

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL**

**PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA MADEIRA DE
Eucalyptus SUBMETIDA A TRATAMENTOS DE
CONGELAMENTO E TERMORRETIFICAÇÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

André Luiz Missio

**Santa Maria, RS, Brasil
2014**

**PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA MADEIRA DE
Eucalyptus SUBMETIDA A TRATAMENTOS DE
CONGELAMENTO E TERMORRETIFICAÇÃO**

André Luiz Missio

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, área de concentração em Tecnologia de Produtos Florestais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Florestal

Orientador: Prof. Dr. Darci Alberto Gatto

Santa Maria, RS, Brasil
2014

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Missio, André Luiz

Propriedades tecnológicas da madeira de Eucalyptus submetida a tratamentos de congelamento e termorreificação / André Luiz Missio.-2014.

152 p.; 30cm

Orientador: Darci Alberto Gatto

Coorientador: Elio José Santini

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, RS, 2014

1. Tratamentos térmicos 2. Modificação da madeira 3. Espectroscopia no infravermelho (ATR-IR) 4. Higroscopicidade da madeira 5. Ângulo de contato I. Gatto, Darci Alberto II. Santini, Elio José III. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Rurais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal**

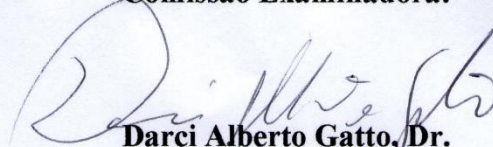
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA MADEIRA DE *Eucalyptus* SUBMETIDA A
TRATAMENTOS DE CONGELAMENTO E TERMORRETIFICAÇÃO**

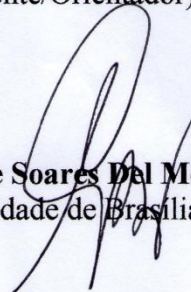
elaborada por
André Luiz Missio

Como requisito parcial para obtenção de grau de
Mestre em Engenharia Florestal

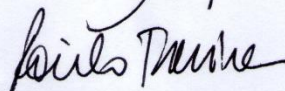
Comissão Examinadora:



Darci Alberto Gatto, Dr.
(Presidente/Orientador)



Cláudio Henrique Soares Del Menezzi, Dr.
(Universidade de Brasília)



Rômulo Trevisan, Dr.
(Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Educação Superior Norte)

Santa Maria, 25 de fevereiro de 2014

*Aos meus queridos e amados: pais, LUIZ E DALVA
e companheira, NAYARA...*

... dedico esse trabalho.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo amor, carinho e dedicação. Em especial a meus pais, Luiz e Dalva, que são os principais responsáveis pela minha formação como pessoa.

À minha companheira Nayara, pelo amor, carinho, compreensão e paciência em todos momentos dessa caminhada.

À Universidade Federal de Santa Maria, especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, pela oportunidade de desenvolver a presente pesquisa.

Ao Professor Dr. Darci Alberto Gatto pela orientação, conselhos, suporte e principalmente amizade construída durante os anos de pesquisa em conjunto.

Aos professores Dr. Elio José Santini, Dr. Clovis Roberto Haselein, Dr. Fábio Mariano Bayer e Dr. Augusto Maciel pelos ensinamentos no decorrer da pesquisa.

Aos professores Dr. Cláudio Henrique Soares Del Menezzi e Dr. Rômulo Trevisan por terem aceitado participar da minha banca e pelas valiosas sugestões apresentadas.

Aos amigos do grupo Ciência da madeira, em especial ao Bruno Mattos, Pedro Cademartori, Tainise Lourençon, Bruno Conte e Anderson Pertuzzatti pela grande amizade, troca de conhecimentos e incentivos.

Ao meu amigo Rogério de Carli, por ter me recebido em sua casa durante o período de desenvolvimento da pesquisa na Universidade Federal de Pelotas.

Aos demais professores, amigos e colegas, que de alguma forma participaram da minha formação.

Muito Obrigado!

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal
Universidade Federal de Santa Maria

PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA MADEIRA DE *Eucalyptus* SUBMETIDA A TRATAMENTOS DE CONGELAMENTO E TERMORRETIFICAÇÃO

