. De acordo com Magalhães (2004), a aspiração ocorre com a secagem rápida de madeira de pínus, com emprego de altas temperaturas, em estufa de processamento contínuo, por exemplo. Durante o processo de secagem rápida, é comum ocorrer a aspiração das pontuações, principalmente nas regiões com parede celular de pequena espessura, baixa densidade e resistência mecânica, própria do lenho inicial. A aspiração da pontuação ocorre quando ainda existe água livre no lúmen das células. A retirada dessa água causa uma pressão que é proporcional ao inverso do diâmetro capilar. Assim, a membrana da pontuação, composta pelo torus e o margo, sofre uma pressão no sentido de comprimi-la contra a auréola, causando um selamento da pontuação aureolada. Na junção entre a membrana e a auréola, após a aspiração da pontuação, passam a atuar as forças de atração do tipo ligação de hidrogênio. Para se desfazer a aspiração, o melhor é uma total rehidratação da madeira. A aspiração da pontuação pode reduzir a permeabilidade até dez vezes.

A diferença entre a permeabilidade do pínus e eucalipto, ao longo do processo de tratamento térmico, é apresentada na Figura 4.25.

A análise de normalidade dos dados mostrou que a permeabilidade segue uma distribuição não normal. Desta forma, foi utilizada a prova não paramétrica de Kruskal-Wallis, ao invés da correspondente prova paramétrica análise de variância (ANOVA). Sua finalidade é averiguar se K amostras independentes são provenientes de uma mesma população ou de populações idênticas, ou provêm de populações distintas, de acordo com Campos (1979), onde K (nº amostras) é um número inteiro maior ou igual a 2.

Figura 4.25 – Permeabilidade do *Pinus taeda* e do *E. citriodora*

Para o *E. citriodora*, como não houve fluxo para o grupo da testemunha, foi realizada a análise estatística somente nos demais grupos, com objetivo de averiguar se a maior intensidade do tratamento térmico proporciona alterações mais significativas e, como consequência, aumento de permeabilidade. Na Tabela 4.20 são apresentados os valores H (estatística) e p (probabilidade do teste), para o eucalipto.

Tabela 4.20 – k_g (cm³/cm.atm.s), H e p, para o *E. citriodora*

Nº de corpos de prova	k_g (cm³/cm.atm.s) Direção longitudinal			
	Testemunha	160 °C	180 °C	200 °C
1	-	485	500	490
2	-	351	91	492
3	-	497	651	498
4	-	492	446	509
5	-	450	473	612
6	-	218	414	485
7	-	116	359	746
8	-	463	467	464
9	-	622	352	518
10	-	555	476	662
11	-	475	525	543
12	-	458	503	466
13	-	533	161	477
14	-	552	512	505
15	-	470	-	605
16	-	632	-	363
17	-	486	-	524
18	-	502	-	486
19	-	-	-	186
20	-	-	-	91
21	-	-	-	565
H	3,2104			
p	0,2008			

(-) Corpos de prova sem fluxo.

A análise não paramétrica de Kruskal-Wallis mostrou que a permeabilidade do *E. citriodora*, nas temperaturas 160, 180 e 200 °C, são estatisticamente equivalentes, com $p > 0,05$, ou seja, $p = 0,2008$. Desta forma, a maior temperatura utilizada no tratamento térmico não proporciona melhoras quanto à permeabilidade a gás na direção longitudinal.

Os resultados obtidos de k_g para o eucalipto, por este método estatístico, dos grupos equivalentes, podem ser melhor compreendidos com o auxílio de um *Box-plot*, Figura 4.26

A Tabela 4.21 apresenta os resultados de permeabilidade a gás na direção longitudinal, os valores de Rj (soma dos postos), H (estatística) e p (probabilidade do teste), para o *Pinus taeda*.

Tabela 4.21 – Resultados de permeabilidade a gás do *Pinus taeda*, Rj, H e p

C.P.	k_g (cm ³ /cm.atm.s) Direção longitudinal					
	Testemunha	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C	240 °C
1	288	196	282	252	339	421
2	204	134	274	236	319	388
3	170	148	240	251	313	393
4	306	190	256	239	399	392
5	189	190	300	221	403	376
6	184	207	277	248	381	396
7	197	156	264	248	319	406
8	291	188	286	257	406	372
9	214	191	281	224	423	407
10	217	190	245	241	421	409
11	197	243	297	307	470	525
12	211	227	237	259	383	405
13	502	236	292	335	438	394
14	595	218	232	275	382	452
15	459	235	233	262	385	437
16	443	195	238	331	358	536
17	465	199	294	342	422	328
18	524	216	274	300	389	445
19	516	246	218	254	409	444
20	456	176	239	326	395	351
21	607	304	271	317	357	449
22	527	267	256	332	354	532
23	599	292	317	318	357	430
24	505	274	240	363	389	417
25	504	312	248	388	380	416
26	482	276	253	370	431	431
27	519	256	181	401	369	392
28	466	281	233	354	354	431
29	478	270	246	376	384	430
30	533	268	253	357	404	419
Rj	3413	1069,5	1635,5	2297	3669,5	4205,5
H	94,1432					
p	0,0001

Figura 4.26 – Box-plot de permeabilidade a gás para o *E. citriodora*

A análise não paramétrica de Kruskal-Wallis mostrou que a permeabilidade do *Pinus taeda* não é estatisticamente equivalente para as diferentes temperaturas, com $p < 0,05$, ou seja, $p = 0,0001$. Assim, aplicou-se o método de Dun para verificar quais grupos diferem entre si pela média da soma dos postos. A Tabela 4.22 apresenta a diferença entre os postos.

Tabela 4.22 – Diferença entre a média dos postos pelo método de Dun para o *Pinus taeda*

Comparações (método de Dunn)	Dif. Postos	z calculado	z crítico	p
Postos médios 1 e 2	78.1167	5.8064	2.935	< 0.05
Postos médios 1 e 3	59.2500	4.4040	2.935	< 0.05
Postos médios 1 e 4	37.2000	2.7651	2.935	ns
Postos médios 1 e 5	8.5500	0.6355	2.935	ns
Postos médios 1 e 6	26.4167	1.9635	2.935	ns
Postos médios 2 e 3	18.8667	1.4023	2.935	ns
Postos médios 2 e 4	40.9167	3.0413	2.935	< 0.05
Postos médios 2 e 5	86.6667	6.4419	2.935	< 0.05
Postos médios 2 e 6	104.5333	7.7699	2.935	< 0.05
Postos médios 3 e 4	22.0500	1.6390	2.935	ns
Postos médios 3 e 5	67.8000	5.0395	2.935	< 0.05
Postos médios 3 e 6	85.6667	6.3676	2.935	< 0.05
Postos médios 4 e 5	45.7500	3.4006	2.935	< 0.05
Postos médios 4 e 6	63.6167	4.7286	2.935	< 0.05
Postos médios 5 e 6	17.8667	1.3280	2.935	ns

Analisando os resultados da Tabela 4.22, conclui-se que os grupos que são estatisticamente equivalentes à testemunha (grupo 1) são: a 200 °C (grupo 4), a 220 °C (grupo 5) e a 240 °C (grupo 6); para os grupos tratados termicamente, são equivalentes à temperatura de 160 °C (grupo 2) e 180 °C (grupo 3); a temperatura de 180 °C (grupo 3) e 200 °C (grupo 4) são estatisticamente equivalentes e, por fim, a

temperatura de 220 °C (grupo 5) e 240 °C (grupo 6). Os resultados da análise estatística indicam que a redução na permeabilidade à temperatura de 160 e 180 °C foi altamente significativa quando comparada à testemunha.

Os resultados obtidos de k_g para o pínus, por este método estatístico, demonstrando quais são e não são estatisticamente equivalentes, podem ser melhor compreendidos com o auxílio de um *Box-plot*, Figura 4.27.

Figura 4.27 – *Box-plot* de permeabilidade a gás para o *Pinus taeda*

4.3.3.3 Conclusões

O tratamento térmico causou mudanças na permeabilidade da madeira de eucalipto e pínus. Para o *E. citriodora*, a permeabilidade aumenta em relação à testemunha, devido a fendas e fissuras ocasionadas pelo calor. A análise estatística entre os grupos tratados termicamente revelou que o aumento da temperatura não causava mudança estatisticamente significativa, ou seja, o aumento da intensidade do tratamento térmico não causa aumento da permeabilidade para temperaturas de 160, 180 e 200 °C. Na temperatura de 220 e 240 °C, não foi possível confeccionar os corpos de prova de eucalipto devido a fendas e fissuras, o que deixou a madeira quebradiça.

Para o *Pinus taeda*, a permeabilidade sofreu redução de 43% para o tratamento a 160 °C. Nas demais temperaturas, a permeabilidade foi aumentando e, à temperatura de 240 °C, a permeabilidade foi maior do que a da testemunha. A 260 °C não foi possível confeccionar os corpos de prova para o pínus devido à quebra da madeira no momento do arredondamento no torno. A análise estatística para o pínus

mostrou diferenças entre os grupos analisados, sendo que os grupos tratados a 160 e 180 °C são estatisticamente diferentes da testemunha.

O aumento na permeabilidade do eucalipto pode trazer como benefício maior facilidade de deslocamento de um fluido líquido para o interior da madeira. Assim facilitando aplicações industriais em que se necessita de impregnações com monômeros, ceras, parafinas e adesivos.

4.3.4 Alterações nas cores das madeiras tratadas termicamente

O tratamento térmico provoca alterações químicas na estrutura molecular da madeira, dependendo do tipo de molécula e nível de temperatura, sendo um processo alternativo de agregação de valor à madeira, que adquire colorações semelhantes às daquelas de madeiras tropicais de maior valor econômico (MOURA; BRITO, 2011).

4.3.4.1 Metodologia experimental

Com o avanço do processo de termorretificação, a madeira vai adquirindo uma tonalidade cada vez mais escura. Com o uso de um espectrofotômetro Konica Minolta CM – 2500 D, as análises colorimétricas foram realizadas para a madeira de *E. citriodora* e *Pinus taeda*, nas três direções ortogonais da madeira, sendo elas: tangencial, radial e longitudinal.

As alterações nas cores foram avaliadas de acordo com o método CIELAB 1976, através das coordenadas cromáticas L^* , a^* , b^* e C . Este sistema é baseado em três elementos: a luminosidade ou claridade, a tonalidade ou matiz e a saturação ou cromaticidade. A luminosidade define a escala cinza entre o branco e o preto, expressa pela variável L^* e assume valor 0 (zero) para preto absoluto e 100 para o branco total. A tonalidade é expressa pelas cores vermelho, verde, amarelo e azul, conhecidas como coordenada vermelho-verde ou matiz vermelho (a^*) e coordenada azul-amarelo ou matiz amarelo (b^*), sendo representada em forma de um círculo cortado por duas retas perpendiculares (horizontal e vertical) passando pelo centro, sendo definidas pelas coordenadas $+a^*$, $-a^*$, $+b^*$ e $-b^*$, respectivamente. Assim, qualquer variação destas coordenadas significa que a cor pode avermelhar ($+a^*$), esverdear ($-a^*$), amarelar ($+b^*$) ou azular ($-b^*$). Já a saturação ou cromaticidade (C) é o desvio a partir do ponto correspondente ao cinza no eixo L^* (luminosidade) (GOUVEIA, 2008; PINCELLI, 1999).

4.3.4.2 Resultados e discussões

Os parâmetros colorimétricos médios de 18 amostras para cada faixa de temperatura são apresentados na Tabela 4.23 e Tabela 4.24, para o eucalipto e pínus.

A luminosidade (L^*) para o *E. citriodora*, nas três direções ortogonais da madeira, foi sendo reduzida com a elevação da temperatura do tratamento térmico. No tratamento a 240 °C, a redução chega a aproximadamente 60%, em comparação à testemunha. No tratamento a 180 °C, houve um leve aumento na luminosidade, quando comparado com o tratamento a 160 °C, em todas as direções analisadas.

O nível de vermelho (a^*) sofreu um leve aumento, nos tratamentos à temperatura de 160 e 180 °C, para o *E. citriodora*, indicando assim que a madeira adquiriu um tom mais avermelhado, com exceção somente na direção tangencial a 160 °C. A partir de 200 °C, o nível de vermelho foi sendo reduzido gradativamente para todas as direções, com maior redução a 240 °C, na direção tangencial, de 67%.

O matiz amarelo (b^*), nas três direções analisadas para o eucalipto, sofreu redução a 160 °C e um leve aumento a 180 °C, mas este aumento não foi suficiente para fazer com que o matiz amarelo ficasse igual à testemunha. Após esta temperatura, o matiz sofreu redução, fazendo com que a madeira tivesse um tom menos amarelado. A maior redução no matiz amarelo foi de 84%, na direção tangencial.

A cromaticidade (C) também sofreu redução para o *E. citriodora* nas direções analisadas, excessão apenas para o tratamento à temperatura de 180 °C, em que houve um leve aumento. A maior redução para a cromaticidade foi de aproximadamente 80 % na direção tangencial na temperatura de 240 °C, Figura 4.30.

De maneira geral, a madeira de *E. citriodora* reduziu sua luminosidade (L^*), o matiz vermelho (a^*), o matiz amarelo (b^*) e a cromaticidade (C). Desta forma, conclui-se que, com o aumento da temperatura e com a redução dos parâmetros colorimétricos, a madeira foi se tornando cada vez mais escura, sendo que a sua cor final esteve próximo da escala do eixo preto, verde e vermelho, Figura 4.28.

O *Pinus taeda* apresentou comportamento similar ao eucalipto de redução na luminosidade (L^*), para todas as direções analisadas, embora a redução tenha sido maior do que a do eucalipto, chegando a 75%, na direção longitudinal, a 260 °C.

O nível de vermelho (a^*) aumentou muito nos tratamentos entre 160 e 220 °C, mais de 100%, com posterior redução, e para o tratamento a 260 °C, o nível de matiz vermelho foi equivalente à testemunha para todas as direções no pínus.

O matiz amarelo (b^*) sofreu um aumento para o tratamento à temperatura de 160 e 180 °C, levando a madeira para um tom mais amarelado. Após a última temperatura citada, o matiz sofreu redução para todas as temperaturas, sendo que, na temperatura aproximadamente de 200 °C, os resultados obtidos estiveram próximos da testemunha, sendo a maior redução à temperatura de 260 °C, direção tangencial, com 70%.

Por fim, a cromaticidade (C) aumentou até a temperatura de 200 °C, sendo equivalente à testemunha a 220 °C e reduzindo nas temperaturas superiores. A maior redução foi de 64%, na direção tangencial a 260 °C, Figura 4.31.

De maneira geral, para o *Pinus taeda*, houve uma redução da luminosidade (L^*), aumento do matiz vermelho (a^*) e da cromaticidade (C) e um leve aumento seguido pela estabilização do matiz amarelo (b^*) até a temperatura de 200 °C, quando passou a adquirir uma cor amarelo avermelhada. A partir desta temperatura, a madeira foi se tornando mais escura, com redução de todos os parâmetros colorimétricos analisados, Figura 4.29.

A visualização das alterações nas cores para o *E.citriodora* e *Pinus taeda*, em todas as faixas de temperatura, são apresentadas na Figura 4.28 e Figura 4.29.

Figura 4.28 – Alterações nas cores da madeira tratada termicamente de *E. citriodora*. (A = testemunha, B = 160 °C, C = 180 °C, D = 200 °C, E = 220 °C, F = 240 °C)

Tabela 4.23 – Parâmetros colorimétricos para o *E. citriodora*

	Parâmetros colorimétricos	Testemunha	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C	240 °C
Tangencial	L*	58,81 ± 5,15	34,22 ± 3,34	37,17 ± 2,65	27,42 ± 1,27	24,58 ± 1,17	23,42 ± 1,03
	a*	8,89 ± 1,45	8,74 ± 1,89	10,83 ± 1,14	6,86 ± 0,8	4,3 ± 0,75	2,77 ± 0,25
	b*	20,45 ± 1,53	11,66 ± 1,94	15,43 ± 2,29	8,54 ± 1,47	5,11 ± 1,23	3,24 ± 0,53
	C	22,33 ± 1,77	14,85 ± 3,21	18,81 ± 2,4	10,96 ± 1,63	6,69 ± 1,39	4,19 ± 0,44
Radial	L*	58,68 ± 5,52	34,64 ± 3,11	38,98 ± 3,77	27,35 ± 2,02	24,87 ± 0,83	22,59 ± 1,17
	a*	8,72 ± 1,15	9,38 ± 1,79	11,54 ± 1,38	6,57 ± 1,16	4,48 ± 0,76	3,22 ± 0,50
	b*	19,87 ± 2,3	12,73 ± 2,58	17,4 ± 3,19	8,13 ± 1,86	5,04 ± 0,93	3,72 ± 0,61
	C	21,72 ± 2,37	16,05 ± 3,09	21,04 ± 3,47	11,13 ± 2,37	6,44 ± 1,14	4,92 ± 0,78
Longitudinal	L*	53,26 ± 5,84	31,68 ± 2,14	32,68 ± 2,59	24,07 ± 2,53	21,82 ± 1,78	20,55 ± 2,26
	a*	7,69 ± 1,27	7,76 ± 1,53	8,4 ± 1,64	6,42 ± 1,28	4,09 ± 1,15	3,88 ± 0,36
	b*	16,93 ± 1,17	9,54 ± 1,77	10,95 ± 2,73	8,85 ± 2,26	5,26 ± 1,69	4,77 ± 0,79
	C	18,79 ± 1,47	12,17 ± 2,13	13,63 ± 3,1	11,75 ± 3,12	6,67 ± 2,04	6,25 ± 0,64

Valores médios ± desvio padrão (DP).

Tabela 4.24 – Parâmetros colorimétricos para o *Pinus taeda*

	Parâmetros colorimétricos	Testemunha	160 °C	180 °C	200 °C	220 °C	240 °C	260 °C
Tangencial	L*	80,92 ± 2,5	72,02 ± 3,06	59,73 ± 3,2	51,5 ± 3,72	43,32 ± 1,87	34,64 ± 2,23	27,4 ± 2
	a*	4,92 ± 0,96	8,41 ± 0,93	10,23 ± 0,61	10,59 ± 0,64	10,72 ± 0,66	7,83 ± 0,71	5,01 ± 0,92
	b*	23,33 ± 1,64	27,29 ± 1,11	27,38 ± 1,18	23,57 ± 2,86	20,37 ± 2,07	12,87 ± 1,68	6,99 ± 1,44
	C	23,87 ± 1,68	28,56 ± 1,17	29,12 ± 0,81	25,85 ± 2,8	23,03 ± 2,09	15,07 ± 1,79	8,51 ± 1,85
Radial	L*	78,9 ± 3,08	73,08 ± 1,83	60,32 ± 2,17	51,67 ± 4,37	43,30 ± 2,67	33,49 ± 2,91	28,64 ± 1,93
	a*	5,35 ± 1,26	7,97 ± 0,89	10,17 ± 0,8	10,52 ± 0,65	11,14 ± 0,44	8,09 ± 0,77	5,6 ± 1,93
	b*	23,83 ± 2,16	26,34 ± 1,1	27,47 ± 1,34	24,38 ± 2,93	20,76 ± 1,56	12,72 ± 3,14	7,89 ± 1,2
	C	24,49 ± 2,41	27,53 ± 1,15	29,3 ± 1,4	26,57 ± 2,84	23,70 ± 1,47	15,72 ± 1,96	9,68 ± 1,28
Longitudinal	L*	72,97 ± 1,98	65,24 ± 2,07	55,2 ± 3,26	49,06 ± 2,76	37,7 ± 2,64	26,2 ± 2,51	18,12 ± 3,54
	a*	4,75 ± 0,49	6,22 ± 0,62	8,35 ± 0,83	9,49 ± 0,79	9,94 ± 0,47	7,47 ± 0,44	4,73 ± 0,64
	b*	20,48 ± 1,67	22,41 ± 0,99	24,36 ± 0,92	23,53 ± 1,83	19,2 ± 1,57	12,51 ± 1,09	7,33 ± 1,05
	C	21,02 ± 1,73	23,26 ± 1,06	25,76 ± 1,03	25,42 ± 1,80	21,63 ± 1,56	14,55 ± 1,19	8,73 ± 1,22

Valores médios ± desvio padrão (DP).

Figura 4.29 – Alterações nas cores da madeira tratada termicamente para o *Pinus taeda*. (A = testemunha, B = 160 °C, C = 180 °C, D = 200 °C, E = 220 °C, F = 240 °C, G = 260 °C)

Os parâmetros colorimétricos médios de 18 amostras nas três direções ortogonais da madeira, – tangencial (Tang), radial e longitudinal (Longit) –, em função da elevação da temperatura, são apresentados na Figura 4.30 para o eucalipto e na Figura 4.31 para o pínus. A partir destas figuras, também é possível uma melhor compreensão dos resultados obtidos na Tabela 4.23.

Figura 4.30 – Parâmetros colorimétricos do *E. citriodora*

Figura 4.31 – Parâmetros colorimétricos do *Pinus taeda*

Resultados similares quanto aos parâmetros colorimétricos para as espécies em estudo foram encontrados por Moura e Brito (2011). Estes autores avaliaram o efeito do tratamento térmico sobre as propriedades colorimétricas das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus caribea* e concluíram que o processo causa alterações nas tonalidades de vermelho e amarelo, em que o escurecimento foi mais drástico a partir de 180 °C. O matiz vermelho foi diminuído com o aumento da temperatura, somente para o eucalipto, e o matiz amarelo foi reduzido para ambas as espécies a temperaturas acima de 160 °C. Relatam que a redução no matiz vermelho para as amostras de *Eucalyptus grandis* foi associada à volatilização de compostos que conferem a cor avermelhada ao eucalipto (provavelmente extrativos fenólicos). O pínus é pobre em matiz vermelho, mas apresenta matiz amarelo significativamente mais elevado do que o eucalipto. A coloração amarelada está associada à presença de cromóforos na lignina e extrativos, além de complexos organometálicos em extrativos, sendo que o tratamento térmico deve ter interferido de alguma forma na

estrutura e/ou na quantidade destes compostos, assim reduzindo o matiz amarelo. Stenudd (2004) estudou as espécies de *Beech* e *Birch* e constatou que o aumento de temperatura reduz a luminosidade e faz com que a madeira fique mais saturada e avermelhada. Oliveira (2009) descreve que a luminosidade (L^*) reduz com o aumento da temperatura de tratamento térmico, para madeiras de *E. citriodora* e *E. grandis*. Para a *Araucaria angustifolia*, a L^* aumentou inicialmente até a temperatura de 140 °C, depois reduziu, e o *Pinus elliotti* apresentou somente redução. Este autor trabalhou com faixas de temperatura variando entre 23 e 200 °C, e concluiu que os parâmetros a^* e b^* apresentam maiores flutuações nas medidas. Houve um aumento inicial do parâmetro a^* para o *E. citriodora* até 160 °C, seguido por redução. O *E. grandis* apresentou somente redução. Para a *Araucaria angustifolia*, o a^* sofreu um aumento até a temperatura de 180 °C, seguido por redução. Os resultados para o *Pinus elliotti* somente aumentaram para este parâmetro. E, por fim, o parâmetro b^* apresentou redução para ambos os eucaliptos e aumento até aproximadamente 160 °C, seguido por redução, para ambas as coníferas. Assim, as maiores reduções foram a 200 °C, segundo o autor.

De acordo com Gouveia (2008) e Thompson; Kozak e Evans (2005), o escurecimento da madeira pelo calor é causado pela degradação da hemicelulose e da lignina, e pode começar em temperaturas baixas de 65 °C. Ao redor de 200 °C, a mudança é mais intensa. A temperatura não atua isoladamente na alteração das propriedades da madeira, pois fatores como teor de umidade, atmosfera da reação, pressão e tempo de duração do tratamento também influenciam as modificações em sua estrutura. A celulose e a hemicelulose em madeiras não tratadas com calor não absorvem luz na região visível, portanto, não contribuem para a mudança de cor. Entretanto, subprodutos da degradação da hemicelulose podem deixar a madeira com uma tonalidade escura, ou seja, com redução de sua cor clara. A formação de produtos de oxidação, tais como quinonas, também é referida como a razão para mudança de cor (ESTEVEZ et al., 2008; KOCAEFE; PONCSAK e BOLUK, 2008).

Desta forma, de maneira geral, as alterações nos parâmetros colorimétricos para o eucalipto e pínus, em todas as faixas de temperatura, estão associadas à degradação da hemicelulose. Cabe ressaltar que, para o eucalipto na temperatura de 180 °C, houve um ganho nos parâmetros colorimétricos em relação às demais temperaturas. Tal ganho se deve à menor degradação da hemicelulose nesta temperatura, Tabela

4.11, o que proporcionou uma cor mais clara em relação aos demais tratamentos térmicos nesta faixa de temperatura. A Figura 4.32 apresenta as mudanças nos parâmetros colorimétricos para a direção tangencial associadas à degradação da hemicelulose, em função da temperatura, para ambas as espécies. Cabe ressaltar que outros componentes formados ou degradados no tratamento térmico, além da hemicelulose, também são responsáveis pela mudança de cor, tais como: cromóforos da lignina, extrativos fenólicos e quinonas, como descrito por autores como Esteves, Brito, Kocaefe, entre outros.

Figura 4.32 – Mudanças nos parâmetros colorimétricos e no teor de hemicelulose em função da temperatura para eucalipto e pínus

A análise de cores foi realizada nas três direções ortogonais da madeira, com a finalidade de avaliar se o tratamento térmico provoca mudanças nos parâmetros colorimétricos (L^* , a^* , b^* , C) em função de suas direções principais. Os resultados

obtidos para os parâmetros colorimétricos apresentaram-se dentro de uma distribuição normal e, deste modo, foi utilizada a análise de variância (ANOVA), com nível de significância α de 5%. A análise de variância apresentou valor de $p < 0,05$, para a maioria dos grupos analisados, e os resultados são apresentados na Tabela 4.25 e Tabela 4.26. Utilizou-se o teste de Tukey para verificar toda e qualquer diferença entre duas médias de tratamentos.

A análise estatística mostrou que não há diferença significativa nos parâmetros colorimétricos nas direções tangenciais e radiais do *E. citriodora*, para o grupo da testemunha e os grupos entre 160 e 220 °C. Somente à temperatura de 240 °C, os parâmetros colorimétricos a^* , b^* e C não foram estatisticamente iguais nas direções tangenciais e radiais. Em relação à direção longitudinal, poucos grupos foram equivalentes à direção tangencial e radial.

Para o *Pinus taeda*, os resultados foram similares aos do eucalipto, em que, na direção tangencial e radial, não houve diferença estatisticamente significativa para nenhum dos grupos analisados. A direção longitudinal foi estatisticamente diferente em relação às direções radiais e tangenciais, na maioria dos grupos analisados. Cabe ressaltar que até no grupo das testemunhas se deu a ocorrência de tal fato, tanto para o eucalipto, quanto para o pínus. Assim, conclui-se que esta diferença não está associada ao tratamento térmico, e sim à variabilidade natural da madeira. Além disso, conclui-se que é indiferente a realização da análise colorimétrica nas direções tangenciais e radiais da madeira.

Também foi realizada a análise estatística das mudanças dos parâmetros colorimétricos em função da temperatura. Como não houve diferença estatisticamente significativa para a cor da madeira na direção tangencial e radial, optou-se nesta análise por fazer a direção tangencial. Desta forma, foi realizada a análise de variância (ANOVA), e os resultados apresentaram um valor de $p < 0,05$ para ambas as espécies. Assim, o teste de Tukey foi utilizado para verificar toda e qualquer diferença entre duas médias de tratamentos. Os resultados para o teste de Tukey foram organizados em ordem decrescente de média pelo programa Minitab 16, Tabela 4.27 e Tabela 4.28.

Tabela 4.25 – Análise estatística dos parâmetros colorimétricos em função das direções ortogonais da madeira de *E. citriodora*

Parâmetros colorimétricos		Teste-munha	Teste de Tukey	160 °C	Teste de Tukey	180 °C	Teste de Tukey	200 °C	Teste de Tukey	220 °C	Teste de Tukey	240 °C	Teste de Tukey
L*	Tangencial	58,81	A	34,22	A	37,17	A	27,42	A	24,58	A	23,42	A
	Radial	58,68	A	34,64	A	38,98	A	27,35	A	24,87	A	22,59	A
	Longitudinal	53,26	B	31,68	B	32,68	B	24,07	B	21,82	B	20,55	B
a*	Tangencial	8,89	A	8,74	A	10,83	A	6,86	A	4,3	A	2,77	A
	Radial	8,72	A B	9,38	A B	11,54	A	6,57	A	4,48	A	3,22	B
	Longitudinal	7,69	B	7,76	B	8,4	B	6,42	A	4,09	A	3,88	C
b*	Tangencial	20,45	A	11,66	A	15,43	A	8,54	A	5,11	A	3,24	A
	Radial	19,87	A	12,73	A	17,4	A	8,13	A	5,04	A	3,72	B
	Longitudinal	16,93	B	9,54	B	10,95	B	8,85	A	5,26	A	4,77	B
C	Tangencial	22,33	A	14,85	A	18,81	A	10,96	A	6,69	A	4,19	A
	Radial	21,72	A	16,05	A	21,04	A	11,13	A	6,44	A	4,92	B
	Longitudinal	18,79	B	12,17	B	13,63	B	11,75	A	6,67	A	6,25	C

Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Tabela 4.26 – Análise estatística dos parâmetros colorimétricos em função das direções ortogonais da madeira de *Pinus taeda*

Parâmetros colorimétricos		Teste-munha	Teste de Tukey	160 °C	Teste de Tukey	180 °C	Teste de Tukey	200 °C	Teste de Tukey	220 °C	Teste de Tukey	240 °C	Teste de Tukey	260 °C	Teste de Tukey
L*	Tangencial	80,92	A	72,02	A	59,73	A	51,5	A	43,32	A	34,64	A	27,4	A
	Radial	78,9	A	73,08	A	60,32	A	51,67	A	43,30	A	33,49	A	28,64	A
	Longitudinal	72,97	B	65,24	B	55,2	B	49,06	A	37,7	B	26,2	B	18,12	B
a*	Tangencial	4,92	A	8,41	A	10,23	A	10,59	A	10,72	A	7,83	A	5,01	A
	Radial	5,35	A	7,97	A	10,17	A	10,52	A	11,14	A	8,09	A B	5,6	A B
	Longitudinal	4,75	A	6,22	B	8,35	B	9,49	B	9,94	B	7,47	B	4,73	B
b*	Tangencial	23,33	A	27,29	A	27,38	A	23,57	A	20,76	A	12,87	A	6,99	A
	Radial	23,83	A	26,34	A	27,47	A	24,38	A	20,37	A B	12,72	A	7,89	A
	Longitudinal	20,48	B	22,41	B	24,36	B	23,53	A	19,2	B	12,51	A	7,33	A
C	Tangencial	23,87	A	28,56	A	29,12	A	25,85	A	23,03	A	15,07	A	8,51	A
	Radial	24,49	A	27,53	A	29,3	A	26,57	A	23,15	A	15,72	A	9,68	A
	Longitudinal	21,02	B	23,26	B	25,76	B	25,42	A	21,63	B	14,55	A	8,73	A

Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Tabela 4.27 – Análise estatística dos parâmetros colorimétricos em função da temperatura para o *E. citriodora* na direção tangencial

Temperatura (°C)	L*	Teste de Tukey	Temperatura (°C)	a*	Teste de Tukey
Testemunha	58,81	A	180	10,83	A
180	37,17	B	Testemunha	8,89	B
160	34,22	C	160	8,74	B
200	27,42	D	200	6,86	C
220	24,58	E	220	4,3	D
240	23,42	F	240	2,77	E
Temperatura (°C)	b*	Teste de Tukey	Temperatura (°C)	C	Teste de Tukey
Testemunha	20,45	A	Testemunha	22,33	A
180	15,43	B	180	18,81	B
160	11,66	C	160	14,85	C
200	8,54	D	200	10,96	D
220	5,11	E	220	6,69	E
240	3,24	F	240	4,19	F

Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Tabela 4.28 – Análise estatística dos parâmetros colorimétricos em função da temperatura para o *Pinus taeda* na direção tangencial

Temperatura (°C)	L*	Teste de Tukey	Temperatura (°C)	a*	Teste de Tukey
Testemunha	80,92	A	220	10,72	A
160	72,02	B	200	10,59	A
180	59,73	C	180	10,23	A
200	51,5	D	160	8,41	B
220	43,32	E	240	7,83	B
240	34,64	F	260	5,01	C
260	27,4	G	Testemunha	4,92	C
Temperatura (°C)	b*	Teste de Tukey	Temperatura (°C)	C	Teste de Tukey
180	27,38	A	180	29,12	A
160	27,29	A	160	28,56	A
200	23,57	B	200	25,85	B
Testemunha	23,33	B	Testemunha	23,87	C
220	20,76	C	220	23,03	C
240	12,87	D	240	15,07	D
260	6,99	E	260	8,51	E

Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Os resultados obtidos para a Tabela 4.27 mostram que os parâmetros colorimétricos na direção tangencial sofreram mudanças expressivas pela ação do calor, no *E. citriodora*. A luminosidade (L^*), o matiz amarelo (b^*) e a cromaticidade (C) reduziram significativamente ao longo do tratamento térmico em comparação à testemunha, mas nenhum dos grupos analisados foi estatisticamente equivalente entre si, ou com a testemunha. Para o matiz vermelho (a^*), os únicos grupos equivalentes foram à temperatura de 160 °C, com a testemunha.

Para o *Pinus taeda*, o parâmetro colorimétrico mais afetado foi a luminosidade (L^*), em que não houve grupos equivalentes. Para o matiz vermelho (a^*), os grupos tratados a 220, 200 e 180 °C, a 160 e 240 °C e, por fim, a 260 °C com a testemunha foram estatisticamente equivalentes. Devido a todos os grupos vizinhos de alguma forma serem estatisticamente equivalentes, as mudanças no matiz vermelho ocorre em uma faixa maior de diferença de temperatura. No matiz amarelo (b^*), os grupos estatisticamente equivalentes foram a 160 e 180 °C, e a 200 °C com a testemunha. Os grupos estatisticamente significativos para a cromaticidade (C) foram a 180 e 160 °C, e o grupo da testemunha com 220 °C.

A análise estatística para a direção longitudinal em função da temperatura é apresentada na Tabela 4.29 e Tabela 4.30 para o *E. citriodora* e *Pinus taeda*.

Tabela 4.29 – Análise estatística dos parâmetros colorimétricos em função da temperatura para o *E. citriodora* na direção longitudinal

Temperatura (°C)	L^*	Teste de Tukey	Temperatura (°C)	a^*	Teste de Tukey
Testemunha	53,26	A	180	8,4	A
180	32,68	B	160	7,76	A
160	31,68	B	Testemunha	7,69	A
200	24,07	C	200	6,42	B
220	21,82	C D	220	4,09	C
240	20,55	D	240	3,88	C
Temperatura (°C)	b^*	Teste de Tukey	Temperatura (°C)	C	Teste de Tukey
Testemunha	16,93	A	Testemunha	18,79	A
180	10,95	B	180	13,63	B
160	9,54	B C	160	12,17	B
200	8,85	C	200	11,75	B
220	5,26	D	220	6,68	C
240	4,77	D	240	6,24	C

Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Os grupos estatisticamente equivalentes para o *E. citriodora*, quanto à luminosidade (L^*) na direção longitudinal, foram a 180 e 160 °C, a 200 e 220 °C, e a 220 e 240 °C; para o matiz vermelho (a^*) foram os grupos a 160 e 180 °C com o grupo da testemunha, e a 220 e 240 °C; no matiz amarelo (b^*) foram os grupos a 160 e 180 °C, a 160 e 200 °C, e a 220 e 240 °C. E, por fim, na cromaticidade, os grupos estatisticamente equivalentes foram a 180, 160 e 200 °C, e a 220 e 240 °C.

Tabela 4.30 – Análise estatística dos parâmetros colorimétricos em função da temperatura para o *Pinus taeda* na direção longitudinal

Temperatura (°C)	L^*	Teste de Tukey	Temperatura (°C)	a^*	Teste de Tukey
Testemunha	72,97	A	220	9,94	A
160	65,24	B	200	9,49	A
180	55,2	C	180	8,35	B
200	49,06	D	240	7,47	C
220	37,7	E	160	6,22	D
240	26,2	F	Testemunha	4,75	E
260	18,12	G	260	4,73	E
Temperatura (°C)	b^*	Teste de Tukey	Temperatura (°C)	C	Teste de Tukey
180	24,36	A	180	25,76	A
200	23,53	A B	200	25,42	A
160	22,41	B	160	23,26	B
Testemunha	20,48	C	220	21,63	C
220	19,2	C	Testemunha	21,02	C
240	12,51	D	240	14,55	D
260	7,33	E	260	8,73	E

Não houve grupos estatisticamente equivalentes para a luminosidade (L^*) do *Pinus taeda*, na direção longitudinal. No matiz vermelho (a^*), os grupos estatisticamente equivalentes foram a 200 e 220 °C, e o grupo da testemunha com 260 °C. Para o matiz amarelo (b^*), foram os grupos a 180 e 200 °C, a 200 e 160 °C e o grupo da testemunha com 220 °C. E, por fim, na cromaticidade (C), os grupos estatisticamente equivalentes foram a 180 e 200 °C, e o grupo da testemunha com 220 °C.

De maneira geral, o tratamento térmico da madeira causa mudanças na cor das espécies em estudo, sendo esta maior para o *E. citriodora*, na direção tangencial, em relação à direção longitudinal.

4.3.4.3 Conclusões

As mudanças nos parâmetros colorimétricos do *E. citriodora* e do *Pinus taeda* ocorreram devido à degradação dos principais componentes químicos da madeira, principalmente a hemicelulose. Com o aumento da temperatura no processo de tratamento térmico da madeira, as mudanças vão se tornando mais efetivas. Através da análise das coordenadas cromáticas foram verificadas, com exatidão, as alterações nas cores da madeira.

De maneira geral, na madeira de *E. citriodora* reduziu a luminosidade (L^*), o matiz vermelho (a^*), o matiz amarelo (b^*) e a cromaticidade (C). Desta forma, conclui-se que, com o aumento da temperatura e com a redução dos parâmetros colorimétricos, a madeira foi se tornando cada vez mais escura, sendo que a sua cor final esteve próximo da escala do eixo preto, verde e vermelho. Para o *Pinus taeda*, com a redução da luminosidade (L^*), aumento do matiz vermelho (a^*), da cromaticidade (C) e o leve aumento seguido pela estabilização do matiz amarelo (b^*), até a temperatura de 200 °C, a madeira adquiriu uma cor amarelo avermelhada. A partir desta temperatura, a madeira foi se tornando mais escura, com redução de todos os parâmetros colorimétricos analisados.

O aumento no matiz vermelho e no matiz amarelo do *E. citriodora* à temperatura de 180 °C, em relação aos demais tratamentos, foi devido à menor redução dos componentes químicos, o que leva à menor degradação da hemicelulose e, consequentemente, menores alterações nos parâmetros colorimétricos.

A análise estatística das alterações nos parâmetros colorimétricos em função das direções ortogonais da madeira revelou que, todos os parâmetros analisados são equivalentes nas direções tangenciais e radiais. A direção longitudinal foi estatisticamente diferente das demais, mas tal ocorrência se deu até com o grupo da testemunha. Assim, conclui-se que esta diferença não está associada ao tratamento térmico, e sim à variabilidade natural da madeira. Quanto à análise estatística das mudanças dos parâmetros colorimétricos em função da temperatura, os resultados mostraram que a madeira de *E. citriodora* foi mais afetada do que a madeira de pinus

na direção tangencial, pois não houve grupos estatisticamente equivalentes entre si. Para o *Pinus taeda*, na direção tangencial, nos parâmetros colorimétricos a^* , b^* e C , houve grupos equivalentes à testemunha. Também entre os grupos tratados termicamente houve grupos estatisticamente equivalentes, o que revela que é necessária uma faixa maior de temperatura para mudança de cor. Na direção longitudinal, os resultados seguiram a mesma tendência da direção tangencial, em que as maiores mudanças foram para o *E. citriodora*.

4.4 Determinação das propriedades mecânicas

A determinação das propriedades mecânicas foi realizada de acordo com a norma brasileira ABNT NBR 7190/97, anexo B. Os ensaios mecânicos foram realizados no Laboratório de Madeiras e Estruturas de Madeiras, do Departamento da Escola de Engenharia da USP - LaMEM/SET/EESC/USP – São Carlos.

4.4.1 Metodologia experimental

As avaliações das propriedades de resistência e rigidez da madeira tratada termicamente foram realizadas através da caracterização completa de acordo com a norma ABNT NBR 7190/97, que consiste na determinação das propriedades nos ensaios de resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0}), módulo de elasticidade à compressão paralela às fibras (E_{c0}), módulo de resistência da madeira à flexão (MOR), módulo de elasticidade à flexão (MOE), resistência à tração paralela às fibras (f_{t0}) e cisalhamento paralelo às fibras (f_{v0}) da madeira.

Para realização dos ensaios das propriedades de resistência e rigidez da madeira, foram utilizadas uma Máquina Universal AMSLER (com capacidade de 250 kN) e o sistema de aquisição de dados System 5000, modelo 5100 Scanners, de Measurements Group, Figura 4.33.

Figura 4.33 – A esquerda, máquina universal de ensaio AMSLER, a direita, System 5000

A força necessária para a realização dos ensaios de resistência e rigidez da madeira à flexão foi pequena. Sendo assim, uma célula de carga com capacidade de 2000 N foi projetada e construída, Figura 4.34.

Figura 4.34 – Célula de carga com capacidade de 2000 N

A célula de carga é constituída por aço inox, tubo Schedule, tipo 304. No meio do anel, no lado interno, foram colados dois extensômetros elétricos de resistência biaxial para leitura da deformação do anel em função da carga.

A calibração da célula de carga foi realizada utilizando os seguintes equipamentos: máquina de ensaio universal Amsler; System 5000, modelo 5100 Scanners e anel dinamométrico com capacidade de 4,7 kN. Na Figura 4.35, a célula de carga está sendo calibrada através de um carregamento conhecido por meio do anel dinamométrico.