AUTOR: ANDRÉ LUIZ MISSIO

ORIENTADOR: DR. DARCI ALBERTO GATTO

DATA E LOCAL DA DEFESA: SANTA MARIA, 25 DE FEVEREIRO DE 2014

O presente estudo teve como objetivos investigar as propriedades químicas, físicas, mecânicas e superficiais da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* submetida a diferentes tratamentos de congelamento e termorretificação. Para tanto, foram confeccionados, a partir de seis árvores de cada espécie, corpos de prova para cada ensaio mecânico. Os corpos de prova foram submetidos a seis tratamentos térmicos. O congelamento foi realizado em um freezer horizontal sob condições de temperatura e tempo de $-22 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 72 horas, enquanto que a termorretificação foi realizada em uma estufa laboratorial com circulação de ar forçada, à 180 e $200 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 3,5 horas. A amostragem para realização dos ensaios químicos, físicos e superficiais foram provenientes dos corpos de prova utilizados na caracterização mecânica da madeira. As modificações químicas foram avaliadas quantitativamente em ensaios via úmida e qualitativamente por espectroscopia no infravermelho (ATR-IR). As propriedades físicas avaliadas foram a perda de massa e massa específica, teor de umidade de equilíbrio, estabilidade dimensional e higroscopicidade da madeira. Para avaliação das propriedades mecânicas foram realizados ensaios de flexão estática, flexão dinâmica, compressão paralela e dureza Janka. Também foram avaliadas a colorimetria e molhabilidade da madeira, por meio das técnicas de colorimetria e ângulo de contato. Os principais resultados encontrados mostraram que o congelamento pouco afetou as propriedades químicas da madeira, sendo as principais alterações oriundas do processo de termorretificação, principalmente a 200°C . O congelamento causou acréscimos na massa e no teor de umidade de equilíbrio da madeira, enquanto que a termorretificação ocasionou a perda de massa e redução do teor de umidade de equilíbrio. Os dois tratamentos térmicos causaram melhoria na estabilidade dimensional, entretanto, quando combinados, não apresentaram os melhores resultados. Para a higroscopicidade destacam-se os resultados obtidos na termorretificação a 200°C , por outro lado, o congelamento aumentou a absorção de água. De maneira geral, o congelamento causou redução nas propriedades mecânicas da madeira. A termorretificação causou aumento na rigidez a flexão estática e resistência a compressão paralela e redução nas demais propriedades mecânicas. A coloração da madeira foi afetada principalmente pela termorretificação, em que ocorreu um escurecimento superficial, quantificado pelo decréscimo do parâmetro de claridade L^* . A molhabilidade da madeira diminuiu sensivelmente após a realização dos tratamentos de termorretificação. A influência do congelamento sobre a molhabilidade foi atribuída a características naturais da madeira das espécies estudadas, sem apresentar tendência definida. Dessa forma, verificou-se que os tratamentos realizados alteraram significativamente as propriedades tecnológicas da madeira.

Palavras-chave: tratamentos térmicos; modificação da madeira; espectroscopia no infravermelho (ATR-IR); higroscopicidade da madeira; ângulo de contato.

ABSTRACT

Master's Thesis
Forest Engineering Post Graduation Program
Federal University of Santa Maria

TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF *Eucalyptus* WOOD SUBJECTED TO FREEZING AND HEAT TREATMENTS

AUTOR: ANDRÉ LUIZ MISSIO
ORIENTADOR: DR. DARCI ALBERTO GATTO
DATE AND PLACE OF DEFENSE: SANTA MARIA, FEBRUARY 25th, 2014

This study aims to investigate chemical, physical, mechanical and surface properties of *Eucalyptus grandis* and *Eucalyptus cloeziana* wood subjected to different treatments of freezing and heat. To achieve this, six trees for each specie were used to prepare sample for each mechanical test. The samples were subjected to six thermal treatments. Freezing treatment was performed in a horizontal freezer at $-22 \pm 2^{\circ}\text{C}$ for 72 hours, while heat treatment was performed using an oven with force air circulation at 180 and $200 \pm 1^{\circ}\text{C}$ for 3.5 hours. Sampling to perform chemical, physical and surface tests were obtained from samples used in mechanical characterization of wood. Chemical changes were evaluated quantitatively through wet process and qualitatively through infrared spectroscopy (ATR-IR). Physical properties evaluated were: weight loss, specific gravity, equilibrium moisture content, dimensional stability and hygroscopicity of wood. Mechanical evaluation was performed through static bending, impact strength, compression parallel to fibers and Janka hardness. Color and wettability of wood were evaluated using colorimetry and contact angle techniques, respectively. The main findings showed that freezing slightly affected the chemical properties of wood, in which the main changes were found in heat treatments, mainly at 200°C . Freezing improve in weight and equilibrium moisture content of wood, while heat treatment caused weight loss and decrease of equilibrium moisture content of wood. Both heat treatments improved dimensional stability of wood, however when freezing and heat was performed in a combination, they did not showed the best results. Regarding the hygroscopicity of wood, results obtained in heat treatment at 200°C should be highlighted. On the other hand, freezing treatment increased absorption of water. In general, freezing reduced mechanical properties of wood. Heat treatments increased stiffness at static bending and strength at compression parallel to fibers of wood however was responsible for reduction in other mechanical properties. Color of wood was affected mainly for heat treatments, in which a darkening of surface was observed and quantified by decrease of parameter L^* . Wettability of wood slightly decreased after heat treatments. Influence of freezing on wettability of wood was related to the natural characteristic of wood from species studied because they did not showed a defined tendency. Therefore, it is believed that treatments performed in this study changed significantly the technological properties of wood.

Keywords: Thermal treatments; wood modification; infrared spectroscopy (ATR-IR); wood hygroscopicity; contact angle.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS	19
1.1 Introdução	19
1.1 Objetivos	20
1.1.1 Geral	20
1.1.2 Específicos	21
1.2 Estrutura da pesquisa	21
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DE LITERATURA	23
2.1 Madeira	23
2.2 Modificação da madeira	25
2.3 Tratamentos térmicos	26
2.3.1 Congelamento	26
2.3.2 Termorretificação	27
2.3.2.1 ThermoWood®	28
2.3.2.2 Plato® Wood	29
2.3.2.3 Le Bois Perdure®	30
2.3.2.4 Retification®	30
2.3.2.5 Oil Heat Modification (OHT)	31
2.3.2.6 VAP HolzSysteme®	32
2.4 Modificações nas propriedades químicas da madeira após tratamentos térmicos	32
2.4.1 Extrativos	34
2.4.2 Hemiceluloses	35
2.4.3 Celulose	37
2.4.4 Lignina	38
2.5 Modificações nas propriedades físicas e superficiais da madeira após tratamentos térmicos	38
2.6 Modificações nas propriedades mecânicas da madeira após tratamentos térmicos ..	41
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA GERAL EMPREGADA PARA REALIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS	43
3.1 Seleção da matéria prima	43
3.2 Confeção dos corpos de prova	44
3.3 Tratamentos térmicos	45
3.3.1 Congelamento	46
3.3.2 Termorretificação	48
CAPÍTULO 4 - PROPRIEDADES QUÍMICAS DA MADEIRA DE <i>EUCALYPTUS GRANDIS</i> E <i>EUCALYPTUS CLOEZIANA</i> SUBMETIDA A TRATAMENTOS TÉRMICOS	49
4.1 Introdução	49
4.2 Material e métodos	50
4.2.1 Seleção da matéria prima e tratamentos térmicos	50
4.2.2 Amostragem	51
4.2.3 Análise química via úmida	51
4.2.4 Espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR-IR)	51

4.2.5 Análise dos dados	53
4.3 Resultados e discussão	53
4.3.1 Análise química via úmida.....	53
4.3.2 Espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR-IR)	59
4.4 Conclusão.....	63

CAPÍTULO 5 - PROPRIEDADES FÍSICAS DA MADEIRA DE *EUCALYPTUS GRANDIS* E *EUCALYPTUS CLOEZIANA* SUBMETIDA A TRATAMENTOS TÉRMICOS.....

5.1 Introdução	65
5.2 Material e métodos.....	66
5.2.1 Seleção da matéria prima e tratamentos térmicos.....	66
5.2.2 Amostragem.....	66
5.2.3 Ensaio físicos.....	66
5.2.3.1 Perda de massa (WL) e massa específica básica (ρ_b)	66
5.2.3.2 Teor de umidade de equilíbrio (TU_{eq}).....	67
5.2.3.3 Estabilidade dimensional	68
5.2.3.3.1 Inchamentos e anisotropia.....	68
5.2.3.3.2 Eficiência anti inchamento (ASE)	68
5.2.3.4 Avaliação da higroscopicidade	69
5.2.3.4.1 Absorção (AA) e taxa de absorção (T_{AA}) em água.....	69
5.2.3.4.2 Eficiência a repelência de água (WRE)	69
5.2.4 Análise dos dados	70
5.3 Resultados e discussão	70
5.3.1 Perda de massa (WL) e massa específica básica (ρ_b).....	70
5.3.2 Teor de umidade de equilíbrio (TU_{eq}).....	73
5.3.3 Estabilidade dimensional	75
5.3.3.1 Inchamentos e anisotropia.....	75
5.3.3.2 Eficiência anti-inchamento (ASE)	80
5.3.4 Avaliação da higroscopicidade	82
5.3.4.1 Absorção (AA) e taxa de absorção (T_{AA}) em água.....	82
5.3.4.2 Eficiência a repelência de água (WRE)	86
5.4 Conclusão.....	87

CAPÍTULO 6 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DA MADEIRA DE *EUCALYPTUS GRANDIS* E *EUCALYPTUS CLOEZIANA* SUBMETIDA A TRATAMENTOS TÉRMICOS.....

6.1 Introdução	89
6.2 Material e métodos.....	90
6.2.1 Seleção da matéria prima e tratamentos térmicos.....	90
6.2.2 Amostragem.....	90
6.2.3 Ensaio mecânicos	91
6.2.3.1 Flexão estática.....	91
6.2.3.2 Flexão dinâmica.....	91
6.2.3.3 Compressão paralela	92
6.2.3.4 Dureza Janka.....	92
6.2.4 Análise dos dados	92
6.3 Resultados e discussão	93
6.3.1 Flexão estática.....	93

6.3.2 Flexão dinâmica	97
6.3.3 Compressão paralela.....	99
6.3.4 Dureza	102
6.4 Conclusão	107

CAPÍTULO 7 - PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DA MADEIRA DE <i>EUCALYPTUS GRANDIS</i> E <i>EUCALYPTUS CLOEZIANA</i> SUBMETIDA A TRATAMENTOS TÉRMICOS	109
7.1 Introdução	109
7.2 Material e métodos	110
7.2.1 Seleção da matéria prima e tratamentos térmicos	110
7.2.2 Amostragem	110
7.2.3 Ensaio de superfície	111
7.2.3.1 Colorimetria.....	111
7.2.3.2 Molhabilidade.....	111
7.2.4 Análise dos dados	112
7.3 Resultados e discussão.....	112
7.3.1 Avaliação colorimétrica	112
7.3.2 Molhabilidade.....	119
7.4 Conclusão	123
 CAPÍTULO 8 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	125
 REFERÊNCIAS.....	127
 APÊNDICES	141

CAPÍTULO 1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1.1 Introdução

Até o século XX, o mercado consumidor de produtos madeireiros dispunha de matéria prima de alta qualidade, oriunda de florestas nativas com elevada disponibilidade. A matéria prima, já com excelentes propriedades físicas, biológicas e mecânicas, necessitava de pouco gasto energético durante o processamento industrial. Com o passar dos anos, o desmatamento acelerado de florestas nativas diminuiu a disponibilidade natural de madeiras tropicais, enquanto que o consumo continuou aumentando.

Dessa forma, para suprir a demanda florestal, as agências governamentais e indústrias direcionaram a obtenção da matéria prima para plantios homogêneos, utilizando principalmente espécies de rápido crescimento. No Brasil, as espécies mais utilizadas são as dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*, que atingiram no ano de 2012 aproximadamente 6,66 milhões de hectares de área plantada, sendo desses, 76,6% de madeira de *Eucalyptus* (ABRAF, 2013).