Figura 4.35 – Equipamentos utilizados na calibração da célula de carga

A célula de carga foi construída com o objetivo de automatizar os ensaios estáticos de resistência e rigidez. Assim, é possível fazer a leitura de carregamento e deslocamento utilizando o sistema de aquisição de dados System 5000, com alta precisão nos registros dos dados.

O cálculo do módulo de elasticidade (E_{c0}) foi realizado com base na curva tensão (σ) x deformação (ϵ), segundo ABNT NBR 7190/97. Para tanto, ajustou-se uma reta por mínimos quadrados para o último ciclo de carga, passando pelos pontos 10 % e 50 %, relativos à carga última de ruptura estimada em corpos de prova gêmeos, gerando o coeficiente angular da reta ($\Delta F/\Delta l$), multiplicado por l/A . A Figura 4.36 apresenta o diagrama força x deformação, para *E. citriodora*.

Figura 4.36 – Diagrama força x deformação à compressão paralela às fibras

A Figura 4.37 apresenta o diagrama utilizado no cálculo do módulo de elasticidade à flexão (MOE), realizado considerando carregamento concentrado no meio do vão. A partir do diagrama força (F) x deslocamento (δ), ajustou-se uma reta por mínimos quadrados, passando pelos pontos 10 % e 50 %, relativos à carga última de ruptura estimada, em corpos de prova gêmeos, determinando-se o coeficiente angular da reta ($\Delta P/\Delta \delta$), o qual foi multiplicado por $L/48.I$.

Figura 4.37 – Diagrama força x deslocamento na resistência da madeira à flexão

4.4.2 Resultados e discussões

Os resultados e discussões das propriedades de resistência e rigidez da madeira, juntamente com a análise estatística, são apresentados abaixo.

4.4.2.1 Ensaio de resistência e rigidez da madeira à compressão paralela às fibras

Este ensaio tem por objetivo a determinação da resistência (f_{c0}) e da rigidez da madeira (E_{c0}) à compressão paralela às fibras. Foram utilizados nos ensaios corpos de prova de forma prismática, com seção transversal quadrada de 5 cm de lado e comprimento de 15 cm, com taxa de carregamento de 10 MPa/min. O carregamento dos corpos de prova foi realizado com a máquina de ensaios universal Amsler, com uma célula de carga acoplada, com capacidade de 250 kN e, para leitura do deslocamento, em milímetros, foram utilizados dois “clip gages” com resolução de 0,001 mm e curso nominal de 2 mm, ambos ligados ao sistema de aquisição de dados System 5000, Figura 4.38.

Figura 4.38 – Ensaio de resistência e rigidez à compressão paralela às fibras

Os resultados médios de seis corpos de prova, ensaiados à resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0}), e do módulo de elasticidade na compressão paralela às fibras (E_{c0}), para os blocos BLI, BLII e BLIII, e a análise de variância (ANOVA) entre os blocos, com a realização do teste de Tukey, para testar toda e qualquer diferença entre duas médias de tratamentos, quando $p < 0,05$, são apresentados na Tabela 4.31 para o *E. citriodora* e na Tabela 4.32 para o *Pinus taeda*. A análise estatística entre os blocos foi realizada para verificar se o tratamento térmico causa alterações significativas quanto a sua repetição nas mesmas condições para a mesma espécie.

Tabela 4.31 – Resultados de resistência e rigidez à compressão paralela às fibras para o *E. citriodora*

Temperatura	f_{c0} (MPa) ¹	Tukey ²	E_{c0} (GPa) ¹	Tukey ²
Testemunha 0% BLI	79 ± 7	A	17 ± 2	A
Testemunha 0% BLII	85 ± 6	A	20 ± 2	A B
Testemunha 0% BLIII	86 ± 3	A	21 ± 2	B
160 °C BLI	33 ± 6	A	12 ± 2	A
160 °C BLII	57 ± 12	B	24 ± 4	B
160 °C BLIII	53 ± 7	B	25 ± 3	B
180 °C BLI	69 ± 7	A	27 ± 2	A
180 °C BLII	71 ± 7	A	24 ± 2	A B
180 °C BLIII	50 ± 11	B	23 ± 3	B
200 °C BLI	59 ± 12	A	23 ± 5	A
200 °C BLII	51 ± 11	A	25 ± 4	A
200 °C BLIII	51 ± 11	A	24 ± 5	A
220 °C BLI	44 ± 7	A	19 ± 3	A
220 °C BLII	35 ± 3	B	16 ± 2	A B
220 °C BLIII	44 ± 9	A	15 ± 1	B
240 °C BLI	38 ± 6	A	17 ± 3	A
240 °C BLII	46 ± 8	A	18 ± 3	A B
240 °C BLIII	56 ± 6	B	22 ± 4	B

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).

² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

A análise estatística da resistência e rigidez à compressão paralela às fibras, entre os blocos, para o *E. citriodora*, indicou que poucos blocos tratados termicamente são iguais. Os blocos estatisticamente equivalentes à resistência à compressão (f_{c0}) foram os da testemunha e à temperatura de 200 °C. Para o módulo de elasticidade (E_{c0}) à compressão paralela às fibras, os blocos estatisticamente iguais foram à temperatura de 200 °C.

O *Pinus taeda* apresentou resultados mais homogêneos quanto às mudanças entre os blocos, em que os blocos da testemunha, a 200 e 220 °C, foram estatisticamente equivalentes à resistência (f_{c0}) e no módulo de elasticidade (E_{c0}) à compressão paralela às fibras. Os demais grupos apresentaram diferenças entre os blocos analisados para cada faixa de temperatura.

Tabela 4.32 – Resultados de resistência e rigidez à compressão paralela às fibras para o *Pinus taeda*

Temperatura	f_{c0} (MPa) ¹	Tukey ²	E_{c0} (GPa) ¹	Tukey ²
Testemunha 0% BLI	55 ± 7	A	12 ± 2	A
Testemunha 0% BLII	53 ± 8	A	11 ± 2	A
Testemunha 0% BLIII	50 ± 7	A	11 ± 2	A
160 °C BLI	44 ± 5	A	9 ± 1	A
160 °C BLII	45 ± 4	A	10 ± 1	B
160 °C BLIII	54 ± 4	B	12 ± 1	B
180 °C BLI	50 ± 6	A	13 ± 2	A
180 °C BLII	42 ± 5	B	8 ± 1	B
180 °C BLIII	39 ± 5	B	7 ± 1	B
200 °C BLI	49 ± 8	A	12 ± 2	A
200 °C BLII	55 ± 7	A	12 ± 2	A
200 °C BLIII	46 ± 6	A	11 ± 2	A
220 °C BLI	43 ± 7	A	10 ± 1	A
220 °C BLII	55 ± 10	A	10 ± 2	A
220 °C BLIII	55 ± 7	A	11 ± 2	A
240 °C BLI	30 ± 1	A	3 ± 1	A
240 °C BLII	43 ± 5	B	8 ± 1	B
240 °C BLIII	42 ± 3	B	6 ± 1	C
260 °C BLI	43 ± 8	A	8 ± 1	A
260 °C BLII	33 ± 6	B	6 ± 1	B
260 °C BLIII	44 ± 4	A	8 ± 1	A

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).

² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

A diferença estatística entre os blocos, em função do aumento da temperatura, não pode ser atribuída exclusivamente ao tratamento térmico, em que, de acordo com Benjamim (2002), a variação na densidade básica da madeira pode ser grande, pois está relacionada com a proporção relativa entre madeira juvenil e adulta, os

diferentes tipos de lenho – lenho inicial e tardio, diferenças entre cerne e alburno e o local de origem, em que árvores do mesmo lote podem apresentar grande variabilidade. A densidade de algumas espécies foram analisadas e, para o *Eucalypto saligna*, esse valor pode variar de 0,43 a 0,63 g.cm⁻³, para *Eucalypto robusta*, de 0,33 a 0,87 g.cm⁻³, e para o *Pinus banksiana*, de 0,28 a 0,52 g.cm⁻³, para árvores do mesmo lote. Na maior parte dos casos, essa variação é em torno de 20 a 30 % da madeira. Desta forma, evidencia a sua grande importância na avaliação da qualidade da madeira e, conseqüentemente, nos valores característicos como resistência à tração, compressão, flexão, cisalhamento etc. Desta forma, a variabilidade natural do lenho e da densidade da madeira também influenciaram nos resultados obtidos. Por exemplo, a baixa resistência (f_{c0}) e o módulo (E_{c0}) à compressão paralela às fibras, para o eucalipto, à temperatura de 160 °C, bloco BLI, deve-se à elevada presença de alburno na peça de madeira, pois no desdobro das peças de madeira para a realização do tratamento térmico não houve diferenciação entre cerne e alburno; as amostras foram retiradas ao acaso, assim a baixa densidade destes corpos de prova e diferença no lenho são fatores que contribuíram para tais resultados.

As alterações nas propriedades de resistência e rigidez à compressão paralela às fibras, em função do aumento da temperatura, juntamente com a análise estatística entre as diferentes temperaturas de tratamento térmico são mostradas na Tabela 4.33 e na Tabela 4.34, para o *E. citriodora* e *Pinus taeda*. Os resultados médios das propriedades mecânicas são referentes aos blocos BLI, BLII e BLIII; desta maneira, cada resultado é composto por 18 corpos de prova.

Tabela 4.33 – Análise estatística à compressão paralela às fibras do *E. citriodora*

Temperatura	f_{c0} (MPa) ¹	Tukey ²	E_{c0} (GPa) ¹	Tukey ²
Testemunha	84 ± 6	A	19 ± 3	A
160 °C	48 ± 13	B D	20 ± 6	A B
180 °C	63 ± 12	C	25 ± 3	C
200 °C	53 ± 11	B C	24 ± 4	B C
220 °C	41 ± 7	D	17 ± 3	A
240 °C	47 ± 10	B D	19 ± 4	A

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).

² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Os resultados obtidos para o *E. citriodora* mostraram alteração nas propriedades mecânicas em função do aumento de temperatura. Para a resistência à

compressão (f_{c0}), não houve nenhum grupo estatisticamente equivalente ao grupo da testemunha. Entre os grupos tratados termicamente, a resistência à compressão foi maior nos grupos tratados à temperatura de 180 e 200 °C. O que contribuiu para a baixa resistência do grupo tratado à temperatura de 160 °C foi a diferença no lenho e na densidade da madeira, como já descrito anteriormente. Os grupos tratados termicamente, que são estatisticamente equivalentes, foram à temperatura de 160, 200 e 240 °C (48, 53 e 47 MPa), a 180 e 200 °C (63 e 53 MPa); e, por fim, a 160, 220 e 240 °C (48, 41 e 47 MPa).

No módulo de elasticidade (E_{c0}) à compressão, para o eucalipto, as mudanças foram menores, pois os grupos tratados à temperatura de 160, 220 e 240 °C foram estatisticamente equivalentes ao grupo da testemunha (20, 17, 19 e 19 GPa). Os grupos tratados termicamente à temperatura de 180 e 200 °C (25 e 24 GPa); a 160 e 200 °C (20 e 24 GPa) foram estatisticamente equivalentes, de acordo com o teste de Tukey. O módulo de elasticidade nas temperaturas de 160, 180 e 200 °C sofreram aumento em comparação à testemunha, deste modo indicando que houve aumento na propriedade de rigidez da madeira à compressão. Para temperaturas superiores, a 220 e 240 °C, a rigidez da madeira sofreu redução.

Tabela 4.34 – Análise estatística à compressão paralela às fibras para o *Pinus taeda*

Temperatura	f_{c0} (MPa) ¹	Tukey ²	E_{c0} (GPa) ¹	Tukey ²
Testemunha	53 ± 8	A	11 ± 2	A B
160 °C	48 ± 6	A B	10 ± 2	A B
180 °C	44 ± 7	B C	9 ± 3	B
200 °C	50 ± 8	A B	12 ± 2	A
220 °C	51 ± 10	A B	11 ± 2	A B
240 °C	38 ± 7	C	6 ± 2	C
260 °C	40 ± 8	C	7 ± 1	C

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).

² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Para o *Pinus taeda*, as mudanças nas propriedades mecânicas à compressão, em função do aumento de temperatura foram menores do que para o eucalipto, de acordo com a análise estatística. Para a resistência à compressão (f_{c0}), houve vários grupos equivalentes à testemunha, sendo eles às temperaturas de 160, 200 e 220 °C (48, 50, 51 e 53 MPa). Os demais grupos tratados termicamente, que foram estatisticamente equivalentes, foram à temperatura de 160, 180, 200 e 220 °C (48, 44, 50 e 51 MPa), e a 180, 240 e 260 °C (44, 38 e 40 MPa).

Para o módulo de elasticidade à compressão (E_{c0}), os grupos tratados termicamente à temperatura de 160, 200 e 220 °C, junto com a testemunha (10, 12, 11 e 11 GPa), os grupos tratados a 160, 180 e 220 °C e a testemunha (10, 9, 11 e 11 GPa), e, por fim, os grupos a 240 e 260 °C (6 e 7 GPa) foram estatisticamente iguais. O tratamento térmico proporcionou aumento na rigidez à temperatura de 200 °C.

Esteves; Graça e Pereira (2008); Gunduz; Aydemir e Karakas (2009) e Yildiz et al. (2006) avaliaram a resistência da madeira à compressão. Os autores concluíram que quanto maior a severidade do tratamento térmico, maiores serão as reduções nas propriedades mecânicas, e a temperatura influencia mais do que o tempo. A redução nas propriedades de resistência causadas pelo tratamento térmico foi relacionada com as mudanças na estrutura química dos componentes da madeira, ou seja, reações de despolimerização. A principal razão para a redução na resistência à compressão, segundo Yildiz et al. (2006), é a degradação da hemicelulose, que é menos estável do que a celulose e lignina. Mudanças ou perda de hemicelulose para a madeira tratada em altas temperaturas causam a perda de resistência. De acordo com Esteves; Graça e Pereira (2008), a resistência à compressão é menos afetada pela celulose e lignina, devido a sua baixa degradação. Outro fator que contribui para a redução da resistência da madeira é a realização do tratamento térmico em atmosfera de oxigênio. De maneira geral, os resultados obtidos estão de acordo com a literatura, sendo que, para o eucalipto e o pínus, houve redução nas propriedades de resistência à compressão e aumento na rigidez. As propriedades mecânicas do pínus foram menos modificadas.

Os resultados de resistência (f_{c0}) e do módulo de elasticidade (E_{c0}) à compressão paralela às fibras em função da temperatura, juntamente com o teor de hemicelulose são mostrados na Figura 4.39 e Figura 4.40, para o eucalipto e pínus.

Figura 4.39 – Propriedades mecânicas à compressão para o *E. citriodora*

Figura 4.40 – Propriedades mecânicas à compressão para o *Pinus taeda*

O gráfico das propriedades mecânicas para o *E. citriodora* e *Pinus taeda*, à compressão revela que a hemicelulose não é o único fator responsável pela perda de resistência. Por exemplo, à temperatura de 180 °C para o eucalipto, o teor de hemicelulose é maior do que nas outras temperaturas de tratamento térmico, o que deveria levar a um aumento, mesmo que pequeno, nas propriedades mecânicas. Mas tal fato não ocorreu, e concluímos que outros fatores, como a parte do lenho e a densidade da madeira, estão influenciando nos resultados.

A maior porcentagem de perda de resistência para o pínus foi de 45%, para o grupo tratado termicamente à temperatura de 240 °C, contra 55%, a 220 °C, para o *E. citriodora*.

No *E. citriodora*, o efeito da temperatura aumentou a rigidez, porém mudando o comportamento da madeira do estado elasto-plástico para elasto-frágil, nos ensaios

à compressão paralela às fibras. Este fato pode ser evidenciado na amostra tratada termicamente à temperatura de 180 °C, Figura 4.41.

Figura 4.41 – Ruptura frágil do *E. citridora* à compressão paralela às fibras

4.4.2.2 Ensaio de resistência e rigidez da madeira à flexão

Este ensaio tem por objetivos a determinação do módulo de resistência à flexão ($f_M = MOR$) e do módulo de elasticidade à flexão (MOE). Segundo a norma ABNT NBR 7190/97, as dimensões dos corpos de prova são 5x5x115 cm³, entretanto, devido ao comprimento máximo de 60 cm da caixa utilizada no tratamento térmico da madeira, foi necessário redimensionar os corpos de prova para os ensaios de flexão. Assim, as novas dimensões foram de 2,5x2,5x60 cm³, obtidas a partir da relação $L/h = 21$, e os ensaios foram realizados com taxa de carregamento de 10MPa/min.

O carregamento foi realizado utilizando a máquina de ensaios universal Amsler, com célula de carga de 2000 N e relógio comparador com precisão de 0,01 mm, ambos ligados ao sistema de aquisição de dados System 5000, Figura 4.42.

Figura 4.42 – Ensaio da madeira à flexão

Os resultados médios de seis corpos de prova ensaiados, para o módulo de resistência à flexão (MOR) e o módulo de elasticidade à flexão (MOE), nos blocos BLI, BLII e BLIII, são apresentados na Tabela 4.35 para o *E. citriodora* e, na Tabela 4.36, para o *Pinus taeda*. A análise estatística entre os blocos foi realizada para verificar se o tratamento térmico causa alterações significativas na sua repetição, para a mesma espécie. Assim, foi realizada a análise de variância (ANOVA) entre os blocos, com a realização do teste de Tukey para verificar toda e qualquer diferença entre duas médias de tratamentos quando $p < 0,05$.

Tabela 4.35 – Resultados do MOR e do MOE para o *E. citriodora*

Temperatura	MOR (MPa) ¹	Tukey ²	MOE (GPa) ¹	Tukey ²
Testemunha 0% BLI	101 ± 14	A	13 ± 2	A
Testemunha 0% BLII	119 ± 14	A	17 ± 1	B
Testemunha 0% BLIII	107 ± 17	A	17 ± 1	B
160 °C BLI	45 ± 13	A	11 ± 2	A
160 °C BLII	94 ± 41	B	17 ± 3	B
160 °C BLIII	69 ± 14	A B	14 ± 1	A B
180 °C BLI	87 ± 11	A	17 ± 2	A
180 °C BLII	78 ± 11	A	18 ± 3	A
180 °C BLIII	74 ± 22	A	17 ± 2	A
200 °C BLI	90 ± 21	A	19 ± 3	A
200 °C BLII	69 ± 9	A	18 ± 2	A
200 °C BLIII	75 ± 28	A	18 ± 4	A
220 °C BLI	57 ± 12	A	15 ± 2	A
220 °C BLII	48 ± 9	A	14 ± 2	A
220 °C BLIII	52 ± 6	A	13 ± 2	A
240 °C BLI	63 ± 19	A	15 ± 3	A
240 °C BLII	37 ± 9	B	15 ± 4	A
240 °C BLIII	51 ± 10	A B	15 ± 2	A

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).

² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Os blocos tratados termicamente à temperatura de 160 e 240 °C, no módulo de resistência à flexão (MOR), e os blocos da testemunha e tratados a 160 °C, para o módulo de elasticidade à flexão (MOE) sofreram mudanças estatisticamente significativas para o *E. citriodora*.

No *Pinus taeda*, os blocos estatisticamente diferentes foram às temperaturas de 180, 200 e 220 °C, no módulo de resistência à flexão (MOR), e os blocos a 180, 200, 220 e 240 °C, para o módulo de elasticidade à flexão (MOE).

Tabela 4.36 – Resultados do MOR e do MOE para o *Pinus taeda*

Temperatura	MOR (MPa) ¹	Tukey ²	MOE (GPa) ¹	Tukey ²
Testemunha 0% BLI	105 ± 13	A	13 ± 2	A
Testemunha 0% BLII	98 ± 13	A	12 ± 2	A
Testemunha 0% BLIII	91 ± 11	A	12 ± 1	A
160 °C BLI	78 ± 8	A	10 ± 3	A
160 °C BLII	64 ± 20	A	11 ± 3	A
160 °C BLIII	71 ± 20	A	11 ± 3	A
180 °C BLI	89 ± 15	A	12 ± 2	A
180 °C BLII	66 ± 20	B	9 ± 3	B
180 °C BLIII	58 ± 8	B	9 ± 1	A B
200 °C BLI	77 ± 11	A B	13 ± 3	A B
200 °C BLII	89 ± 18	A	15 ± 1	A
200 °C BLIII	55 ± 20	B	9 ± 3	B
220 °C BLI	63 ± 7	A	10 ± 1	A
220 °C BLII	83 ± 11	B	14 ± 1	B
220 °C BLIII	65 ± 19	A B	12 ± 3	A B
240 °C BLI	22 ± 7	A	5 ± 2	A
240 °C BLII	30 ± 6	A	9 ± 2	B
240 °C BLIII	36 ± 13	A	10 ± 2	B
260 °C BLI	28 ± 10	A	8 ± 2	A
260 °C BLII	23 ± 10	A	7 ± 2	A
260 °C BLIII	27 ± 6	A	8 ± 2	A

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

A análise das propriedades mecânicas da madeira à flexão, em função do aumento da temperatura, e a análise estatística entre as diferentes temperaturas de tratamento térmico, são apresentadas na Tabela 4.37 e Tabela 4.38, para o *E. citriodora* e *Pinus taeda*, respectivamente. Os resultados médios das propriedades de resistência e rigidez à flexão são referentes aos blocos BLI, BLII e BLIII. Desta maneira, cada resultado é a média de 18 corpos de prova.