Por outro lado, a madeira de plantios de rápido crescimento caracteriza-se por apresentar alta tensão de crescimento (TRUGILHO et al., 2004) e maior proporção de lenho juvenil (KRETSCHMANN, 2008), o que contribui para os defeitos de secagem (colapso, rachaduras, empenamentos e encanoamentos) e decréscimos nas propriedades tecnológicas do material (estabilidade dimensional, resistência biológica e resistência mecânica). Dessa forma, a adaptação e o desenvolvimento de novos métodos para diminuir os defeitos e melhorar as propriedades são um grande desafio para pesquisadores da área de tecnologia da madeira.

Entretanto, nos últimos anos a preocupação da sociedade em relação aos impactos ambientais aumentou, direcionando o desenvolvimento da pesquisa dentro dos parâmetros da eco eficiência. Dessa forma, a melhoria das propriedades da madeira por métodos químicos ou de impregnação sofreram algumas restrições legislativas, já que caracterizam-se pela utilização de produtos com elevada toxidez socioambiental. Por exemplo, o arseniato de cobre cromatado (CCA), um dos preservativos hidrossolúveis mais utilizados, vem sofrendo algumas restrição desde 2004 (LEBOW, 2010). Uma alternativa seriam os métodos de modificação térmica da madeira, como o congelamento e a termorretificação, característicos por apresentar boa eficiência e baixo impacto ambiental.

O congelamento da madeira consiste em um método menos conhecido, baseado no fenômeno de expansão e migração da água no interior da madeira e sua interferência na

estrutura anatômica do material. Estudos relataram que o método foi utilizado com sucesso na redução da contração e defeitos na secagem da madeira (ILIC, 1995; AWOYEMI, 2006), no aumento da difusão ou permeabilidade (GLOSSOP, 1994; ILIC, 1995), na redução do colapso (CHEN; COOPER, 1974; ILIC, 1995) e na redução de rachaduras (CHEN; COOPER, 1974; ILIC, 1999).

Já a termorreificação é um dos métodos de modificação da madeira mais utilizado mundialmente (HILL, 2006) e é caracterizado pela termodegradação dos constituintes químicos do material, principalmente as hemiceluloses, celulose e extrativos. Essa termodegradação tem por objetivo melhorar a estabilidade dimensional (CADEMARTORI et al., 2012; DUBEY et al., 2012), a resistência biológica (BOONSTRA et al., 2007b; CALONEGO et al., 2010), alterar a coloração (SRINIVAS; PANDEY, 2012; CADEMARTORI et al., 2013c), diminuir a molhabilidade (HAKKOU et al., 2005a; CADEMARTORI et al., 2013a) e causar o mínimo de dano na estrutura mecânica da madeira.

Entre os métodos de modificação térmica da madeira, alguns autores utilizaram em seus trabalhos a combinação de métodos, de maneira a buscar alternativas viáveis para incrementar ainda mais as propriedades da madeira. Tjeerdsma e Militz (2005); Boonstra et al. (2007a); Cademartori et al. (2013a) e Todaro et al. (2013) realizaram tratamentos térmicos com a combinação de autoclave e estufa em dois estágios, com hidrotermólise sob pressão e posteriormente com secagem a altas temperaturas. Já Awoyemi et al. (2010) utilizaram o congelamento da madeira como um pré-tratamento para posterior termorreificação do material.

Dessa forma, as propriedades melhoradas da madeira de rápido crescimento por meio da inserção de eco tratamentos de modificação poderiam oferecer maiores oportunidades de direcionamento do produto final, tornando espécies florestais até então pouco utilizadas mais atrativas e com maior valor de mercado.

1.1 Objetivos

1.1.1 Geral

Avaliar a variação das propriedades químicas, físicas, mecânicas e superficiais das madeiras de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden e *Eucalyptus cloeziana* F. Muell submetidas a diferentes tratamentos térmicos de congelamento e termorreificação.

1.1.2 Específicos

- Avaliar de forma quantitativa e qualitativa as alterações químicas da madeira em estudo;
- Quantificar as variações das propriedades físicas da madeira em estudo;
- Quantificar as alterações das propriedades mecânicas da madeira em estudo;
- Quantificar as alterações na superfície da madeira quanto a coloração e molhabilidade.

1.2 Estrutura da pesquisa

A dissertação foi elaborada na forma de capítulos temáticos, a fim de valorizar os resultados apresentados e facilitar o entendimento do leitor. Após a introdução geral e definição dos objetivos do trabalho (**Capítulo 1**), a dissertação foi estruturada da seguinte forma:

O **Capítulo 2** apresenta uma breve definição da madeira, seguido da importância dos métodos de modificação do material. O capítulo traz uma revisão de literatura sobre o congelamento e a termorretrificação, seguido das alterações desses métodos sobre as propriedades químicas, físicas, superficiais e mecânicas da madeira.

O **Capítulo 3** apresenta a metodologia geral da pesquisa. Foram abordados os critérios de seleção das espécies estudadas, confecção dos corpos de prova e tratamentos térmicos realizados. Essa subdivisão foi escolhida a fim de facilitar o entendimento de que tipos de corpos de prova foram tratados termicamente, mantendo assim uma melhor ordem cronológica da pesquisa. Detalhes específicos de cada propriedade estudada são mostrados nos capítulos subsequentes, esses sendo escritos na forma de artigos, com introdução, material e métodos, resultados e discussão e conclusão.