Tabela 4.37 – Análise estatística do MOR e do MOE para o *E. citriodora*

Temperatura	MOR (MPa) ¹	Tukey ²	MOE (GPa) ¹	Tukey ²
Testemunha	109 ± 16	A	16 ± 2	A B
160 °C	69 ± 32	B C	14 ± 3	B
180 °C	80 ± 20	B	17 ± 2	A C
200 °C	78 ± 22	B	18 ± 3	C
220 °C	52 ± 10	C	14 ± 2	B
240 °C	50 ± 10	C	15 ± 3	B

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Para o eucalipto, a redução do MOR nos grupos tratados termicamente a 220 e 240 °C chegou a mais de 50%. Os grupos tratados a 180 e 200 °C (80 e 78 MPa)

apresentaram resultados superiores ao grupo tratado termicamente a 160 °C (69 MPa), sendo que, a partir de 220 °C, o MOR sofreu apenas redução. Para o módulo de elasticidade (MOE), o tratamento térmico proporcionou aumento na rigidez da madeira, em que os grupos tratados a 180 e 200 °C (17 e 18 GPa) tiveram resultados superiores ao grupo da testemunha (16 GPa), com leve redução para os grupos tratados em temperaturas superiores.

O MOR foi alterado de acordo com a análise estatística, em que nenhum dos grupos tratados termicamente foi igual à testemunha, para o eucalipto. Entre os grupos tratados com calor, foram estatisticamente equivalentes os grupos à temperatura de 160, 180 e 200 °C (69, 80 e 78 MPa), e a 160, 220 e 240 °C (69, 52 e 50 GPa). Os grupos estatisticamente equivalentes quanto ao MOE foram às temperaturas de 180 e 200 °C (17 e 18 GPa); a 180 °C, com o grupo da testemunha (17 e 16 GPa) e, por fim, o grupo da testemunha com os tratamentos a 160, 220 e 240 °C (16, 14, 14 e 15 GPa).

Tabela 4.38 – Análise estatística do MOR e do MOE para o *Pinus taeda*

Temperatura	MOR (MPa) ¹	Tukey ²	MOE (GPa) ¹	Tukey ²
Testemunha	98 ± 13	A	12 ± 11	A
160 °C	71 ± 17	B	11 ± 2	A
180 °C	71 ± 20	B	10 ± 2	A B
200 °C	73 ± 21	B	12 ± 3	A
220 °C	70 ± 15	B	12 ± 2	A
240 °C	29 ± 11	C	8 ± 3	B
260 °C	26 ± 9	C	8 ± 2	B

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).

² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

O MOR para o *Pinus taeda* também sofreu perda e, com o aumento da temperatura no tratamento térmico, as perdas foram cada vez maiores. Logo na primeira temperatura do tratamento térmico (160 °C), a perda média foi de 27%, continuando a aumentar para os tratamentos posteriores e chegando a 74% para o tratamento a 260 °C, sendo esta perda superior ao do eucalipto. O MOE para os grupos tratados a 160, 200 e 220 °C foram iguais, ou praticamente iguais, ao grupo da testemunha. Os demais grupos apresentaram redução na rigidez da madeira.

A análise estatística revelou mudanças significativas no MOR, entre os grupos tratados termicamente, sendo que nenhum destes foi estatisticamente equivalente à testemunha. O tratamento térmico causou mudanças no módulo de resistência da

madeira à flexão, mas tais mudanças foram similares dentro de uma faixa de temperatura compreendida entre 160 e 220 °C, em que todos estes grupos foram estatisticamente equivalentes. Para o MOE à flexão, as mudanças foram menores em comparação à resistência, em que o grupo da testemunha foi estatisticamente equivalente aos grupos tratados à temperatura de 160, 180, 200 e 220 °C (12, 11, 10, 12 e 12 GPa). Entre os grupos tratados termicamente, os resultados foram equivalentes as temperaturas de 180, 240 e 260 °C (10, 8 e 8 GPa).

Korkut e Hiziroglu (2009) analisaram as propriedades mecânicas da madeira *Hazelnut* (*Corylus colurna* L.) tratada termicamente e concluíram que o MOR e o MOE reduziram com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento. Kocaefe; Poncsak e Boluk (2008) estudaram a madeira de *Birch* (*Bétula papyrifera*) e *Aspen* (*Populus tremuloides*); para *Birch*, houve redução do MOE, e do MOR para temperaturas superiores a 200 °C; para *Aspen*, o MOR reduziu após 200 °C, comportamento similar a *Birch*, entretanto o MOE aumentou; para temperaturas relativamente baixas, entre 160 e 200 °C, o MOR e o MOE de ambas as espécies tiveram um leve aumento, provavelmente devido à ramificação da lignina.

Dependendo do processo de tratamento térmico adotado, da espécie estudada e da direção dos testes (tangencial ou radial), o MOR ou o MOE da madeira tratada termicamente poderá aumentar ou diminuir, (KOCAEFE; PONCSAK e BOLUK, 2008; PONCKSAC et al., 2006; SHI; KOCAEFE; ZHANG, 2007). De acordo com Esteves; Graça e Pereira (2008) e Windeisen et al. (2008) um dos fatores que leva à perda de resistência da madeira à flexão é a degradação das polioses, sendo que o MOE é menos afetado devido à menor degradação da celulose e lignina. Figueroa e Moraes (2009) descrevem que o amolecimento dos polímeros da madeira é acompanhado de mudanças importantes nas propriedades mecânicas do material, principalmente do módulo de elasticidade, influenciando no desempenho mecânico.

Os resultados obtidos para o MOR do *E. citriodora* e do *Pinus taeda* sofreram redução; o MOE aumentou para o eucalipto até temperatura de 200 °C e, para o pínus, manteve-se praticamente estável, seguido por redução a temperaturas elevadas (240 e 260 °C), Figura 4.43, Figura 4.44. De maneira geral, o pínus foi menos afetado pelo tratamento térmico do que o eucalipto e a perda de resistência foi homogênea ao longo do tratamento térmico, de acordo com a análise estatística.

Os resultados obtidos para o módulo de resistência à flexão (MOR) e o módulo de elasticidade (MOE), em função da temperatura, juntamente com o teor de hemicelulose, são mostrados na Figura 4.43 e na Figura 4.44, para o eucalipto e pinus.

Figura 4.43 – Propriedades mecânicas à flexão e hemicelulose em função da temperatura para o *E. citriodora*

Com a observação da Figura 4.43 para o *E. citriodora*, é possível compreender que as propriedades de resistência e rigidez da madeira à flexão estão associadas com o teor de hemicelulose, pois, a 180 °C, o maior teor de hemicelulose proporcionou um aumento nas propriedades mecânicas.

Figura 4.44 – Propriedades mecânicas à flexão e hemicelulose em função da temperatura para o *Pinus taeda*

Para o *Pinus taeda*, o teor de hemicelulose apresentou forte influência nas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas, a partir de 240 °C. Em temperaturas inferiores, apresentou menor extensão na perda da resistência e rigidez.

Outros fatores como a densidade, parte do lenho e amolecimentos dos polímeros da madeira podem ter contribuído para tais resultados.

Além dos fatores mencionados que afetam as propriedades mecânicas da madeira, como densidade, parte do lenho e degradação dos componentes químicos, outro fator deve ser mencionado para o *E. citriodora*. O tratamento térmico favorece o aparecimento de fendas e fendilhados ao longo da peça de madeira, gerando espaços vazios dentro do corpo de prova, deste modo proporcionando redução na área a ser cisalhada e, como consequência, redução no módulo de resistência à flexão. De acordo com Carreira (2003) e a ASTM D 245, as fendas e rachas reduzem somente a resistência ao cisalhamento devido à flexão da peça. As regras de classificação restringem mais severamente a dimensão da racha nas regiões onde as tensões de cisalhamento são maiores. As razões de resistência associadas às fendas são derivadas teoricamente, considerando a redução da seção transversal pelas fendas.

4.4.2.3 Ensaio de resistência da madeira à tração paralela às fibras

O objetivo deste ensaio é a determinação da resistência à tração paralela às fibras (f_{t0}). Foram utilizados nos ensaios corpos de prova com dimensões de 2x5x45 cm³, com trecho central da seção transversal uniforme de área A e comprimento não menor que $8\sqrt{A}$, com taxa de carregamento de 10 MPa/min, de acordo com a norma ABNT NBR 7190/97.

Os ensaios de tração foram realizados na máquina universal de ensaios Amsler, Figura 4.45.

Figura 4.45 – Ensaio de tração paralela às fibras

Os resultados médios de seis corpos de prova, ensaiados na resistência à tração paralela às fibras (f_{t0}), para os blocos BLI, BLII e BLIII e a análise de variância (ANOVA) entre os blocos, com a realização do teste de Tukey para verificar toda e qualquer diferença entre duas médias de tratamentos, quando $p < 0,05$ é apresentado na Tabela 4.39 para o *E. citriodora* e na

Tabela 4.40 para o *Pinus taeda*. A análise estatística entre os blocos foi realizada para verificar se o tratamento térmico causa alterações significativas quanto a sua repetição nas mesmas condições, para a mesma espécie.

Tabela 4.39 – Resultados de resistência à tração paralela às fibras para o *E. citriodora*

Temperatura	f_{t0} (MPa) ¹	Tukey ²
Testemunha 0% BLI	72 ± 7	A
Testemunha 0% BLII	67 ± 11	A
Testemunha 0% BLIII	71 ± 11	A
160 °C BLI	15 ± 3	A
160 °C BLII	54 ± 7	B
160 °C BLIII	37 ± 8	C
180 °C BLI	35 ± 6	A
180 °C BLII	46 ± 9	B
180 °C BLIII	32 ± 6	A
200 °C BLI	31 ± 6	A
200 °C BLII	26 ± 5	A
200 °C BLIII	29 ± 6	A
220 °C BLI	31 ± 5	A
220 °C BLII	19 ± 3	B
220 °C BLIII	28 ± 4	A
240 °C BLI	14 ± 3	A
240 °C BLII	22 ± 5	B
240 °C BLIII	27 ± 4	B

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).

² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Os únicos blocos estatisticamente equivalentes para o *E. citriodora* foram os blocos da testemunha e à temperatura de 200 °C. Para o *Pinus taeda*, os blocos da testemunha, a 160 e 220 °C, foram estatisticamente equivalentes.

Seguindo os resultados das propriedades de resistência à compressão e à flexão, vários blocos tratados termicamente não foram estatisticamente equivalentes à tração (f_{t0}). Tal fato se deve à variabilidade natural da madeira, como densidade e parte do lenho, em que novamente observamos, por exemplo, à temperatura de 160 °C, bloco BLI, a baixa resistência da madeira do eucalipto.

Tabela 4.40 – Resultados de resistência à tração paralela às fibras para o *Pinus taeda*

Temperatura	f_{t0} (MPa) ¹	Tukey ²
Testemunha 0% BLI	59 ± 8	A
Testemunha 0% BLII	51 ± 7	A
Testemunha 0% BLIII	54 ± 6	A
160 °C BLI	44 ± 5	A
160 °C BLII	36 ± 8	A
160 °C BLIII	34 ± 8	A
180 °C BLI	39 ± 6	A
180 °C BLII	21 ± 4	B
180 °C BLIII	25 ± 3	B
200 °C BLI	27 ± 5	A
200 °C BLII	30 ± 6	A
200 °C BLIII	41 ± 9	B
220 °C BLI	28 ± 4	A
220 °C BLII	35 ± 7	A
220 °C BLIII	29 ± 6	A
240 °C BLI	9 ± 2	A
240 °C BLII	13 ± 3	B
240 °C BLIII	21 ± 4	C

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).

² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Para o *Pinus taeda*, não foi possível realizar os ensaios de resistência à tração paralela às fibras, nas amostras tratadas termicamente a 260 °C, pois os corpos de prova, no momento do desdobro, quebraram, ou seja, não tiveram estrutura para suportar o processo de desdobro, Figura 4.46.

Figura 4.46 – Corpo de prova de resistência à tração tratado termicamente a 260 °C

A Tabela 4.41 e a Tabela 4.42 apresentam os resultados da resistência à tração paralela às fibras em função do aumento da temperatura. A análise estatística foi realizada com objetivo de avaliar as possíveis diferenças entre o grupo da testemunha

com a madeira tratada termicamente nas diferentes temperaturas. Os resultados médios das propriedades de resistência à tração paralela às fibras são referentes aos blocos BLI, BLII e BLIII. Desta maneira, cada resultado é composto por 18 corpos de prova.

Tabela 4.41 – Análise estatística de resistência à tração paralela às fibras para o *E. citriodora*

Temperatura	f_{t0} (MPa) ¹	Tukey ²
Testemunha	70 ± 10	A
160 °C	35 ± 17	B C
180 °C	38 ± 9	B
200 °C	29 ± 6	B C D
220 °C	26 ± 7	C D
240 °C	21 ± 7	D

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).

² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

A tração paralela às fibras sofreu mudanças com a elevação da temperatura. Como observado nas demais propriedades mecânicas, as maiores perdas foram nas últimas temperaturas de tratamento térmico da madeira, a 220 e 240 °C, com perda de 62 e 70%, respectivamente, em comparação à testemunha. Os tratamentos em temperaturas leves, 160 e 180 °C, foram menos modificados, com perda de 50% e 45 %, respectivamente. A análise estatística apresentou um $p < 0,05$. Assim, o teste de Tukey revelou que não há nenhum grupo tratado termicamente estatisticamente equivalente à testemunha. Contudo, entre as diferentes temperaturas de tratamento térmico, foram estatisticamente equivalentes os grupos a 160, 180 e 200 °C (35, 38 e 29 MPa), a 160, 200 e 220 °C (35, 29 e 26 MPa) e, por fim, a 200, 220 e 240 °C (29, 26 e 21 MPa).

Tabela 4.42 – Análise estatística de resistência à tração paralela às fibras para o *Pinus taeda*

Temperatura	f_{t0} (MPa) ¹	Tukey ²
Testemunha	54 ± 7	A
160 °C	38 ± 8	B
180 °C	28 ± 9	C
200 °C	33 ± 9	B C
220 °C	31 ± 6	B C
240 °C	14 ± 6	D

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).

² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

O *Pinus taeda* seguiu a mesma tendência do eucalipto quanto à perda de resistência à tração (f_{t0}). As menores perdas foram para o grupo a 160 e 200 °C, com perda de 30 e 38%. As temperaturas de 180 e 240 °C foram as mais prejudicadas, com perda de 48 e 74 %. Corroborando com o eucalipto, a análise estatística revelou que nenhum grupo é estatisticamente equivalente ao grupo da testemunha. Entre os grupos tratados termicamente, os grupos estatisticamente equivalentes foram aquelas tratadas nas temperaturas de 160, 200 e 220 °C (38, 33 e 31 MPa) e a 180, 200 e 220 °C (28, 33 e 31 MPa).

De maneira geral, houve uma redução na resistência à tração paralela às fibras, para pínus e eucalipto. Estes resultados seguem a tendência da literatura de mudanças na resistência da madeira em função do aumento da temperatura. Os artigos publicados têm dado maior atenção às propriedades de resistência à flexão (MOR), módulo de elasticidade à flexão (MOE) e, em menor proporção, resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0}) e módulo de elasticidade à compressão paralela às fibras (E_{c0}). Assim, foi avalidada a perda da resistência da madeira à tração em função da degradação da hemicelulose, sendo esta degradação considerada um dos principais motivos de mudanças nas propriedades mecânicas.

Os resultados de resistência à tração paralela às fibras (f_{t0}), em função do aumento da temperatura, juntamente com o teor de hemicelulose são mostrados para o pínus e eucalipto na Figura 4.47.

Figura 4.47 – Propriedades de resistência à tração e hemicelulose em função da temperatura para o *E. citriodora* e o *Pinus taeda*

Com a figura de propriedades de resistência à tração (f_{t0}), foi encontrada alta correlação entre o teor de hemicelulose e a resistência à tração para o *E. citriodora*,

corroborando com a resistência à flexão, em que, com o aumento do teor de hemicelulose a 180 °C, houve elevação da resistência da madeira em comparação aos demais tratamentos. Para o *Pinus taeda*, o teor de hemicelulose teve pouca influência na perda de resistência a 180 e 200 °C, mas, em temperaturas superiores, a correlação foi altamente significativa. Como descrito anteriormente, fatores como densidade, parte do lenho e amolecimento dos polímeros da madeira também contribuem para mudanças nas propriedades de resistência.

De acordo com a norma ABNT NBR 7190/97, admite-se que sejam iguais os valores médios dos módulos de elasticidade à compressão e à tração paralelas às fibras, $E_{c0,m} = E_{t0,m}$. Assim, não foi determinado o módulo de elasticidade à tração paralela às fibras e, para efeito de cálculo, considera-se o valor obtido para o módulo de elasticidade à compressão paralela às fibras.

4.4.2.4 Ensaio de resistência da madeira ao cisalhamento paralelo às fibras

O objetivo deste ensaio é a determinação da resistência ao cisalhamento paralelo às fibras da madeira. Foram utilizados nos ensaios corpos de prova fabricados com seção transversal paralela à direção radial da madeira (normal ao eixo tangencial), com dimensões de 5x5 cm² na área a ser cisalhada, de acordo com a norma ABNT NBR 7190/97.

Os resultados médios de seis corpos de prova, ensaiados na resistência ao cisalhamento paralelo às fibras, para os blocos BLI, BLII e BLIII, são apresentados na Tabela 4.43 para o *E. citriodora* e na Tabela 4.44 para o *Pinus taeda*. A análise estatística entre os blocos foi realizada para verificar se o tratamento térmico causa alterações significativas, quanto a sua repetição, nas mesmas condições, para a mesma espécie. Assim, foi realizada a análise de variância (ANOVA) entre os blocos, com a realização do teste de Tukey para verificar toda e qualquer diferença entre duas médias de tratamentos, quando $p < 0,05$.

Tabela 4.43 – Resultados de resistência ao cisalhamento paralelo às fibras para o *E. citriodora*

Temperatura	f_{v0} (MPa) ¹	Tukey ²
Testemunha 0% BLI	18 ± 2	A
Testemunha 0% BLII	17 ± 1	A
Testemunha 0% BLIII	17 ± 1	A
160 °C BLI	10 ± 2	A
160 °C BLII	8 ± 1	A
160 °C BLIII	8 ± 1	A
180 °C BLI	6 ± 1	A
180 °C BLII	8 ± 2	A B
180 °C BLIII	9 ± 2	B
200 °C BLI	5 ± 1	A
200 °C BLII	8 ± 2	B
200 °C BLIII	7 ± 1	B
220 °C BLI	7 ± 1	A
220 °C BLII	6 ± 1	A
220 °C BLIII	7 ± 2	A
240 °C BLI	5 ± 1	A
240 °C BLII	7 ± 1	A B
240 °C BLIII	7 ± 1	B

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).**Tabela 4.44** – Resultados de resistência ao cisalhamento paralelo às fibras para o *Pinus taeda*

Temperatura	f_{v0} (MPa) ¹	Tukey ²
Testemunha 0% BLI	14 ± 2	A
Testemunha 0% BLII	13 ± 2	A
Testemunha 0% BLIII	14 ± 1	A
160 °C BLI	12 ± 1	A
160 °C BLII	12 ± 1	A
160 °C BLIII	11 ± 2	A
180 °C BLI	7 ± 1	A
180 °C BLII	9 ± 0,5	A B
180 °C BLIII	8 ± 1	B
200 °C BLI	10 ± 2	A
200 °C BLII	9 ± 1	A
200 °C BLIII	11 ± 2	A
220 °C BLI	9 ± 2	A
220 °C BLII	9 ± 2	A
220 °C BLIII	9 ± 2	A
240 °C BLI	7 ± 1	A
240 °C BLII	7 ± 1	A B
240 °C BLIII	5 ± 1	B
260 °C BLI	6 ± 1	A
260 °C BLII	6 ± 1	A
260 °C BLIII	6 ± 1	A

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Em função do aumento da temperatura do tratamento térmico, a resistência ao cisalhamento (f_{v0}) foi sendo modificada para o *E. citriodora*. Os blocos tratados às temperaturas de 180, 200 e 240 °C foram estatisticamente diferentes, de acordo com o teste de Tukey, Tabela 4.43.

O *Pinus taeda* apresentou resultados mais homogêneos quanto à diferença entre os blocos do mesmo tratamento. Os blocos que apresentaram diferença estatística foram às temperaturas de 180 e 240 °C, Tabela 4.44.

Os resultados médios dos blocos BLI, BLII e BLIII, totalizando 18 corpos de prova, em função do aumento de temperatura, são apresentados na Tabela 4.45 e Tabela 4.46, para o *E. citriodora* e *Pinus taeda*. A análise estatística entre as diferentes temperaturas do tratamento térmico foi realizada com objetivo de avaliar as possíveis diferenças entre o grupo da testemunha e a madeira tratada termicamente.

Tabela 4.45 – Análise estatística de resistência ao cisalhamento paralela às fibras para o *E. citriodora*

Temperatura	f_{v0} (MPa) ¹	Tukey ²
Testemunha	18 ± 1	A
160 °C	9 ± 2	B
180 °C	8 ± 2	B C
220 °C	7 ± 1	C
200 °C	7 ± 2	C
240 °C	6 ± 1	C

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).

² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Para o *E. citriodora*, o tratamento térmico proporcionou perda na resistência ao cisalhamento paralelo às fibras (f_{v0}), sendo que, à temperatura de 160 °C, a perda foi de 50 %, e as maiores perdas, corroborando com as propriedades de resistência à tração, foi na última temperatura de tratamento térmico, a 240 °C, com perda de aproximadamente 65%. A análise estatística mostrou que as perdas foram significativas, pois nenhum grupo tratado termicamente foi estatisticamente equivalente à testemunha. Entre os grupos tratados com calor, foram equivalentes as temperaturas de 160 e 180 °C (9 e 8 MPa) e as temperaturas de 180, 200, 220 e 240 °C (8, 7, 7 e 6 MPa).

Tabela 4.46 – Análise estatística de resistência ao cisalhamento paralela às fibras para o *Pinus taeda*

Temperatura	f_{t0} (MPa) ¹	Tukey ²
Testemunha	14 ± 2	A
160 °C	11 ± 1	B
180 °C	8 ± 1	C E
200 °C	10 ± 2	B D
220 °C	9 ± 2	C D
240 °C	6 ± 1	E F
260 °C	6 ± 1	F

¹ Valores médios $\pm$ desvio padrão (DP).

² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

O *Pinus taeda* apresentou a mesma tendência do eucalipto de perda de resistência ao cisalhamento paralelo às fibras (f_{v0}), ao longo da temperatura. Não houve um único grupo estatisticamente igual à testemunha. Os grupos tratados termicamente estatisticamente equivalentes foram a 160 e 180 °C (10 e 10 MPa), a 200 e 220 °C (10 e 9 MPa), a 220 e 180 °C (9 e 8 MPa), a 180 e 240 °C (8 e 6 MPa) e, por fim, a 240 e 260 °C, ambos com resistência de 6 MPa.

A perda na propriedade de resistência para o *Pinus taeda* foi bem menor do que para o eucalipto. No tratamento térmico em maiores temperaturas, ou seja, à temperatura de 260 °C, por exemplo, a perda foi aproximadamente de 50%, resultado este obtido para o eucalipto logo na primeira temperatura de tratamento térmico, a 160 °C.

Um dos fatores que pode ter contribuído para a diminuição nas propriedades de resistência do *E. citriodora* foram as fendas ocasionadas pela tratamento térmico da madeira, Figura 4.48, já que houve uma redução na área a ser cisalhada. O mesmo não ocorreu para o *Pinus taeda*, pois os corpos de prova não apresentaram problemas com fendas e fissuras.

Figura 4.48 – Corpo de prova de cisalhamento tratado termicamente a 200 °C de eucalipto

Outro fator que pode ter contribuído para as mudanças nas propriedades de cisalhamento foi a degradação da hemicelulose. Desta forma, a perda de resistência ao cisalhamento (f_{v0}) e a porcentagem da hemicelulose, foram avaliadas em função do aumento da temperatura de tratamento térmico, Figura 4.49.

Figura 4.49 – Propriedades de resistência ao cisalhamento e hemicelulose em função da temperatura para o *E. citriodora* e *Pinus taeda*

A Figura 4.49, de propriedades de resistência ao cisalhamento, mostra que a degradação da hemicelulose contribui para a perda de resistência, sendo este resultado mais significativo para o eucalipto. Para o pínus, até a temperatura de 200 °C, houve perda de resistência, mas os teores de hemicelulose permaneceram praticamente os mesmos. Assim, corroborando com os ensaios de tração, a degradação da hemicelulose se mostrou significativa para a perda de resistência do pínus, em temperaturas superiores a 220 °C.

4.4.3 Conclusões

De maneira geral, as propriedades mecânicas foram afetadas pelo calor no tratamento térmico da madeira, sendo que a densidade, parte do lenho e a degradação dos componentes químicos, principalmente a hemicelulose, foram os principais responsáveis pelas mudanças.

A resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0}) sofreu redução para o *E. citriodora* e *Pinus taeda*. O módulo de elasticidade à compressão (E_{c0}) aumentou para o eucalipto até temperatura de 200 °C, com posterior redução, e o módulo de elasticidade à compressão do pínus manteve-se praticamente estável nas temperaturas de 160, 200 e 220 °C, com posterior redução. Com o aumento da

rigidez do eucalipto, foi observado um comportamento elasto-frágil para a madeira. Os melhores resultados nas propriedades mecânicas à compressão das amostras tratadas termicamente, para ambas as espécies, foram na temperatura de 200 e 220 °C. Os corpos de prova de eucalipto apresentaram fendas ao longo da seção mas, de acordo com Carreira (2003) e a norma ASTM D 245, a resistência à compressão é pouco influenciada por fendas e fendilhados, sendo estes limitados por uma questão estética e pela facilidade de absorção de umidade, o que contribui para o apodrecimento da madeira. A análise estatística entre os blocos e entre os grupos tratados termicamente, ao longo da temperatura, mostrou que o tratamento térmico causa mudanças nas propriedades analisadas em comparação à testemunha. Para o pínus, a redução na propriedade de resistência à compressão foi menor do que para o eucalipto, com vários grupos estatisticamente equivalentes à testemunha (220, 200 e 160 °C) e com aumento da rigidez da madeira de eucalipto.

Na flexão, a análise estatística mostrou um comportamento mais homogêneo para os blocos do eucalipto em comparação ao pínus. Também revelou uma diferença significativa entre os blocos analisados ao longo do tratamento térmico, em que não houve um grupo tratado termicamente com propriedade de resistência (MOR) equivalente à testemunha para ambas as espécies. O módulo de elasticidade (MOE) foi menos prejudicado pelo tratamento térmico, sendo que o único grupo estatisticamente diferente da testemunha foi à temperatura de 200 °C para o *E. citriodora*, devido ao alto valor obtido para o MOE. Para o *Pinus taeda* foram estatisticamente equivalentes à testemunha os grupos tratados à temperatura de 200, 220, 160 e 180 °C. Os melhores resultados obtidos quanto à propriedade mecânica à flexão foi à temperatura de 180 e 200 °C, para o eucalipto, e à temperatura de 200 e 220 °C, para o pínus. A degradação da hemicelulose influenciou na perda das propriedades mecânicas para as espécies em estudo, sendo que para o eucalipto este fato foi mais pronunciado, e devido ao maior teor de hemicelulose a 180 °C, houve um aumento na propriedade de resistência (MOR) e no módulo de elasticidade (MOE). Outro fator a ser mencionado, para a perda de resistência à flexão para o eucalipto, foi o aparecimento de espaços vazios dentro dos corpos de prova, o que proporcionou redução na área a ser cisalhada.

Os resultados obtidos à tração paralela às fibras (f_{t0}) mostraram perda na resistência da madeira para o eucalipto e pínus, pois nenhum dos grupos tratados

termicamente foi estatisticamente equivalente à testemunha. A resistência do pínus sofreu menor alteração em comparação ao eucalipto. Os melhores resultados quanto à resistência à tração foi à temperatura de 160 e 180 °C para o *E. citriodora* e *Pinus taeda*. A degradação da hemicelulose foi um dos fatores que contribuiu para a perda de resistência para ambas as espécies.

Quanto ao cisalhamento paralelo às fibras (f_{v0}), a perda na resistência na madeira de eucalipto foi associada às fendas e fissuras existentes após o tratamento com calor, o que reduziu a área de cisalhamento. A perda de resistência foi menor para o pínus e um dos motivos para tal ocorrência foi a ausência de fendas e fendilhados, o que não implicaria em perda de área a ser cisalhada. A degradação da hemicelulose também contribuiu para a perda de resistência. A análise estatística mostrou que o tratamento térmico causou diferença entre os blocos e quanto aos grupos, ao longo da temperatura. Os melhores resultados obtidos para o cisalhamento paralelo às fibras foi à temperatura de 160 e 180 °C, para o *E. citriodora*, e a 160 e 200 °C, para o *Pinus taeda*.

De maneira geral, a análise estatística mostrou que o tratamento térmico traz alterações nas propriedades de resistência e rigidez da madeira, pois muitos grupos tratados termicamente não são estatisticamente equivalentes à testemunha e muitos dos grupos estatisticamente equivalentes são aqueles com temperaturas próximas (diferença de 20 °C).

4.5 Valores característicos para cálculos estruturais

As classes de resistência das madeiras têm por objetivo o emprego de madeiras com propriedades padronizadas, orientando a escolha do material para a elaboração de projetos estruturais, ABNT NBR 7190/97.

O tratamento térmico provocou alterações nas propriedades de resistência e rigidez da madeira e, deste modo, foi necessária uma avaliação posterior ao tratamento térmico para verificar possíveis alterações nos valores característicos, pois as classes de resistência da madeira são obtidas a partir dos mesmos.

4.5.1 Metodologia experimental

A realização de ensaios em laboratório para a determinação das propriedades de resistência e elasticidade da madeira fornece, com base na análise estatística dos

resultados, valores médios (X_m). Para a utilização dessas propriedades em cálculos de estruturas de madeira, os valores médios devem ser transformados em valores característicos (X_k), para na sequência serem obtidos os valores de cálculos (X_d).

Segundo Calil; Rocco e Dias, (2003), a obtenção de valores característicos para a resistência de espécies de madeira é feita a partir dos valores médios obtidos nos ensaios ($X_{k,1}$), conforme equação 4.10:

$$X_{k,1} = 0,7 \cdot X_m \quad \text{Equação 4.10}$$

A caracterização simplificada foi realizada extraindo-se dezoito corpos de prova, de modo aleatório, em que foram ensaiados as propriedades de resistência. O valor característico para resistência ($X_{k,2}$) é estimado pela equação 4.11, onde n é o número de corpos de prova ensaiados, de acordo com a norma brasileira ABNT NBR 7190/97.

$$X_{k,2} = \left(2 \cdot \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_{\frac{n}{2}-1}}{\frac{n}{2} - 1} - x_{\frac{n}{2}} \right) \cdot 1,1 \quad \text{Equação 4.11}$$

Os resultados devem ser colocados em ordem crescente $X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_n$, desprezando o valor mais alto se o número de corpos de prova for ímpar. Não se deve utilizar para X_k valor inferior a X_1 e nem a $0,7 \cdot X_m$.

4.5.2 Resultados e discussões

Com base nos valores de resistência obtidos a partir da determinação das propriedades mecânicas das espécies em estudo, os valores característicos da testemunha e em todas as faixas de temperatura para a madeira tratada termicamente foram determinados a partir da resistência à compressão, à flexão, à tração e ao cisalhamento.

Com os resultados obtidos na resistência da madeira à compressão paralela às fibras (f_{c0}) foram determinados os valores característicos a partir dos valores médios ($f_{c0k,1}$), equação 4.10; os valores característicos para resistência ($f_{c0k,2}$), equação 4.11; o módulo de elasticidade médio ($E_{c0,m}$), a partir dos resultados obtidos para os blocos BLI, BLII e BLIII, totalizando uma amostragem de 18 corpos de prova.

Posteriormente, os valores característicos à compressão paralela às fibras ($X_k = f_{c0,k}$) foram considerados para as madeiras de *E. citriodora* e *Pinus taeda*, na Tabela 4.47 e Tabela 4.48.

Tabela 4.47 – Valores característicos à compressão para o *E. citriodora*

Temperatura	$f_{c0k,1}$ (MPa)	$f_{c0k,2}$ (MPa)	$f_{c0,k}$ (MPa)	$E_{c0,m}$ (GPa)
Testemunha 0%	55	76	76	17
160 °C	33	28	33	20
180 °C	44	43	44	25
200 °C	37	38	38	24
220 °C	29	33	33	17
240 °C	33	35	35	19

Os valores característicos à compressão paralela às fibras ($f_{c0,k}$), para o *E. citriodora*, Tabela 4.47, apresentaram redução quando comparados à testemunha. Os melhores resultados obtidos foram para o tratamento térmico a 180 e 200 °C (44 e 38 MPa), corroborando com as melhores respostas de resistência à compressão paralela às fibras. Os valores característicos à compressão obtidos nas demais temperaturas de tratamento térmico foram estáveis.

O valor característico obtido a partir dos valores médios ($f_{c0,k1}$), com base na resistência à compressão paralela às fibras do *E. citriodora*, descrito na norma ABNT NBR 7190/97, foi de 43 MPa. Desta forma, os valores característicos à compressão apresentados para a madeira tratada termicamente a 180 °C ($f_{c0,k} = 44$ MPa) foi similar, com pequena redução de 11% a 200 °C e, para os demais tratamentos, a redução foi de aproximadamente 23%, em relação aos valores normativos. Cabe ressaltar que a maior perda nos valores característicos à compressão a 160 °C foi associada à presença de alburno nos corpos de prova, o que reduziu a resistência da madeira.

O módulo de elasticidade médio ($E_{c0,m}$) para a madeira tratada termicamente de eucalipto, a temperaturas entre 160 e 200 °C (20 e 25 GPa), apresentou resultados superiores à testemunha e aos valores normativos ($E_{c0} = 18,4$ GPa). Desta forma, a rigidez na madeira foi elevada no máximo em 47%, à temperatura de 180 °C. Os demais resultados obtidos para a madeira tratada termicamente foram praticamente iguais aos da testemunha e aos valores normativos.

Tabela 4.48 – Valores característicos à compressão para o *Pinus taeda*

Temperatura	$f_{c0k,1}$ (MPa)	$f_{c0k,2}$ (MPa)	$f_{c0,k}$ (MPa)	$E_{c0,m}$ (GPa)
Testemunha 0%	39	48	48	12
160 °C	33	40	40	10
180 °C	30	33	33	10
200 °C	35	41	41	12
220 °C	36	42	42	11
240 °C	27	28	28	6
260 °C	28	29	29	7

O *Pinus taeda* seguiu a mesma tendência de redução nos valores característicos à compressão paralela às fibras ($f_{c0,k}$), sendo que esta redução foi proporcionalmente menor a do eucalipto. Os melhores resultados nos valores característicos à compressão ($f_{c0,k}$) foram para o tratamento térmico à temperatura de 160, 200 e 220 °C (40, 41 e 42 MPa), com perda média de 14% em relação à testemunha.

Se comparado ao valor característico obtido a partir dos valores médios ($f_{c0k,1}$), calculado a partir da resistência à compressão paralela às fibras, para a norma ABNT NBR 7190/97 ($f_{c0,k1} = 31$ MPa), os resultados nos tratamentos térmicos entre 160 e 220 °C foram superiores. Desta forma, houve perda nos valores característicos à compressão em relação aos valores normativos somente nos tratamentos térmicos a 240 e 260 °C.

O módulo de elasticidade médio ($E_{c0,m}$) apresentou redução para o pínus, exceção somente para o tratamento a 200 °C, em que o resultado foi igual à testemunha (12 GPa). O tratamento térmico à temperatura de 240 e 260 °C foi o mais prejudicado, com perda média de 50%. Em comparação ao valor da norma ABNT NBR 7190/97 ($E_{c0} = 13$ GPa), para todas as temperaturas de tratamento térmico utilizadas, os resultados foram menores quanto ao módulo de elasticidade médio.

Na tração paralela às fibras (f_{t0}), os valores característicos obtidos a partir dos valores médios ($f_{t0k,1}$) foram calculados de acordo com a equação 4.10; o valor característico de resistência ($f_{t0k,2}$), pela equação 4.11, a partir dos resultados dos blocos BLI, BLII e BLIII, totalizando uma amostragem de 18 corpos de prova. Posteriormente, os valores característicos à tração paralela às fibras ($X_k = f_{t0,k}$) foram considerados para as madeiras de *E. citriodora* e *Pinus taeda*, na Tabela 4.49 e Tabela 4.50.

Tabela 4.49 – Valores característicos à tração para o *E. citriodora*

Temperatura	$f_{t0k,1}$ (MPa)	$f_{t0k,2}$ (MPa)	$f_{t0,k}$ (MPa)
Testemunha 0%	49	59	59
160 °C	25	4	25
180 °C	27	26	27
200 °C	20	21	21
220 °C	18	14	18
240 °C	15	13	15

Os melhores resultados quanto aos valores característicos à tração ($f_{t0,k}$) foram na temperatura de 180 e 160 °C (27 e 25 MPa) para o *E. citriodora*. O valor característico obtido a partir dos valores médios ($f_{t0,k,1}$), através da norma ABNT NBR 7190/97, para o *E. citriodora*, foi de 86 MPa. Assim, os resultados obtidos para os valores característicos à tração ($f_{t0,k}$) foram menores para todas as temperaturas de tratamento térmico.

Tabela 4.50 – Valores característicos à tração para o *Pinus taeda*

Temperatura	$f_{t0k,1}$ (MPa)	$f_{t0k,2}$ (MPa)	$f_{t0,k}$ (MPa)
Testemunha 0%	38	49	49
160 °C	26	25	26
180 °C	20	19	20
200 °C	23	23	23
220 °C	21	24	24
240 °C	10	8	10

No *Pinus taeda*, os melhores valores característicos à tração foram na temperatura de 160 °C (26 GPa), seguidos pelo tratamento a 200 °C (23 GPa). O valor característico obtido a partir dos valores médios ($f_{t0,k,1}$), através da norma ABNT NBR 7190/97, para o *Pinus taeda*, foi de 57 MPa. Assim, seguindo a tendência do eucalipto, todos os valores característicos à tração ($f_{t0,k}$) estiveram abaixo do valor normativo.

Para o cisalhamento paralelo às fibras (f_{v0}), o valor característico determinado a partir dos valores médios ($f_{v0k,1}$) foi calculado de acordo com a equação 4.10 e o valor característico de resistência ($f_{v0k,2}$), pela equação 4.11, a partir dos resultados

dos blocos BLI, BLII e BLIII, totalizando uma amostragem de 18 corpos de prova. Posteriormente, os valores característicos ao cisalhamento paralelo às fibras ($X_k = f_{v0,k}$) foram apresentados para as madeiras de *E. citriodora* e *Pinus taeda*, na Tabela 4.51 e Tabela 4.52, respectivamente.

Tabela 4.51 – Valores característicos ao cisalhamento para o *E.citriodora*

Temperatura	$f_{v0k,1}$ (MPa)	$f_{v0k,2}$ (MPa)	$f_{v0,k}$ (MPa)
Testemunha0%	12	17	17
160 °C	6	7	7
180 °C	5	5	5
200 °C	5	4	5
220 °C	5	5	5
240 °C	4	5	5

Tabela 4.52 – Valores característicos ao cisalhamento para o *Pinus taeda*

Temperatura	$f_{v0k,1}$ (MPa)	$f_{v0k,2}$ (MPa)	$f_{v0,k}$ (MPa)
Testemunha0%	10	11	11
160 °C	8	10	10
180 °C	6	5	6
200 °C	7	8	8
220 °C	6	6	6
240 °C	5	4	5
260 °C	4	5	5

Para o pínus e o eucalipto, o valor característico ao cisalhamento paralelo às fibras ($f_{v0,k}$) teve os melhores resultados na temperatura de 160 °C (7 e 10 MPa). Os valores característicos para o pínus eram menores do que os do eucalipto.

Para o *E. citriodora*, a partir de 180 °C, os valores característicos foram praticamente os mesmos (5 MPa) e, para o pínus, os valores foram sendo reduzidos ao longo da temperatura.

Para o *E. citriodora*, o valor característico obtido a partir dos valores médios ($f_{v0,k1}$) foi calculado a partir da norma ABNT NBR 7190/97. O resultado encontrado foi de 7 MPa, sendo este igual ao tratamento térmico a 160 °C e pouco superior aos demais tratamentos.

No *Pinus taeda*, o valor característico obtido a partir dos valores médios ($f_{v0,k1}$), a partir da norma ABNT NBR 7190/97, foi de 5,4 MPa, resultado este inferior ao tratamento térmico nas temperaturas entre 160 e 220 °C.

4.5.3 Conclusões

De maneira geral, os valores característicos (X_k) para a madeira tratada termicamente, em todas as propriedades mecânicas, foram reduzidos, quando comparados à testemunha e, quando comparados aos valores característicos das médias obtidos pela norma ABNT NBR 7190/97, os resultados foram inferiores, praticamente iguais e até superiores.

Para a compressão paralela às fibras, para o *E. citriodora*, os melhores valores característicos ($f_{c0,k}$) foram às temperaturas de 180 e 200 °C (44 e 38 MPa) e, em comparação ao valor característico da média, obtido a partir dos resultados médios publicados pela norma ABNT, os resultados foram iguais ou levemente inferiores. Para o *Pinus taeda*, os valores característicos foram menos reduzidos do que os do eucalipto e os melhores resultados obtidos foram às temperaturas de 160, 200 e 220 °C (40, 41 e 42 MPa). Quando comparados aos valores normativos, os resultados obtidos para o valor característico ($f_{c0,k}$), entre 160 e 220 °C, foram superiores. A partir de 240 °C, os valores característicos do pínus foram altamente afetados.

O módulo de elasticidade médio à compressão ($E_{c0,m}$), na madeira de eucalipto, foi elevado até um máximo em 47%, à temperatura de 180 °C (25 GPa). Os demais resultados obtidos para a madeira tratada termicamente foram equivalentes aos da testemunha (~ 18 GPa) e aos valores normativos. Assim, a rigidez da madeira do eucalipto foi aumentada. Para o pínus, o módulo de elasticidade foi igual à testemunha, na temperatura de 200 °C (12 GPa). Em comparação aos valores normativos, todos os resultados foram pouco menores. De modo geral, a rigidez do pínus manteve-se praticamente estável.