O **Capítulo 4** descreve as variações das propriedades químicas da madeira após a realização dos tratamentos térmicos. Foram utilizadas análises químicas quantitativas e qualitativas, com a utilização das normas TAPPI - *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* e ensaios de espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR-IR).

O **Capítulo 5** descreve as influências dos tratamentos térmicos sobre as propriedades físicas da madeira. Foram estudadas a perda de massa, massa específica, teor de umidade de equilíbrio, estabilidade dimensional e higroscopicidade da madeira.

O **Capítulo 6** apresenta a descrição detalhada das propriedades mecânicas da madeira após a realização dos tratamentos térmicos. Foram abordados os ensaios de flexão estática, flexão dinâmica, compressão paralela às fibras e dureza Janka.

O **Capítulo 7** investiga a influência dos tratamentos térmicos nas propriedades superficiais da madeira. Foram examinadas a coloração e a molhabilidade da madeira.

O **Capítulo 8** apresenta as considerações finais da pesquisa, com recomendações e sugestões de utilização do produto desenvolvido.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Madeira

Para Siau (1984) a madeira é um material heterogêneo, com variabilidade estrutural e química refletida em uma ampla gama de propriedades físicas, como a permeabilidade, condutividade térmica, variação quanto à capilaridade e difusão da água de impregnação.

Segundo Burger e Richter (1991) a madeira é um organismo constituído por fibras, parênquimas, vasos, células de raio, placas de perfuração e pontoações organizadas em diferentes planos. Por esse motivo o aspecto da madeira é alterado de acordo com a face em que é visualizada. Os planos convencionais são o transversal (perpendicular ao eixo da árvore), longitudinal radial (paralelo aos raios) e longitudinal tangencial (tangenciando os anéis de crescimento) (Figura 2.1).

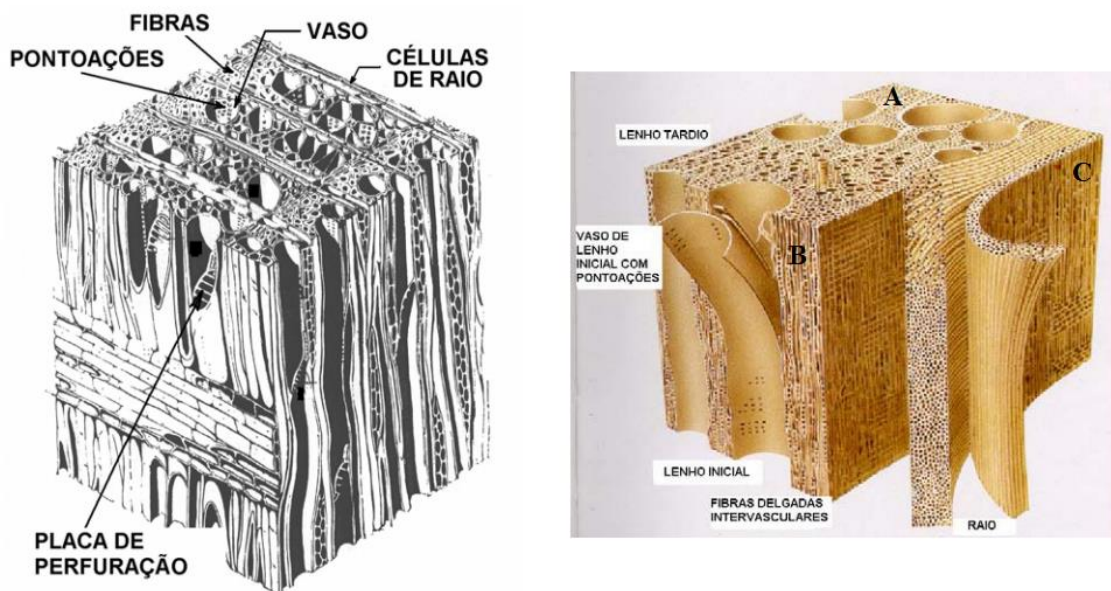


Figura 2.1 – Estrutura anatômica da madeira de uma angiosperma. A = plano transversal; B = plano longitudinal tangencial e C = plano longitudinal radial.

FONTE: Adaptado de Costa (2008).

Quimicamente a madeira é definida como um biopolímero tridimensional composto por uma rede interligada de celulose, hemicelulose, lignina e pequenas quantidades de compostos extraíveis e inorgânicos (Tabela 2.1). As paredes celulares da madeira são compostas principalmente de carboidratos (65-75%), lignina (18-35%) e de maneira elementar por 50%

de carbono, 6% de hidrogênio, 44% de oxigênio e materiais inorgânicos (LEPAGE, 1986; ROWELL et al., 2005).

Tabela 2.1 – Resumo dos constituintes químicos da madeira de angiospermas e gimnospermas, em porcentagem (%).

Espécies	Holocelulose	α celulose	Lignina Klason	Cinzas
Angiospermas	71,7 \pm 5,7	45,4 \pm 3,5	23,0 \pm 3,0	0,5 \pm 0,3
Gimnospermas	64,5 \pm 4,6	43,7 \pm 2,6	28,8 \pm 2,6	0,3 \pm 0,1

FONTE: Adaptado de Pettersen (1984).

Do ponto de vista econômico, a madeira tem sido um material fundamental ao longo dos anos, sendo utilizada como matéria prima em diversos segmentos, como em habitações, móveis, embalagens e fontes de energia (VIDAURRE et al., 2011).