À tração, os melhores resultados quanto aos valores característicos ($f_{t0,k}$) foram na temperatura de 180 e 160 °C (27 e 25 MPa), para o *E. citriodora*. No *Pinus taeda*, o melhor valor característico à tração foi na temperatura de 160 °C (26 GPa), seguido pela tratamento a 200 °C (23 GPa). Em comparação com os valores normativos, de acordo com a norma ABNT, todos os valores característicos à tração para o pínus e eucalipto foram menores.

Para o pínus e eucalipto, os melhores resultados dos valores característicos de resistência ao cisalhamento paralelo às fibras ($f_{v0,k}$) foram na temperatura de 160 °C (7 e 10 MPa). A partir de 180 °C, os resultados foram praticamente iguais para o eucalipto e foram sendo reduzidos, ao longo da temperatura, para o pínus. Para o *E. citriodora*, o valor característico de resistência ao cisalhamento, em comparação ao valor característico obtido do valor da média pela norma ABNT NBR 7190/97, foi igual à temperatura de 160 °C e menor para as demais temperaturas. Para o *Pinus taeda*, o valor característico à tração foi maior em comparação à norma ABNT nas temperaturas entre 160 e 220 °C.

4.6 Ensaios entomológicos da madeira

O tratamento térmico da madeira provoca alterações nas substâncias de alta e baixa massa molar da madeira. Deste modo, o objetivo deste ensaio foi avaliar as possíveis melhorias na durabilidade das madeiras *E. citriodora* e *Pinus taeda*, tratadas termicamente, quando expostas a cupins de solo ou subterrâneos, pelos métodos de alimentação forçada e preferência alimentar. As madeiras tratadas termicamente foram também avaliadas quanto à exposição por fungos de podridão mole, com finalidade de determinar quais das temperaturas de tratamento térmico proporcionaram maior durabilidade à madeira.

A durabilidade natural, ou resistência biológica da madeira, é definida como a sua vida média útil em serviço quando exposta a fatores abióticos (temperatura, umidade, luminosidade, acidez etc.) e a organismos xilófagos, principalmente fungos e insetos (GOMES; FERREIRA, 2002; JANKOWOSKY, 1990; JESUS et al., 1998). As classes de durabilidade da madeira à ação desses agentes são definidas como: alta, média ou baixa. Sendo correlacionada a algumas características do cerne, que é a parte mais durável da madeira, dependendo da espécie e idade da árvore. A durabilidade da madeira à deterioração ocorre por causa de substâncias presentes no lenho, tais como taninos e outras substâncias fenólicas complexas, que são tóxicas aos organismos xilófagos (FINDLAY, 1985; HUNT; GARRATT, 1967; LELLES; REZENDE, 1986).

Para a utilização da madeira para fins estruturais, ou como material de construção, a durabilidade da madeira é uma propriedade de grande importância para que se possa recomendar o emprego mais adequado do material, evitando gastos

desnecessários com a manutenção ou com reposição de peças deterioradas. Assim, esse conhecimento tende a reduzir os impactos sobre as florestas naturais remanescentes (OLIVEIRA, 1997; PAES; MORAIS; LIMA, 2004).

Os ensaios com cupins de solo foram realizados na Universidade Federal do Espírito Santo, no Centro de Ciências Agrárias, do Departamento de Ciências Florestais e da Madeira (DCFM - UFES), e os ensaios com fungos de podridão mole foram realizados no Instituto de Física de São Carlos (IFSC – USP).

4.6.1 Metodologia experimental

4.6.1.1 Acabamento e secagem dos corpos de prova

Para facilitar a montagem dos ensaios e análise visual frente ao ataque de organismos xilófagos, as amostras tiveram as suas superfícies lixadas para eliminar defeitos e tornar as suas faces planas e paralelas.

Os corpos de prova obtidos foram codificados de acordo com o tratamento e ensaios biológicos e foram submetidos à secagem em uma estufa com temperatura regulada para 103 °C (± 2), durante 48 horas. Depois de secos, foram pesados em uma balança de 0,01 g de precisão, para se determinar a massa seca dos mesmos.

4.6.1.2 Ensaio de alimentação forçada com cupins subterrâneos em laboratório

O ensaio de alimentação forçada foi realizado de acordo com a norma ASTM D – 3345 (1994), que padroniza o teste de durabilidade da madeira e de outros materiais celulósicos, quando submetidos a ataque de cupins subterrâneos, em condições de laboratório. Com o objetivo de facilitar a coleta dos cupins e a montagem do experimento, utilizaram-se algumas modificações propostas por Paes; Moraes e Lima (1997).

O ensaio foi montado em frascos de 400 mL, que foram preenchidos com 200 g de areia esterilizada à temperatura de 130 ± 2 °C, durante 48 horas. Após esfriarem, a umidade da areia foi corrigida pela adição de água destilada, para que a areia atingisse 75% da capacidade de retenção de água.

Para a análise da durabilidade da madeira a cupins subterrâneos em laboratório, foram utilizadas amostras de $2,54 \times 0,64 \times 2,54 \text{ cm}^3$, que foram secas em estufa à temperatura de $103 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, por 48 horas. Após esfriarem, as amostras foram pesadas para se verificar a massa anidra das mesmas. As amostras pesadas foram transferidas para os frascos contendo areia esterilizada. Em cada frasco foi adicionado um corpo de prova e 1,00 g ($\pm 0,02$) do cupim subterrâneo *Nasutitermes sp.*, equivalente a aproximadamente 356 indivíduos, sendo 88% de operários e 12% de soldados.

Após a adição dos cupins, os frascos foram levemente tampados, com o objetivo de permitir a aeração dos mesmos, sendo montadas dez repetições para cada tratamento. As amostras ficaram em uma sala climatizada ($25 \pm 2^\circ\text{C}$ e $70 \pm 5\%$ de umidade relativa), por 28 dias, Figura 4.50.

Figura 4.50 – Ensaio de alimentação forçada

Para analisar a eficiência do tratamento térmico, foram computados a perda de massa e o desgaste provocado pelos cupins nos corpos de prova, Tabela 4.53. A perda de massa foi corrigida por meio de amostras submetidas às mesmas condições de ensaio, porém, sem a presença de cupins.

Tabela 4.53 - Avaliação do desgaste provocado pelos cupins aos corpos de prova

Tipos de Desgaste	Nota
Sadio, possuindo escarificações superficiais	10
Ataque superficial	9
Ataque moderado, havendo penetração	7
Ataque intenso	4
Falha, havendo ruptura dos corpos de prova	0

Fonte – ASTM D – 3345, 1994

4.6.1.3 Ensaio de preferência alimentar com cupins subterrâneos em laboratório

Para a realização dos ensaios de preferência alimentar foram seguidas as recomendações da ASTM D – 1413 (1994) e 3345 (1994).

Para a montagem deste ensaio, os corpos de prova com dimensões de 2,54 x 0,64 x 10,64 cm³ foram colocados em uma caixa de 250 litros, que continha no seu fundo aproximadamente 10 cm de areia úmida. A caixa foi apoiada em blocos cerâmicos, sendo estes colocados dentro de bandejas de metal contendo água, desta forma evitando a fuga dos cupins, Figura 4.51.

Figura 4.51 – Ensaio de preferência alimentar

As amostras foram distribuídas, segundo um delineamento em bloco casualizado, contendo dez amostras para cada um dos treze tratamentos (pínus e eucalipto: testemunha, 160, 180, 200, 220 e 240 °C; e 260 °C somente para o pínus), Figura 4.52. Além disso, os corpos de prova foram dispostos a 4 cm da parede da caixa, do lado esquerdo e do direito, e a 8 cm da parede na parte superior e inferior da caixa. Entre os blocos, o espaçamento foi de 5,6 cm e, entre os tratamentos, foi de 4,5 cm. Os corpos de prova tiveram 1/3 do seu comprimento fixado na areia, Figura 4.53.

247	122	238	256	143	164	259	215	2310	211
167	152	278	166	153	244	229	245	1410	241
137	112	158	226	223	274	159	115	2210	151
267	162	248	236	123	214	239	165	2410	141
277	262	138	136	213	224	129	145	2610	111
237	142	148	216	263	134	219	265	1310	261
157	222	228	156	163	124	169	275	1110	131
117	132	268	116	243	144	139	255	2710	271
127	252	168	146	253	254	249	125	2510	121
227	212	218	126	113	154	119	155	1210	161
217	242	128	266	273	264	269	135	2110	251
147	232	258	246	233	234	279	225	1610	231
257	272	118	276	133	114	149	235	1510	221

74 cm

64 cm

Figura 4.52 – Quadro de disposição dos corpos de prova no ensaio de preferência alimentar

Figura 4.53 – Ensaio de preferência alimentar montado com corpos de prova fixados na areia

A colônia de cupins utilizada foi coletada próximo ao local da realização do experimento, na região de Jerônimo Monteiro – ES. A colônia de cupins foi disposta em grades plásticas e apoiadas sobre os corpos de prova de madeira que estavam sobre a camada de areia contida na caixa do experimento.

As amostras ficaram expostas à ação do cupim *Nasutitermes sp.*, durante 45 dias, em uma sala climatizada a 25 °C (± 2) e umidade relativa de 70% (± 5). Após o tempo do ensaio, os corpos de prova foram secos e novamente pesados para avaliar a porcentagem de perda de massa sofrida pelas amostras, em virtude do ataque dos cupins. Da mesma forma que o ensaio de alimentação forçada, a perda de massa foi corrigida.

4.6.1.4 Ensaios com fungos de podridão mole

Para avaliação da durabilidade da madeira tratada termicamente frente ao ataque de fungo de podridão mole (*Paecilomyces variotti*), foi realizado ensaio acelerado de laboratório, em comparação com madeiras que não foram tratadas, de acordo com a metodologia proposta por Ziglio (2010).

As amostras com dimensões de 0,6 x 3 x 5 cm³ foram secas em estufa, com temperatura de 103 °C (± 2), por um período de 48 horas, para obtenção da massa seca inicial.

Para o preparo do meio de cultura para o fungo de podridão mole, aqueceu-se uma mistura de Sabouraud Dextrose Ágar em água destilada, até a ebulição. A proporção utilizada de Ágar foi de 65 g para 1000 mL de água destilada.

Os corpos de prova e o Ágar foram esterelizados em uma autoclave, à temperatura de 120 °C, e pressão de 1 atm, por um período de 20 min, Figura 4.54. Posteriormente, dentro de uma câmara de fluxo com luz ultravioleta, para que não houvesse contaminação, foram colocados aproximadamente 20 mL de ágar em placas de petri estéreis, para que, na sequência, os corpos de prova fossem inoculados com o fungo de podridão mole (*Paecilomyces variotti*) e acondicionados dentro de uma caixa de isopor, por um período de 4 meses (120 dias), Figura 4.55.

Figura 4.54 – Amostras prontas para serem autoclavadas

Figura 4.55 – Amostras acondicionadas em caixa de isopor

Após o término dos ensaios de biodeterioração, as amostras foram novamente autoclavadas para matar o fungo de podridão mole existente, esterelizando-as, para que na sequência fosse realizada a limpeza dos corpos de prova com o auxílio de um pincel. Depois, as amostras foram levadas para uma estufa por um período de 48 horas, a $103\text{ }^{\circ}\text{C}$ (± 2), para secagem e obtenção da massa seca final, para avaliação da perda de massa.

As perdas de massa para as amostras atacadas pelo fungo de podridão mole e pelo cupim subterrâneo *Nasutitermes sp.* foram calculadas de acordo com a equação 4.12:

$$PM(\%) = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 4.12}$$

onde:

m_i = massa inicial (g);

m_f = massa final (g).

A avaliação da durabilidade da madeira foi realizada pela perda de massa, de acordo com a ASTM D-2017/05, que classifica a durabilidade da madeira ao ataque de fungos de acordo com a Tabela 4.54.

Tabela 4.54 – Classificação da durabilidade da madeira submetida ao ataque de fungos apodrecedores em ensaios acelerados em laboratório

Perda de Massa Média (%)	Classificação
0 – 10	Altamente resistente
11 – 24	Resistente
25 – 44	Moderadamente resistente
≥ 45	Ligeiramente resistente ou não resistente

Fonte – ASTM D-2017/05

4.6.2 Resultados e discussões

4.6.2.1 Ensaio de alimentação forçada

Os resultados da perda de massa e do desgaste dos corpos de prova, juntamente com a mortalidade dos cupins, para as diferentes temperaturas da madeira tratada termicamente, nos ensaios de alimentação forçada, são apresentados na Tabela 4.55 e Tabela 4.56, para o *E. citriodora* e o *Pinus taeda*.

Para a realização da comparação da durabilidade da madeira de *E. citriodora* e *Pinus taeda* tratados termicamente frente ao ataque de cupins, fez-se uma avaliação estatística, seguindo-se um delineamento inteiramente casualizado. Para permitir a homogeneidade das variâncias dos grupos, com nível de significância α de 5%, os valores em porcentagens de perda de massa foram transformados em $\arcsen \sqrt{x/100}$ e os valores do desgaste e do número de dias foram transformados em $\sqrt{x+0,5}$. Posteriormente, foi aplicado o teste de Tukey, para verificar toda e qualquer diferença entre duas médias de tratamentos.

Tabela 4.55 – Resultados de perda de massa, desgaste e mortalidade dos cupins no ensaio de alimentação forçada para o *E. citriodora*

Tratamento	Perda de massa (%) ¹	Tukey ²	Desgaste (nota) ¹	Tukey ²	Mortalidade (dias) ¹	Tukey ²
Testemunha	2,24 ± 0,03	B	9,34 ± 0,37	A	14,40 ± 2,46	B
160°C	3,20 ± 0,02	A	8,86 ± 0,45	A B	20,10 ± 4,15	A
180°C	2,10 ± 0,03	B	8,84 ± 1,18	A B	13,40 ± 2,27	B
200°C	1,92 ± 0,02	B	8,82 ± 0,35	A B	15,30 ± 2,71	B
220°C	0,80 ± 0,01	C	8,40 ± 0,83	B	15,10 ± 1,37	B
240°C	0,41 ± 0,01	D	8,28 ± 0,65	B	14,90 ± 1,45	B

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Nos ensaios de alimentação forçada para o *E. citriodora*, o melhor resultado obtido quanto à perda de massa foi para o tratamento térmico a 240 °C (0,41%), que foi 5,46 vezes menor que a perda de massa apresentada pela testemunha (2,24%), e com desgaste de nota 8,28, o que indica que a madeira foi pouco atacada pelos cupins e com mortalidade dos cupins de 14,90 dias.

A maior perda de massa foi encontrada para o tratamento a 160°C (3,2%), sendo 1,43 vezes maior que a perda de massa encontrada na testemunha (2,24%). Este tratamento apresentou um desgaste de nota 8,86 e mortalidade de 20,1 dias, quando os cupins permaneceram vivos por um período maior. Assim, o tratamento térmico a 160 °C é o menos recomendado para a madeira de eucalipto.

Ao compararmos o tratamento a 160 °C com o tratamento a 240 °C, observou-se que a perda de massa foi menor no tratamento a 240 °C e o desgaste foi menor a 160 °C. O esperado era que a nota do desgaste fosse maior para o tratamento a 240 °C, devido à menor perda de massa, o que não aconteceu, e a nota a 240 °C (8,28) foi menor em comparação a nota a 160 °C (8,86). Este fato pode ser explicado pela menor densidade da madeira tratada termicamente, em que é necessário maior desgaste a temperaturas superiores (madeira menos densa) para se ter uma perda de massa equivalente a temperaturas inferiores (madeira mais densa). Assim, o cupim pode ter removido uma maior quantidade de madeira, que apresenta menor peso. Outro fator que pode ter influenciado foi a subjetividade dos dados de desgaste (nota), avaliados como o indicado pela ASTM D – 3345 (1994), por 5 observadores.

De maneira geral, para o *E. citriodora*, com exceção ao tratamento térmico à temperatura de 160 °C, a porcentagem de perda de massa foi sendo menor ao longo do tratamento térmico, no ensaio de alimentação forçada, o que representa um

resultado positivo quanto à melhoria da propriedade preservativa para a madeira tratada termicamente. Os resultados obtidos para o desgaste foram classificados com notas acima ou próximas de 9, nas amostras tratadas termicamente, o que representa bons resultados, pois, de acordo com a norma ASTM D – 3345 (1994), o desgaste com nota próxima de 9 é classificado como “ataque superficial”. A mortalidade dos cupins permaneceu praticamente estável, com diferença de ± 1 dia.

Os resultados obtidos para o eucalipto seguem a literatura, em que Pessoa; Filho e Brito (2006) analisaram a espécie *Eucalipto grandis* tratada termicamente, frente ao ataque de cupins de madeira seca, *Cryptotermes brevis*. As temperaturas utilizadas no processo de tratamento térmico foram de: 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C e 200 °C. O estudo demonstrou que o grau de ataque de cupins de madeira seca era menor nas amostras tratadas em temperaturas mais elevadas, havendo um aumento na mortalidade dos insetos.

Os resultados obtidos podem ser melhor compreendidos com o uso da Figura 4.56, Figura 4.57 e Figura 4.58, que mostram a perda de massa (%), o desgaste (nota) e a mortalidade (dias), em função do aumento de temperatura para o *E. citriodora* tratado termicamente.

Figura 4.56 – Comparação da perda de massa do *E. citriodora* em função da temperatura no ensaio de alimentação forçada

Figura 4.57 – Comparação do desgaste do *E. citriodora* em função da temperatura no ensaio de alimentação forçada

Figura 4.58 – Comparação da mortalidade do *E. citriodora* em função da temperatura no ensaio de alimentação forçada

Quanto à análise estatística, para o valor de $p < 0,05$, o teste de Tukey identificou, para a perda de massa, que o único grupo estatisticamente equivalente à testemunha foi para o tratamento a 160 °C. Desta forma, o único tratamento térmico não recomendado quanto à alimentação forçada para o eucalipto foi a 160 °C. Dentre os demais grupos, os que são estatisticamente equivalentes entre si foram à temperatura de 180 e 200 °C. Em relação ao desgaste, os grupos tratados termicamente equivalentes à testemunha foram às temperaturas entre 160 e 200 °C. Entre os grupos tratados termicamente, todos foram equivalentes entre si para o eucalipto. E, por fim, a análise estatística para a mortalidade mostrou que o único grupo diferente estatisticamente de todos foi à temperatura de 160 °C. Desta forma, o tratamento térmico não favoreceu a mortalidade dos cupins.

Tabela 4.56 – Resultados de perda de massa, desgaste e mortalidade dos cupins no ensaio de alimentação forçada para o *Pinus taeda*

Tratamento	Perda de massa (%) ¹	Tukey ²	Desgaste (nota) ¹	Tukey ²	Mortalidade (dias) ¹	Tukey ²
Testemunha	3,86 ± 0,02	A B	9,26 ± 0,35	A	16,60 ± 2,17	A
160 °C	5,31 ± 0,14	A	9,10 ± 0,44	A	14,90 ± 2,60	A B
180 °C	3,88 ± 0,01	A B	8,82 ± 0,88	A	15,5 ± 2,17	A B
200 °C	2,96 ± 0,01	A B	9,20 ± 0,31	A	13,0 ± 2,45	B
220 °C	2,69 ± 0,01	A B	8,64 ± 0,43	A	15,60 ± 0,70	A B
240 °C	2,12 ± 0,01	B	7,26 ± 0,73	B	15,30 ± 1,06	A B
260 °C	0,59 ± 0,01	C	6,96 ± 0,78	B	14,20 ± 2,04	A B

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).

² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Para o *Pinus taeda*, nos ensaios de alimentação forçada, os resultados de perda de massa obtidos mostraram redução nos tratamentos térmicos a partir de 200 °C, sendo que o melhor resultado foi obtido para o tratamento térmico à temperatura de 260 °C (0,59%), valor 6,54 vezes menor que a testemunha (3,86%). Sendo assim, o tratamento a 260 °C deveria apresentar a maior nota quanto ao desgaste, porém, a nota obtida foi de 6,96, sendo esta a menor entre todos os tratamentos térmicos. Estes resultados podem ser atribuídos, como já explicado anteriormente para o eucalipto, à redução na densidade da madeira tratada com calor, assim o cupim pode ter removido uma maior quantidade de madeira, pois o material removido apresenta menor peso, ou pela subjetividade dos dados de desgaste (nota), avaliados como o indicado pela ASTM D – 3345 (1994), por 5 observadores.

A maior perda de massa foi obtida no tratamento 160 °C (5,31%), valor 1,37 vezes maior do que o valor determinado na testemunha. E foi considerado o tratamento térmico que conferiu menor durabilidade quanto ao ataque de cupins à madeira de pinus, com um desgaste médio de nota 9,10 e mortalidade dos cupins em 14,9 dias.

De maneira geral, a perda de massa sofreu redução para o *Pinus taeda*, nas temperaturas a partir de 200 °C, e a análise estatística dos grupos mostrou que o grupo estatisticamente diferente foi à temperatura de 260 °C. Em relação ao desgaste, os únicos grupos estatisticamente diferentes foram à temperatura de 240 e 260 °C. E por fim, quanto à mortalidade, o único grupo estatisticamente diferente foi à

temperatura de 200 °C. Desta forma, é recomendado o tratamento térmico a 260 °C para inibição dos cupins subterrâneos *Nasutitermes sp.*.

Os resultados obtidos podem ser melhor compreendidos com o uso da Figura 4.59, Figura 4.60 e Figura 4.61, que mostram a perda de massa (%), o desgaste (nota) e a mortalidade (dias), em função do aumento de temperatura para a madeira tratada termicamente de *Pinus taeda*.

Figura 4.59 – Comparação da perda de massa do *Pinus taeda* em função da temperatura no ensaio de alimentação forçada

Figura 4.60 – Comparação do desgaste do *Pinus taeda* em função da temperatura no ensaio de alimentação forçada

Figura 4.61 – Comparação da mortalidade do *Pinus taeda* em função da temperatura no ensaio de alimentação forçada

4.6.2.2 Ensaio de preferência alimentar

Os resultados da perda de massa e do desgaste dos corpos de prova frente aos cupins subterrâneos *Nasutitermes sp.*, nas diferentes temperaturas da madeira tratada termicamente, nos ensaios de preferência alimentar, são apresentados na Tabela 4.57 e Tabela 4.58, para o *E. citriodora* e o *Pinus taeda*, respectivamente.

Para a realização da comparação da durabilidade das madeiras *E. citriodora* e *Pinus taeda* tratadas termicamente, frente ao ataque de cupins, fez-se uma avaliação estatística, seguindo-se um delineamento inteiramente casualizado. Para permitir a homogeneidade das variâncias dos grupos, com nível de significância α de 5%, os valores em porcentagem de perda de massa foram transformados em $\arcsen \sqrt{x/100}$ e os valores do desgaste foram transformados em $\sqrt{x + 0,5}$. Posteriormente, para testar toda e qualquer diferença entre duas médias, foi aplicado o teste de Tukey.

Tabela 4.57 – Resultados de perda de massa e do desgaste provocado por cupins para o *E. citriodora* no ensaio de preferência alimentar

Tratamento	Perda de massa (%) ¹	Tukey ²	Desgaste (nota) ¹	Tukey ²
Testemunha	2,04 ± 1,04	B C	9,76 ± 0,34	A
160°C	14,78 ± 14,18	A	4,48 ± 2,08	C
180°C	6,35 ± 9,08	A B	6,72 ± 2,48	B
200°C	2,87 ± 3,06	B C	9,30 ± 0,60	A
220°C	0,20 ± 0,16	C	9,74 ± 0,13	A
240°C	0,10 ± 0,07	C	9,02 ± 0,29	A

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).

² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Os resultados obtidos nos ensaios de preferência alimentar para o *E. citriodora* mostram um aumento na perda de massa em comparação à testemunha (2,04%), para as amostras tratadas termicamente às temperaturas de 160 e 180 °C (14,78 e 6,35). Em temperaturas superiores, a perda de massa foi praticamente equivalente à testemunha ou menor. Corroborando com os ensaios de alimentação forçada, a perda de massa foi maior para o tratamento térmico a 160 °C e, nesta faixa de temperatura, o desgaste foi maior em comparação com os demais tratamentos térmicos. O melhor resultado obtido quanto à perda de massa nos ensaios de preferência alimentar foi para o tratamento à temperatura de 240 °C (0,10%).

O tratamento térmico a 240°C apresenta um desgaste maior em comparação à testemunha, em que se esperava que, quanto menor a nota obtida no desgaste, maior seria a perda de massa. Tal situação pode ter sido motivada pela menor densidade da madeira tratada termicamente em temperaturas superiores, ou pela subjetividade dos dados de desgaste (nota), avaliados como o indicado pela ASTM D – 3345 (1994), por 5 observadores.

A análise estatística, com um nível de significância α de 5%, mostrou através do teste de Tukey que os grupos estatisticamente equivalentes, quanto à perda de massa, foram os grupos tratados a 160 e 180 °C (14,78 e 6,35%), o grupo da testemunha (2,04%) com os grupos tratados termicamente a 180 e 200 °C (6,35 e 2,87%) e, por fim, o grupo da testemunha (2,04%) com os grupos tratados termicamente a 200, 220 e 240 °C (2,87; 0,20 e 0,10%). Em relação ao desgaste, foram estatisticamente equivalentes à testemunha (9,76%) os tratamentos térmicos às temperaturas de 200, 220 e 240 °C (9,30; 9,74 e 9,02%).

A Figura 4.62 e a Figura 4.63 apresentam a perda de massa e o desgaste da madeira de *E. citriodora*, sob ataque de cupins subterrâneos *Nasutitermes sp.*, em função do aumento da temperatura para a madeira tratada com calor.

Figura 4.62 – Comparação da perda de massa do *E. citriodora* em função da temperatura no ensaio de preferência alimentar

Figura 4.63 – Comparação do desgaste do *E. citriodora* em função da temperatura no ensaio de preferência alimentar

Tabela 4.58 – Resultados de perda de massa e do desgaste provocado por cupins para o *Pinus taeda* no ensaio de preferência alimentar.

Tratamento	Perda de massa (%) ¹	Tukey ²	Desgaste (nota) ¹	Tukey ²
Testemunha	2,01 ± 2,95	B	9,28 ± 0,63	A B
160 °C	0,42 ± 0,53	B	9,00 ± 1,01	A B
180 °C	6,45 ± 6,42	A B	4,76 ± 2,41	C
200 °C	17,21 ± 25,85	A	5,52 ± 4,07	C
220 °C	3,16 ± 3,96	A B	6,26 ± 2,80	B C
240 °C	1,08 ± 0,88	B	10,0 ± 0,00	A
260 °C	0,55 ± 0,36	B	10,0 ± 0,00	A

¹ Valores médios ± desvio padrão (DP).

² Médias seguidas pela mesma letra não são significativamente diferentes. (Tukey $\alpha = 5\%$).

Para o *Pinus taeda*, os resultados obtidos nos ensaios de preferência alimentar quanto à perda de massa mostraram que, no tratamento térmico a 200 °C (17,21%), as amostras foram as mais atacadas, seguido pelo tratamento a 180 °C (6,45%). O melhor resultado obtido foi para a temperatura de 260 °C, com perda de massa de apenas 0,55%.

Os melhores resultados obtidos para o desgaste são equivalentes às menores perdas de massa, por exemplo, às temperaturas de 240 e 260 °C, com a nota do desgaste igual a 10. Assim, de maneira geral, os resultados do desgaste nos ensaios de preferência alimentar para o *Pinus taeda* mostraram-se coerentes com a perda de massa, pois quanto menor era a perda de massa, menor era o desgaste.

A análise estatística mostrou que os grupos estatisticamente diferentes da testemunha, quanto à perda de massa, foram obtidos às temperaturas de 180, 200 e 220 °C, com perda de massa superior ao grupo da testemunha. Para o desgaste, os grupos estatisticamente diferentes da testemunha foram para as temperaturas de tratamento térmico de 180 e 200 °C, com nota de desgaste bem inferior aos demais grupos.

Os resultados da perda de massa e do desgaste são apresentados na Figura 4.64 e Figura 4.65, para o *Pinus taeda*, em função do aumento de temperatura.

Figura 4.64 – Comparação da perda de massa do *Pinus taeda* em função da temperatura no ensaio de preferência alimentar

Figura 4.65 – Comparação do desgaste do *Pinus taeda* em função da temperatura no ensaio de preferência alimentar

De maneira geral, os resultados obtidos neste trabalho para o eucalipto mostraram que o grau de ataque, na maioria dos casos, esteve compreendido entre o superficial e o moderado. De acordo com a Revista da Madeira (2003), no Brasil pouco se conhece a respeito do comportamento das espécies do gênero *Eucalyptus*, em relação à durabilidade da madeira ao ataque de cupins. Poucos estudos foram desenvolvidos e os resultados revelaram que algumas espécies são mais susceptíveis a tais insetos, mas, no geral, todas apresentaram durabilidade natural variando de baixa à moderada. A melhor durabilidade da madeira está correlacionada à alta massa específica e, principalmente, ao teor de extrativos, permitindo concluir que, quanto mais elevados forem a massa específica e, principalmente, o teor de extrativos, mais reduzido será o desgaste provocado pelos cupins.

Pessoa; Filho e Brito (2006) descreveram que uma das razões que pode justificar a mortalidade dos cupins seria a presença de compostos orgânicos resultantes da degradação térmica, os quais poderiam ser nocivos aos cupins. É o caso dos compostos fenólicos, que podem permanecer como resíduo no produto sólido obtido, e a ação de substâncias químicas como terpenóides, terpenos, quinonas, polifenóis e outros extrativos, como repelentes e/ou substâncias tóxicas aos cupins ou aos seus simbioses. Diante disso, os componentes químicos gerados durante o tratamento térmico da madeira pode ter contribuído para a morte dos cupins nas amostras tratadas termicamente. A mortalidade poderia ser resultante da ação direta sobre os cupins ou do desequilíbrio causado sobre seus simbioses. A quantidade desses microorganismos presentes no intestino dos cupins pode se tornar

insuficiente para digerir a celulose, influenciando o hábito alimentar desses insetos, o que poderia causar-lhes a morte.

Um fator que pode ter contribuído para a elevada perda de massa na temperatura de 160 °C, para ambas as espécies em estudo, seria o amolecimento dos polímeros da madeira e a ausência de novos compostos orgânicos, tais como terpenóides, terpenos, quinonas, polifenóis, devido à baixa temperatura de tratamento térmico, o que facilitou a ação dos cupins.

4.6.2.3 Ensaios com fungos de podridão mole

A Figura 4.66 apresenta o desenvolvimento do fungo de podridão mole (*Paecilomyces variotti*) nas amostras. Foi observado que, após 15 dias do início do teste, os fungos cresciam vigorosos e o micélio cobria parcialmente (a) ou totalmente (b) os corpos de prova, e que, após 30 dias de ensaio, foi observado que todos os corpos de prova se encontravam totalmente atacados pelos fungos, ou seja, os corpos de prova estavam totalmente recobertos de fungos.

Figura 4.66 – Corpo de prova de *E. citriodora* (a) e *Pinus taeda* (b) sobre ataque do fungo de podridão mole (*Paecilomyces variotti*)

Os resultados obtidos quanto à perda de massa média de seis amostras para o *E. citriodora* e o *Pinus taeda*, sob ataque do fungo de podridão mole, são apresentados na Tabela 4.59 e Tabela 4.60. Devido à distribuição normal dos dados, foi realizada a análise de variância (ANOVA), para a perda de massa entre os diferentes tratamentos térmicos e, com a verificação pelo teste de Tukey para verificar toda e qualquer diferença entre duas médias de tratamentos quando $p < 0,05$.

Tabela 4.59 – Perda de massa da madeira de *E. citriodora* sob ataque do fungo de podridão mole

Tratamento	Perda de massa (%) ¹	Teste de Tukey ²
Testemunha	8,31 ± 0,91	A
160 °C	5,71 ± 0,35	B
180 °C	5,64 ± 0,63	B
200 °C	4,58 ± 0,17	C
220 °C	2,89 ± 0,11	D
240 °C	2,57 ± 0,17	D

Tabela 4.60 – Perda de massa da madeira de *Pinus taeda* sob ataque do fungo de podridão mole

	Perda de massa (%) ¹	Teste de Tukey ²
Testemunha	6,84 ± 0,24	A
160 °C	6,75 ± 0,57	A
180 °C	3,98 ± 0,29	C
200 °C	4,72 ± 0,33	B
220 °C	3,86 ± 0,37	C
240 °C	1,94 ± 0,38	D
260 °C	1,62 ± 0,50	D

Os resultados obtidos para a perda de massa do *E. citriodora* e do *Pinus taeda* indicaram diminuição ao longo do tratamento térmico, sendo este resultado significativo, pois indica a redução na biodeterioração da madeira ao longo do tratamento térmico. A perda de massa não ultrapassou 10% para nenhum dos tratamentos térmicos realizados. Sendo assim, a madeira foi classificada, de acordo com a ASTM D-2017/05 como “altamente resistente”. Como esperado, os melhores resultados foram obtidos para o tratamento a 240 °C, para o eucalipto, e a 260 °C, para o pínus.

A análise estatística, a um nível de significância α de 5%, indicou um $p < 0,05$. Desta forma, o teste de Tukey foi realizado e, para o *E. citriodora*, nenhum grupo foi estatisticamente equivalente à testemunha. Para o *Pinus taeda*, o único grupo estatisticamente equivalente à testemunha foi para o tratamento à temperatura de 160 °C. Entre as diferentes temperaturas de tratamento térmico, para o eucalipto, os grupos estatisticamente equivalentes foram às temperaturas de 160 e 180 °C (5,71 e

5,74%) e a 220 e 240 °C (2,89 e 2,57%). Para o pínus, os grupos equivalentes nas diferentes temperaturas foram a 200 e 220 °C (4,72 e 3,86%) e a 240 e 260 °C (1,94 e 1,62%).

Para vários autores, tais como Hakkou; Pétrissans e Gérardin (2006), Repellin e Guyonnet (2005) e Wahl et al. (2004), o tratamento térmico da madeira melhora sua durabilidade à degradação por fungos. Menezzi et al. (2008) descrevem que, durante o tratamento térmico, a holocelulose é degradada e isto reduz a quantidade de nutrientes para os fungos. Também, o tratamento com calor gera novas substâncias que atuam como biocidas; as modificações químicas do substrato da madeira fazem com que esta não seja identificada por fungos. A redução na parede celular dos grupos hidroxilas da madeira também afetam a habilidade das enzimas em metabolizar o substrato. Segundo Poncsák et al. (2006) e Wahl et al. (2004), o tratamento térmico da madeira aumenta sua vida útil frente ao ataque de fungos, em ambientes úmidos, devido às mudanças em sua capacidade de absorção de água. Contudo, os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o tratamento térmico proporciona efeitos significativos quando a madeira é exposta ao ataque dos fungos de podridão mole (*Paecilomyces variotti*). Somente para o pínus, à temperatura de 160 °C, os resultados não foram adequados.

Os resultados obtidos para a redução no ataque de biodeterioração e da degradação da hemicelulose em função da temperatura são apresentados na Figura 4.67, para o *E. citriodora* e *Pinus taeda*.

Figura 4.67 – Durabilidade da madeira de eucalipto e pínus atacada por fungos de podridão mole e degradação da holocelulose em função da temperatura

A partir da Figura 4.67 foi evidenciado que a quantidade de holocelulose tem influência sob o ataque de fungos à madeira tratada termicamente, como descrito por Menezzi e seus colaboradores.

4.6.3 Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho para o *E. citriodora* mostraram baixa degradação da madeira quanto à perda de massa e, com o aumento da temperatura, menor é o ataque dos cupins, principalmente nos ensaios de alimentação forçada, sendo tal fato acompanhado de maior desgaste dos corpos de prova. Este resultado pode ser devido à menor densidade da madeira, o que ocasiona a necessidade de uma maior volume de material para obtenção de perda de massas equivalentes, ou à subjetividade das notas dadas pelos 5 observadores, como descrito pelo ASTM D – 3345 (1994). Para o *Pinus taeda*, os resultados de perda de massa seguiram a tendência do eucalipto, com redução ao longo da temperatura, mas tais reduções foram percentualmente menores do que para o eucalipto. A análise estatística, pelo método de Tukey, mostrou que, nos ensaios de alimentação forçada, para o *E. citriodora*, os grupos que são estatisticamente diferentes da testemunha, e com redução na biodeterioração causada pelos cupins, foram à temperatura de 180, 200, 220 e 240 °C. Para o *Pinus taeda*, o único grupo estatisticamente diferente do grupo da testemunha foi a temperatura de 260 °C, no ensaio de alimentação forçada. Nos ensaios de preferência alimentar, o único grupo estatisticamente diferente da testemunha para o eucalipto foi à temperatura de 160 °C e, para o pínus, a 200 °C, sendo estes resultados acompanhados pelo aumento da perda de massa.

Em relação aos fungos, houve redução na biodeterioração da madeira com a elevação da temperatura no tratamento térmico. Os melhores resultados obtidos foram à temperatura de 240 °C, para o eucalipto, e de 260 °C, para pínus, como esperado. A análise estatística, pelo método de Tukey, mostrou que, entre os grupos analisados, não existe nenhum grupo estatisticamente equivalente à testemunha para o *E. citriodora* e, para o *Pinus taeda*, o único grupo estatisticamente equivalente foi à temperatura de 160 °C.

Contudo, em relação ao ataque de organismos xilófagos, o tratamento térmico da madeira é recomendado em relação ao cupim subterrâneo *Nasutitermes sp.* para o

E. citriodora e, em relação ao fungo de podridão mole (*Paecilomyces variotti*), para o *E. citriodora* e o *Pinus taeda*.

5 CONCLUSÕES GERAIS

Do estudo teórico e experimental realizado, podemos concluir que:

- para cada faixa de temperatura em que a madeira foi tratada termicamente e para cada espécie estudada, existe uma particularidade quanto ao tratamento térmico em relação ao início e final da rampa de aquecimento e ao patamar final necessário para homogeneização do gradiente de temperatura na madeira;

- o início da perda de água de impregnação para o *E. citriodora* e *Pinus taeda* foi aproximadamente nas temperaturas de 135 e 110 °C, respectivamente, sendo que, para o eucalipto, foi necessário uma maior quantidade de energia para eliminação de água;

- só é possível o tratamento térmico da madeira de *E. citriodora* até a temperatura de 240 °C, pois aproximadamente à temperatura de 255 °C se iniciou o flashover, com um pico máximo de temperatura em 340 °C, aproximadamente. Para o *Pinus taeda*, só foi possível a realização do tratamento térmico até a temperatura de 260 °C, pois aproximadamente à temperatura de 270 °C se iniciou o flashover, com um pico máximo de temperatura em 310 °C, aproximadamente.

- somente para o tratamento térmico a 160 °C foram encontradas peças de madeira da classe estrutural SS. Após esta temperatura, de maneira geral, as peças de madeira foram classificadas como S1, seguidas pela classificação S2 e S3, em que os principais defeitos observados foram encanoamento e fendas;

- a quantidade de fendas encontradas no *E. citriodora* foi muito maior em comparação ao *Pinus taeda*;

- o teor de extrativos aumentou para o *Pinus taeda* até a temperatura de 180 °C, seguido de redução para as demais temperaturas. Para o *E. citriodora* houve somente redução ao longo do tratamento térmico;

- o teor de lignina aumentou para o *E. citriodora* e *Pinus taeda* com o aumento da temperatura de tratamento térmico da madeira;

- o teor de hemicelulose reduziu e o teor de celulose aumentou para o *E. citriodora* e *Pinus taeda* com o aumento da temperatura;

- o teor de cinzas sofreu um leve aumento com a evolução do tratamento térmico para o *E. citriodora* e *Pinus taeda*;

- quanto maior a temperatura do tratamento térmico da madeira, maiores foram as alterações na perda de massa e na densidade aparente da madeira tratada termicamente, devido à degradação da hemicelulose;
- o tratamento térmico da madeira proporcionou redução na propriedade de inchamento para o *E. citriodora* e *Pinus taeda*, devido à degradação da hemicelulose, o que proporcionou um aumento na estabilidade dimensional da madeira;
- a madeira de *Pinus taeda* tratada termicamente apresentou menor higroscopicidade em comparação ao *E. citriodora*;
- para o *E. citriodora*, a permeabilidade da madeira foi aumentada em relação à testemunha, devido a fendas e fissuras ocasionadas pelo calor. A análise estatística entre os grupos tratados termicamente revelou que o aumento da temperatura não causa mudança estatisticamente significativa;
- para o *Pinus taeda*, a permeabilidade sofreu redução à temperatura de 160 °C. Nas demais temperaturas, a permeabilidade foi aumentando e, à temperatura de 240 °C, a permeabilidade foi maior do que a testemunha;
- as mudanças nos parâmetros colorimétricos do *E. citriodora* e do *Pinus taeda* ocorreram devido à degradação dos principais componentes químicos da madeira, principalmente a hemicelulose;
- a madeira de *E. citriodora* reduziu a luminosidade (L^*), o matiz vermelho (a^*), o matiz amarelo (b^*) e a cromaticidade (C), assim se tornando cada vez mais escura;
- no *Pinus taeda*, com a redução da luminosidade (L^*), aumento do matiz vermelho (a^*), da cromaticidade (C) e o leve aumento seguido pela estabilização do matiz amarelo (b^*), até a temperatura de 200 °C, a madeira de pínus adquiriu uma cor amarelo avermelhada;
- as propriedades mecânicas foram afetadas no tratamento térmico da madeira, em que a densidade, parte do lenho e a degradação dos componentes químicos, principalmente a hemicelulose, foram os principais responsáveis pelas mudanças;
- a resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0}) sofreu redução para o *E. citriodora* e *Pinus taeda*.
- o módulo de elasticidade à compressão paralela às fibras (E_{c0}) aumentou para o eucalipto até temperatura de 200 °C, com posterior redução, e o módulo de

elasticidade à compressão do pínus manteve-se praticamente estável nas temperaturas de 160, 200 e 220 °C, com posterior redução;

- com o aumento da rigidez do eucalipto, foi observado um comportamento elasto-frágil para a madeira;