Para Falk (2010) poucos materiais de construção possuem os benefícios ambientais da madeira. O mesmo autor enquadra a madeira dentro do conceito “*Green Building*”, isto é, como um material de construção de alta eficiência, que reduz impactos para saúde humana e ambiente por meio de uma melhor seleção de materiais, design, construção, operação, manutenção e remoção ao longo do ciclo de um edifício.

De maneira mais abrangente, a madeira no âmbito florestal, embora renovável, é um recurso finito e requer uma utilização racional embasada no princípio do rendimento sustentável (VIDAURRE et al., 2011). Aliando a sustentabilidade com o aumento da demanda por produtos florestais, Kretschmann (2008) ressaltou que a maior parte da oferta futura de madeira será proveniente de reflorestamentos de rápido crescimento.

No Brasil, as espécies mais utilizadas em plantios de rápido crescimento pertencem ao gênero *Eucalyptus*, que em 2012 totalizaram mais de cinco milhões de hectares em área plantada (ABRAF, 2013). Rosado et al. (2002) ressaltaram que as vantagens de espécies do gênero *Eucalyptus* estão relacionadas a rusticidade, adaptação as condições edafoclimáticas, elevado potencial silvicultural, o que permite melhorar a produção em qualidade e quantidade de madeira.

Por outro lado, a madeira de grande parte das espécies do gênero *Eucalyptus* apresenta limitações técnicas, o que dificulta a substituição das madeiras tropicais normalmente utilizadas na indústria madeireira. Essas limitações referem-se principalmente a defeitos como rachaduras

e empenamentos em tábuas e toras, oriundos das altas tensões de crescimento desenvolvidas pela árvore (TRUGILHO et al., 2004).

Dessa forma, para melhoria das propriedades tecnológicas da madeira renovou-se a necessidade de estudos em métodos de modificação da madeira, que no século passado não obtiveram sucesso devido a abundância de madeira de elevada qualidade e baixo custo (PEREIRA; ESTEVES, 2009).

2.2 Modificação da madeira

Preocupações ambientais relacionadas ao uso de certas classes de preservativos (especialmente o CCA) tem renovado o interesse na modificação da madeira (HILL, 2006). O desenvolvimento de pesquisas ressaltaram o interesse comercial, principalmente na Europa, em novas tecnologias de modificação da madeira (DUBEY, 2010). Além disso, a demanda por produtos de madeira de alta qualidade também aumentou a importância dessas tecnologias (EVANS, 2003; HOMAN; JORISSEN, 2004).

De acordo com Hill (2006), a modificação da madeira envolve a ação de agentes químicos, físicos ou biológicos sobre o material, com a finalidade de aprimorar as propriedades durante o ciclo de vida útil da madeira modificada. Ainda, o novo material formado não pode apresentar liberações de substâncias tóxicas superiores a peça não tratada, tanto em serviço quanto ao final de sua vida útil. Se o processo for destinado ao aumento de resistência biológica, a ação deve ser não biocida.

A modificação da madeira está inteiramente relacionada aos constituintes químicos do material. A acessibilidade das hidroxilas (grupos OH) da parede celular constitui um fator muito importante nas propriedades da madeira (HILL, 2006). Rowell et al. (2005) citam que a eficiência do tratamento de modificação da madeira está fortemente relacionada a modificação e/ou degradação dos grupos hidroxila, isto é, com capacidade de reatividade do processo.

Os grupos OH da parede celular são responsáveis pela adsorção de água (GÜNDOZ; AYDEMİR, 2009; SRINIVAS; PANDEY, 2012) e conseqüentemente relacionados a estabilidade dimensional e ao grau de ataque biológico da madeira. Da mesma forma, Pereira e Esteves (2009) afirmaram que grande parte dos métodos de modificação baseiam-se na redução da acessibilidade desses grupos hidroxila que se encontram sobretudo na celulose e nas hemiceluloses e que, ao bloquear esses grupos a madeira diminui a sua capacidade de adsorver água.

Os principais métodos de modificação da madeira são: modificação química, modificação térmica, modificação de superfície e modificação por impregnação (HILL, 2006; PEREIRA; ESTEVES, 2009). Esses métodos de modificação são ainda divididos em passivos ou ativos. A modificação passiva causa alterações nas propriedades do material, entretanto não altera a sua composição química. Já na modificação ativa ocorrem ambas as alterações, tanto nas propriedades quando na composição química (HILL, 2006). Dessa forma, a modificação térmica engloba os métodos ativos, já que causa modificações nos principais constituintes químicos da madeira, como na lignina, celulose, hemicelulose e extrativos (ESTEVES; PEREIRA, 2009; DUBEY et al., 2012; CADEMARTORI et al., 2013a; KAČÍKOVÁ et al., 2013).

2.3 Tratamentos térmicos

2.3.1 Congelamento

O congelamento da madeira é um tratamento térmico pouco conhecido, utilizado principalmente nos EUA, que consiste no congelamento de madeiras verdes a temperaturas que vão à até -90°C , antes de serem secas ao ar ou em estufa. Esse tratamento tem sido usado com sucesso para reduzir os defeitos durante o processo de secagem da madeira (ILIC, 1995).