- o MOR foi reduzido para o *E. citriodora*, enquanto o MOE aumentou nas temperaturas de 180 e 200 °C e se manteve praticamente estável nas demais temperaturas,

- para o *Pinus taeda*, o MOR sofreu redução e o MOE se manteve praticamente estável até a temperatura de 220 °C, seguido por diminuição nas temperaturas superiores;

- os resultados obtidos à tração paralela às fibras (f_{t0}) para o *E. citriodora* e *Pinus taeda* apresentaram redução na propriedade de resistência da madeira;

- a perda na resistência ao cisalhamento paralelo às fibras (f_{v0}), na madeira de *E. citriodora*, foi devido às fendas e fissuras existentes após o tratamento com calor, o que reduziu a área de cisalhamento;

- para o *Pinus taeda*, a perda na resistência ao cisalhamento paralelo às fibras (f_{v0}) foi menor, quando comparada ao eucalipto;

- à compressão paralela às fibras, para o *E. citriodora*, os melhores valores característicos ($f_{c0,k}$) foram à temperatura de 180 e 200 °C;

- para o *Pinus taeda*, os melhores valores característicos na compressão paralela às fibras ($f_{c0,k}$) foram à temperatura de 160, 200 e 220 °C;

- o módulo de elasticidade médio à compressão ($E_{c0,m}$), na madeira de eucalipto, foi elevado no máximo em 47%, à temperatura de 180 °C. Os demais resultados obtidos para a madeira tratada termicamente foram equivalentes aos da testemunha;

- para o pínus, o módulo de elasticidade foi igual ao da testemunha na temperatura de 200 °C. De modo geral, a rigidez do pínus manteve-se praticamente estável;

- o resultado do módulo de elasticidade médio (MOE_m), para o eucalipto, aumentou a rigidez da madeira em 12 % na temperatura de 180 e 200 °C. Para o pínus, o MOE_m manteve-se praticamente estável nas temperaturas de tratamento térmico a 160, 200 e 220 °C, com pequena redução nas demais temperaturas;

- à tração paralela às fibras, os melhores resultados quanto aos valores característicos ($f_{t0,k}$) foram às temperaturas de 180 e 160 °C, para o *E. citriodora*. No *Pinus taeda*, o melhor valor característico à tração foi à temperatura de 160 °C, seguido pela tratamento a 200 °C;

- para o *Pinus taeda* e *E. citriodora*, os melhores resultados quanto ao valor característico ao cisalhamento paralelo às fibras ($f_{v0,k}$) foram à temperatura de 160 °C;

- os resultados obtidos para o *E. citriodora*, sob ataque de cupins subterrâneos *Nasutitermes sp.*, mostraram menor degradação da madeira quanto à perda de massa nos ensaios de alimentação forçada e que, quanto maior a temperatura de tratamento térmico, menor foi o ataque dos cupins;

- para o *Pinus taeda*, os resultados de perda de massa nos ensaios de alimentação forçada seguiram a tendência do eucalipto, com redução ao longo da temperatura, mas tais reduções foram percentualmente menores do que para o eucalipto, e o único grupo estatisticamente diferente do grupo da testemunha foi à temperatura de 260 °C;

- nos ensaios de preferência alimentar, o único grupo estatisticamente diferente da testemunha para o eucalipto foi à temperatura de 160 °C e, para o pínus a 200 °C, em que tais resultados são acompanhados pelo aumento da perda de massa;

- em relação aos fungos de podridão mole (*Paecilomyces variotti*), houve redução na biodeterioração da madeira com a elevação da temperatura do tratamento térmico para o *E. citriodora* e *Pinus taeda*.

Contudo, em função da análise das propriedades químicas, físicas e mecânicas, propostas neste trabalho, para as espécies de *E. citriodora* e *Pinus taeda*, podemos concluir que as melhores temperaturas de tratamento térmico para a utilização da madeira de *E. citriodora* como elemento estrutural foi de 180 e 200 °C e, para o *Pinus taeda*, foi de 200 e 220 °C.

Para continuidade desta pesquisa, recomenda-se:

- o uso de taxa de aquecimento maior para o tratamento térmico da madeira de *Pinus taeda*,

- o uso de eucalipto com menor densidade para o tratamento térmico da madeira;

- que o tratamento térmico da madeira seja realizado no máximo em temperaturas de até 220 °C;
- que seja realizado o tratamento térmico da madeira sem o uso do gás nitrogênio, para que seja avaliado, estatisticamente, se são significativas as possíveis mudanças nas propriedades mecânicas pela oxidação da madeira.

REFERÊNCIAS

- AKGUL, M.; GUMUSKAYA, E.; KORKUT, S. Crystalline structure of heat-treated Scots pine [*Pinus sylvestris* L.] and Uludag fir [*Abies nordmanniana* (Stev.) subsp. *bornmuelleriana* (Mattf.)] wood. Wood Science and Technology, v.41, p.281–289, 2007.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 3345-1994. Standard method for laboratory evaluation of wood and other cellulosic materials for resistance to termite. Annual Book of ASTM Standard, Philadelphia 410: 439-441.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 1413-1994: Standard test method for wood preservatives by laboratory soil-block cultures. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 410: 119-121.
- _____. ASTM D – 2017-81: standard test method of accelerated laboratory test of natural decay resistance of woods. West Conshohocken, 2005.
- ANDRADE, M.C.N. et al. Análise química da madeira e casca de diferentes tipos de eucalipto antes e durante o cultivo de shiitake em toras. Revista Árvores, Viçosa – MG, v.34, p.165-175, 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7190: projeto de estruturas de madeira. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7190: método de ensaio para classificação e caracterização de peças estruturais de madeira. Rio de Janeiro: ABNT, 2011. (Texto aprovado, mas ainda não publicado).
- AWOYEMI, L.; JONES, I.P. Anatomical explanations for the changes in properties of western red cedar (*Thuja plicata*) wood during heat. Wood Science Technology, n.45, p.261–267, 2011.
- BENJAMIM, C.A. Comparação entre três critérios de amostragem para a avaliação da densidade básica da madeira de florestas implantadas de eucaliptos. 2002. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agrônômicas da UNESP, Botucatu, 2002.
- BOONSTRA, M.J.; TJEERDSMA, B. Chemical analysis of heat treated softwoods. Holzforschung, v.64, p. 204-211, 2006.
- BORGES, L.M.; QUIRINO, W.F. Higroscopicidade da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* tratado térmicamente. Revista Biomassa & Energia, v.1, n.2, p.173-182, 2004.
- BOTELHO, G.M.L.; SANTANA, M.A.E.; ALVES, M.V.S. Caracterização química, durabilidade natural e tratabilidade da madeira de seis espécies de eucaliptos plantadas no Distrito Federal. Revista Árvores, Viçosa – MG, v.24, n.1, p.115-121, 2000.

BRITO, J.O. Estudo das influências da temperatura, taxa de aquecimento e densidade da madeira de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus citriodora* sobre os resíduos sólidos da pirólise. Tese (Livro docência em Ciências Florestais), p.88, 1992.

_____. Estudo preliminar de retificação térmica da madeira de eucalipto. In: Congresso Florestal Brasileiro, 7, Anais... Curitiba: SBS/SBEF, p. 774, 1993.

BRITO, J.O. et al. Densidade básica e retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis*, submetida a diferentes temperaturas de termorretificação. *Cerne*, Lavras, v. 12, n. 2, p. 182-188, abr./jun. 2006.

_____. Chemical composition changes in eucalyptus and pinus woods submitted to heat treatment. *Bioresource Technology*. v.99, p.8545–8548, 2008.

CALIL, C.J.; ROCCO, F.A.; DIAS, A.A. Dimensionamento de elementos estruturais de madeira. São Carlos: Editora Manole, ed. 1, 152 p., 2003.

CAMPOS, H. Estatística experimental não-paramétrica 3ed. Piracicaba: Esalq, cap. 7, 1979.

CARREIRA, M. R. (2003). Critérios para classificação visual de peças estruturais de *Pinus Sp*. São Carlos. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, 2003.

CARVALHO, O.D. et al. Madeira para formas. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de construção Civil. PCC 339 - Materiais de Construção Civil, 2000.

CAVALCANTE, A. A. Ocorrência do colapso na secagem da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*. 1991. 76p. Dissertação – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ, Piracicaba, 1991.

CINIGLIO, G. Avaliação da secagem de madeira serrada de *E. grandis* e *E. urophylla*. 1998. 73p. Dissertação – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ, Piracicaba, 1998.

ESTEVES, B.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. *Holzforschung*, v.62, p. 344–351, 2008.

ESTEVES, B.; VIDEIRA, R.; PEREIRA, H. Chemistry and ecotoxicity of heat-treated pine wood extractives. *Wood Science and Technology*, v. 45, p.661-676, 2011.

ESTEVES, B. et al. Heat-induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. *Wood Science and Technology*, v.42, p.369–384, 2008.

FIGUEROA, M.J.M.; MORAES, P.D. Comportamento da Madeira a temperaturas elevadas. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 157-174, out./dez. 2009.

FINDLAY, W. P. K. The nature and durability of wood. In: FINDLAY, W. P. K. (Ed.) Preservation of timber in the tropics, Dordrecht. p.1-13, 1985.

Finnish ThermoWood Association. ThermoWood Handbook. Helsinki, Finland, 08/04/2003.

GEIB, S.M. et al. Lignin degradation in wood-feeding insects. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. v. 105, n. 35, p.12932-12937, 2008.

GOMES, J. I.; FERREIRA, G. C. Durabilidade natural de quatro madeiras amazônicas em contato com o solo. Comunicado técnico EMBRAPA, n.66, p.3; 2002.

GOODRICH, T. et al. High-temperature mechanical properties and thermal recovery of balsa Wood. Journal of Wood Science, v. 56, p. 437–443, 2010.

GOUVEIA, F.N. Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétrico de madeiras tropicais. 2008. 143p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008.

GUNDUZ, G.; AYDEMIR, D.; KARAKAS, G. The effects of thermal treatment on the mechanical properties of wild Pear (*Pyrus elaeagnifolia* Pall.) wood and changes in physical properties. Materials and Design, v. 30, p. 4391–4395, 2009.

HAKKOU, M.; PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P.; Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated *beech* wood. Polymer Degradation and Stability, V. 91, p. 393-397, 2006.

HAKKOU, M. et al. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. Polymer Degradation Stability, n.89, p.1–5, 2005.

HUNT, G.M.; GARRAT, G.A. Wood preservation. 3. ed. McGraw Hill, New York, p.433, 1967.

INARI, G.N. et al. Elemental composition of wood as a potential marker to evaluate heat treatment intensity. Polymer Degradation and Stability. v.94, p. 365-368, 2009.

JANKOWSKY, I.P. Fundamentos de preservação de madeiras. Piracicaba: ESALQ/USP. p 1-12, (Documentos Florestais, 11), 1990.

JESUS, M.A. et al. Durabilidade natural de 46 espécies de madeiras amazônicas em contato com o solo em ambiente florestal. Scientia Forestalis, v.54, p.81-91, 1998.

KARTAL, S.P.; HWANG, W.; IMAMURA, Y.; Water absorption of boron-treated and heat-modified wood. Journal Wood Science, v.53, p.454–457, 2007.

KLOCK, U. et al. Química da madeira. 3.ed., Curitiba, UFPR, 2005.

- KOCAEFE, D.; PONCSAK, S.; BOLUK, Y. Effect of thermal treatment on the mechanical composition and mechanical properties of Birch and Aspen. *BioResources Technology*, v.3, n.2, p.517-537, 2008.
- KORKUT, S.; HIZIROGLU, S. Effect of heat treatment on mechanical properties of hazelnut wood (*Corylus colurna* L.). *Materials and Design*, v.30 p.1853–1858, 2009.
- KOTILAINEN, R.A.; TOIVANEN, T.J.; ALÉN, R.J. Ftir monitoring of chemical changes in softwood during heating. *Journal of wood chemistry and technology*. v.20, n.3, p.307-320, 2000.
- LELLES, J. G.; REZENDE, J. L. P. Considerações gerais sobre tratamento preservativo da madeira de eucalipto. *Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, v. 12, n. 141, p. 83-90, 1986.
- LEPAGE, E. S. (Coord.) *Manual de Preservação de Madeiras. Volumes I e II*. São Paulo. Instituto de Pesquisas Tecnológicas/Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia do Estado de São Paulo. 1986. Publicação IPT 1637.
- LI, J.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. Carbohydrate reactions during high-temperature steam treatment of aspen wood. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 125, p.175-188, 2005.
- MAGALHÃES, W.L.E. Tratamento mecânico visando o aumento da permeabilidade em madeira de *Pinus elliottii* Engelm Var.elliotti. In: Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira, 9, Cuiabá, 2004. Anais, Cuiabá, 2004.
- MAJANO, A.M.; HUGHES M., CABO, J.L.F. The fracture toughness and properties of thermally modified *beech* and ash at different moisture contents. *Wood Science Technology*, nº46, p. 5–21, 2012.
- MARABEZI, K. Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e holocelulose em amostra de bagaço e palha de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- MARCELO, C.R. Determinação da relação siringila/guaiacila em ligninas de *Eucalyptos ssp.* por pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas. 2007. 63p. Dissertação (Magister Scientiae) – Universidade Federal de Viçosa – Viçosa, 2007.
- MBURU, F. et al. Evaluation of thermally modified *Grevillea robusta* heartwood as an alternative to shortage of wood resource in Kenya: Characterisation of physicochemical properties and improvement of bio-resistance. *Bioresource Technology*, nº 98, p. 3478-3486, 2007.
- MENEZZI, C.H.S. et al. Properties after weathering and decay resistance of a thermally modified wood structural board. *International Biodeterioration & Biodegradation*. v.62, p.448-454, 2008.

MILITZ, H.; TJEERDSMA, B. Heat treatment of wood by the PLATO-process. Centre Technique du Bois et de l'Ameublement Paris - France, Nordic Wood.

MILLER, R.B. Wood handbook: wood as an engineering material. Madison, Wisconsin, Forest Products Laboratory - FPL, 463p., 1999.

MITSUMI, K.; INAGAKI, T.; TSUCHIKAWA, S. Monitoring of hydroxyl groups in wood during heat treatment using NIR spectroscopy. *Biomacromolecules*. v.9, n.1, p. 286-288, 2008.

MODES, K. S. Efeito da retificação térmica nas propriedades físico- mecânicas e biológica das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*. 2010. 99p. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, 2010.

MORI, F.A. et al. Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento da aguardente de cana-de-açúcar. *Ci. Tecnol. Aliment. Campinas*, v. 23, n. 3, 2003.

MOURA, L. F.; BRITO, J.O. Efeito do termorretificação sobre as propriedades colorimétricas das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus caribea* var. *hondurensis*. *Scientia Forestalis*, v.39, n.89, p.069-076, mar. 2011.

_____. Efeito do termorretificação sobre as propriedades colorimétricas das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus caribea* var. *hondurensis*. *Scientia Forestalis*, v.39, n.89, p.069-076, mar. 2011.

NETER, J.; WASSERMAN, W. Applied Linear Statistical Models, Wiley, EUA, 1975.

NOVO, L.P. Determinação da relação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de solventes orgânicos com a deslignificação organossolve de bagaço de cana-de-açúcar. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-química) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

NUNES, C. S. Estabilidade dimensional e modificações químicas da madeira termorretificada de *Corymbia citriodora* (Hook) K.D. Hill & L.A.S. Johnson. Monografia (Curso de Engenharia Florestal) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

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

OLIVEIRA, R.M. Utilização de técnicas de caracterização de superfícies de madeiras tratadas termicamente. 2009. 118p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

PAES, J. B. Efeitos da purificação e do enriquecimento do creosoto vegetal em suas propriedades preservativas. 1997. 143p. Doutorado em Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Brasil, 1997.

PAES, J. B.; MORAIS, V. M.; LIMA, C. R. . Resistência natural de nove madeiras do semi-árido brasileiro a fungos xilófagos em condições de laboratório. *Revista Árvore*, Viçosa, v.28, n.2, p.275-282, 2004.

PERDURE. Processo Le Bois Perdure. Disponível em:
<<http://www.perdure.com/PerdurePortal/DesktopDefault.aspx?tabindex=0&tabid=24>>. Acessado em: 08 de julho de 2009.

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

PÉTRISSANS, M. et al. Wettability of heat-treated wood. *Holzforschung*, v. 57, n.3, p. 301-307, 2003.

PIERRE, F. et al. Influence of torrefaction on some chemical and energy properties of Maritime pine and Pedunculate oak. *BioResoureces*, n.6, v.2, p.1204-1218, 2011.

PINCELLI, A.L.P.S.M. Efeito da termorretificação no envernizamento, colagem e cor da madeira de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribea* var. *hondurensis*. 1999. 119p. Dissertação (Tecnologia da Madeira) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 1999.

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

PLATO INTERNATIONAL BV. The plato technology. A novel wood upgrading technology. Netherlands, 2002.

PONCSÁK, S. et al. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*). **Wood Science Technology**, v. 40, p.647–663, 2006.

_____. Evolution of extractive composition during thermal treatment of Jack Pine. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, n. 29, p. 251-264, 2009.

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

RETIWOOD. Processo Retiwood. Disponível em:
<<http://www.retiwood.com/en/processes.html>>. Acessado em: 08 de julho de 2009.

REVISTA DA MADEIRA – REMADE. Resistência do eucalipto ao ataque de cupins. Revista da madeira. ed. 75, 2003.

REZENDE, J.L.P.; NASCIMENTO, A.M.; OLIVEIRA, A.D. Análise econômica da preservação de madeiras. Imprensa Universitária, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 1993.

RODRIGUEZ, T.O. Efeitos da torrefação no condicionamento de biomassa para fins energéticos. 2009. 71p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal), Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2009.

ROUSSET, P. Choix et validation experimentale d'un modele de pyrolyse pour le bois traite par haute temperature: de la micro-particule au bois massif. Tese (Spécialité : Sciences forestières et du bois), École Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts, 203 p. 2004.

SANTOS, I.D. Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais), p.57, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

SHEBANI, A.N.; REENEN, A.J.; MEINCKEN J. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. *Thermochimica Acta*. v.471, p.43-50, 2008.

SHI, J.L., KOCAEFE, D., ZHANG, J. Mechanical behaviour of Québec wood species heat-treated using Thermo Wood process. *Holz Roh-Werkstoff*, v.65, p.255–259, 2007.

SILVA, M.R. Determinação da permeabilidade em madeiras brasileiras de florestas plantadas. 2007. 135p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Matérias) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SILVA, M.R. et al. Permeability measurements of Brazilian Eucalyptus. *Materials Research*, v.13, n.3, p.281-286, 2010.

SJOSTROM, S. Wood chemistry: fundamentals and applications. London: Academic Press, Inc., 1981.

STENUDD, S. Color response in silver birch during kiln-drying. *Forest Products Journal*, v. 54, n.6, p.31-36, 2004.

SUNDQVIST, B. Colour changes and acid formation in wood during heating. 2004. 154p. Thesis, Divisions of Wood Material Science, Lulea University of Technology, Sweden, 2004.

SUNDQVIST, B.; KARLSSON, O.; WESTERMARK, U. Determination of formic acid and acetic acid concentration formed during hydrothermal treatment of birch

wood and its relation to colour, strength and hardness. *Wood Sci Technol*, nº 40, p. 549-561, 2006.

TAPPI STANDARD METHODS. Acid-insoluble lignin in wood and pulp: T 222 om-98. Atlanta, TAPPI PRESS, 1999.

TAPPI STANDARD METHODS. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C: T 211 om-02, Atlanta: TAPPI, 2002.

TAPPI STANDARD METHODS. Preparation of wood for chemical analysis: T 264 cm-97. Atlanta, TAPPI PRESS, 1999.

THOMPSON, D.W.; KOZAK, R. A.; EVANS, P.D. Thermal modification of color in Red alder veneer. I. Effects of temperature, heating time, and wood type. *Wood and fiber Science*, n.37, v.4, p. 653-661, 2005.

TJEERDSMA, B.F.; MILITZ, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holzforschung*, v.63, p. 102-111, 2005.

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

VELOSO, D.P.; NASCIMENTO, E.A.; MORAIS, S.A. Isolamento e análise estrutural da lignina. *Química da madeira*. v. 16, n.5, p.435-448, 1993.

VITAL, R.B.; JESUS, R.M.; VALENTE, O.F. Efeito da constituição química e da densidade da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* na produção de carvão vegetal. *Revista Árvores*, n.10, v.2, p. 151-160, 1986.

WAHL, P. et al. Effect of heat-treatment on scattering of laser light from wood grains. *Holz Roh-Werkstoff*, v.62, n.5, p.343-345, 2004.

WINDEISEN, E.; WEGENER, G. Behaviour of lignin during thermal treatments of wood. *Industrial crops and products*, v.27, p.157-162, March 2008.

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

WINDEISEN, E. et al. Relations between chemical changes and mechanical properties of thermally treated wood. *Holzforschung*, v. 63, p. 773–778, 2008.

YILDIZ, S.; GEZER, E.D.; YILDIZ, E.C. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. *Building and Environment*, nº41, p. 1762–1766, 2006.

ZAR, J.H.; *Biostatistical Analysis*. Pearson, 5ª ed., 950 p. 1999.

ZIGLIO, A.C. Uso da capsaicina como preservante de madeiras ao ataque de fungo apodrecedor. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Matérias) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.