Várias explicações já foram propostas sobre o comportamento da madeira durante o congelamento. Sugere-se que o principal mecanismo responsável é a relação água-madeira. Durante o processo de congelamento a água migra da parede celular para o lúmen, fazendo que aconteça uma contração a frio da parede celular. Essa água transforma-se em gelo (solidificação) e expande-se (água começa aumentar de volume entre 4°C e 0°C) no interior do lúmen, o que causa uma tensão de compressão na parede celular, que, juntamente com a perda de umidade faz com que as células fiquem mais rígidas (ILIC, 1995; AWOYEMI et al., 2010). A migração de extrativos para dentro da parede celular durante o congelamento pode contribuir para o seu reforço (AWOYEMI et al., 2010).

Desse modo, durante o congelamento de pranchas, tábuas e similares que estiverem totalmente encharcadas, ou seja, de modo que não existam espaços vazios nas células, podem ocorrer rompimentos internos na madeira. Por outro lado, sabe-se que madeiras verdes (recém-abatidas) possuem em média 10% do seu volume vazio (AWOYEMI et al., 2010), sendo um fator positivo para o congelamento. Erickson et al. (1966) obtiveram bons resultados com congelamento de madeira de *Sequoia sempervirens* contendo 250% de conteúdo de umidade, o

qual mesmo sendo um valor alto, ainda possuía espaço vazio para acomodação da água durante a fase de solidificação.

O processo de congelamento consiste principalmente em um pré-tratamento que pode ser utilizado em diferentes espécies, sendo a magnitude e os resultados positivos variáveis de acordo com as espécies escolhidas e com as propriedades das mesmas (AWOYEMI et al., 2010).

Resultados indicaram que o congelamento como um pré-tratamento da madeira tende a aumentar sua permeabilidade (GLOSSOP, 1994; HUR; KANG, 1997), o que resulta em aumento na taxa de secagem, particularmente no seu início (até o ponto de saturação das fibras) (GLOSSOP, 1994). Possui também menor energia de superfície, valores de pH (indicativo da maior acidez) e capacidade de tamponamento ácido. Com o aumento da acidez se aumenta a qualidade de aderência, mas se diminui as propriedades corrosivas (AWOYEMI et al., 2010).

2.3.2 Termorretificação

Dentre os vários processos de modificação da madeira, a termorretificação é o mais avançado comercialmente, sendo reconhecido pelo potencial de melhorar a estabilidade dimensional e aumentar significativamente a resistência biológica da matéria prima (HILL, 2006). De acordo com Boonstra (2008), o interesse em tratamentos térmicos é devido ao fato do declínio de madeiras de alta qualidade natural. O mesmo autor completa levando em consideração a demanda de materiais sustentáveis, utilizando espécies de reflorestamentos, sem a presença de produtos químicos tóxicos, em processos de melhoramento tecnológico. Para Dubey et al. (2012) a termorretificação pertence às inovações mais importantes da última década.

Pesquisas sobre modificação da madeira por ação de calor iniciaram-se na primeira metade do século passado, quando Kollmann (1936) utilizando altas temperaturas e densificação por pressão a quente, desenvolveu um processo chamado “Lignostone”. Baseado em resultados obtidos em pesquisas anteriores, Seborg et al. (1945) criaram um produto chamado “Staypak”, em que a madeira foi estabilizada termicamente em condições que a compressão gerada no material não retornou quando cessada a pressão e a temperatura diminuída. Stamm et al. (1946) alcançaram resultados animadores aumentando a estabilidade dimensional da madeira sem realizar a densificação, nomeando o processo de “Staybwood”. De acordo com Esteves e Pereira (2009), esses processos não foram um sucesso, basicamente pela alta disponibilidade de matéria prima de excelente qualidade na época.

A termorreificação da madeira caracteriza-se pela utilização de temperaturas entre 180 a 260°C, em que quando abaixo de 140°C resultam em insignificantes modificações nas propriedades do material e quando muito elevadas causam degradações inaceitáveis, principalmente em relação as propriedades mecânicas da madeira (HILL, 2006). Para Cademartori et al. (2013b), temperaturas de termorreificação acima de 200°C causam sérios danos a madeira, em que a faixa ideal de tratamentos estaria entre 180 a 200°C.

Além da temperatura utilizada durante o processo de termorreificação, outros parâmetros de processo devem ser levados em consideração. De acordo com Militz (2002) e Hill (2006) as variáveis influentes que podem causar significativas modificações no material são o tempo de tratamento, atmosfera de tratamento (oxigênio, nitrogênio, vácuo, óleos), sistemas abertos e fechados, espécies florestais, sistemas secos e úmidos, dimensões das amostras e uso de catalisadores.

Pesquisas realizadas no continente Europeu mostraram resultados positivos e atualmente os processos de tratamentos térmicos são utilizados de maneira comercial. Destacam-se os processos ThermoWood[®], Plato[®]Wood, Le Bois Perdure[®], Retification[®] e Oil Heat Modification (OHT). No Brasil o processo VAP HolzSysteme[®] caracteriza-se como o mais conhecido em tratamentos térmicos em madeiras.

2.3.2.1 ThermoWood[®]

Desenvolvido na Finlândia, com a primeira unidade industrial em Mänttä, o processo ThermoWood[®] foi produzido de acordo com a metodologia desenvolvida pela VTT *Technical Research Centre of Finland* (Centro de Pesquisas Técnicas da Finlândia). O processo é registrado (patenteado) pela *Finnish ThermoWood Association*, sendo iniciado na década de 1990 (HILL, 2006).

O processo ThermoWood[®] pode ser dividido em três etapas (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003), conforme Figura 2.2:

1. A primeira etapa consiste em aquecimento e secagem do material. A temperatura da madeira é elevada com calor e vapor até 100°C, sendo posteriormente elevada de maneira constante até 130°C em que a umidade diminui até próximo de 0%;
2. A segunda etapa consiste no tratamento térmico propriamente dito, em que as temperaturas são elevadas entre 185 a 215°C, sendo mantidas por 2 a 3 horas. A variação de temperatura e tempo depende do uso final da madeira;

3. A fase final incide no condicionamento e resfriamento da madeira até 80 a 90°C com sistema inserção de água. O teor de umidade então é elevado, ficando entre 4 a 7%.

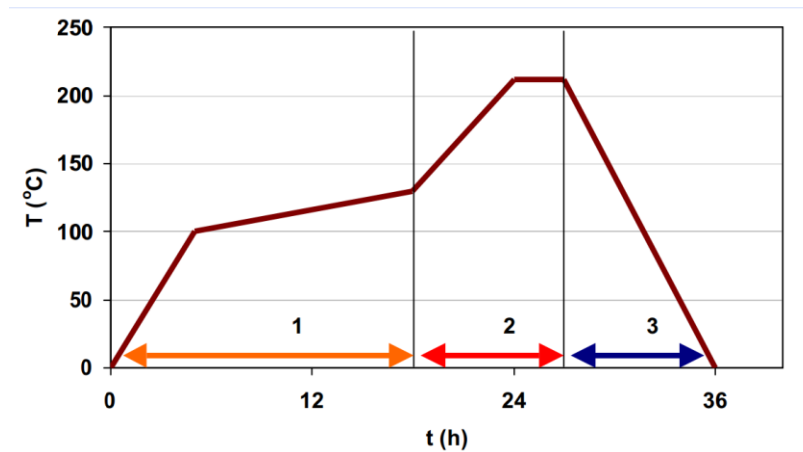


Figura 2.2 – Diagrama do processo TermoWood®. T = Temperatura (°C); t = tempo (h).

FONTE: Finnish ThermoWood Association (2003).

O processo TermoWood® possui duas classes de tratamento padrão, denominadas Termo-S e Termo-D. A letra S é definida como “stability”, em que a média da contração e inchamento tangencial fica em torno de 6-8%. O tratamento térmico é realizado com temperatura de 190°C e a madeira recomendada para componentes de construção, móveis internos e externos, bancos de saunas, componentes de portas e janelas. Para madeira de folhosas exclusivamente, o produto final pode ser usado em pavimentações e estruturas de saunas. Já para a segunda classe, a letra D é definida como “durability”, em que ocorre um aumento na durabilidade biológica. A média da contração e inchamento tangencial fica em torno de 5-6%. O tratamento térmico é realizado com temperatura de 212°C. Além de ser recomendada para as mesmas situações da Termo-S, a madeira pode ser utilizada em pisos, portas externas, construções ambientais, mobiliário de banheiro, saunas e jardins (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

2.3.2.2 Plato®Wood

O processo Plato® (*Proving Lasting Advanced Timber Option*) foi desenvolvido na Holanda pela companhia Plato International BV. O processo é dividido em duas fases efetivas

de tratamentos térmicos em condições moderadas (<200°C), mas atualmente outras cinco etapas distintas podem ser incluídas (PLATO, 2009), são elas:

1. Pré-secagem em forno industrial até teor de umidade entre 14-18%;
2. Fase de hidrotermólise em um reator de aço inoxidável, em que a madeira é aquecida a temperaturas de 150 a 180°C em meio aquoso e pressão superior ao meio (4 a 5 horas);
3. Fase de secagem em forno industrial em procedimentos comuns até 8 a 9% de umidade (3 a 5 dias);
4. Fase de cura, em que a madeira é aquecida em um forno de aço inoxidável a temperaturas de 150 a 180°C em condições secas (14 a 16 horas);
5. Fase final de condicionamento, em que a madeira recebe um vapor de água saturado para o aumento da umidade em torno de 4-6% (2 a 3 dias).

O processo pode durar de seis e nove dias, variando de acordo com a espécie, espessura das peças e forma da madeira.

2.3.2.3 Le Bois Perdure®

O processo Le Bois Perdure foi desenvolvido na França pela companhia BCI-MBS. Em 2000 foi adquirido pela Pluri-Capital (PCI) inc., que desenvolveu uma nova tecnologia à alta temperatura denominado Perdure® (PERDURE, 2013).

O processo consiste no aquecimento da madeira verde a mais de 200°C sem a utilização de produtos químicos. O resfriamento ocorre com a injeção de água no interior do forno, transformando-se em vapor e ocasionando um resfriamento gradual para evitar a deterioração da madeira. Durante o processo ocorrem 3 etapas, a eliminação da água livre, eliminação da água de impregnação e o tratamento térmico, modificando a estrutura química da madeira, o que melhora as propriedades físico-mecânicas e a resistência biológica do material (SILVA, 2012; PERDURE, 2013).

Atualmente o desenvolvimento e aprimoramento do processo Perdure® é realizado em parceria entre a empresa PCI e a Universidade de Quebec em Chicoutimi (UQAC) (PERDURE, 2013).

2.3.2.4 Retification®

Retification caracteriza-se por um processo patentado e desenvolvido pela *École Nationale Supérieure des Mines* de St. Etienne, em 1997 na França. O produto desenvolvido

recebeu o nome de Retiwood[®], possuindo o selo Retimade[®], assegurando que o material comercializado passou pelo processo Retification[®] (RETIWOOD, 2013).

No processo Retification[®] a madeira é utilizada com 12% de umidade, sendo tratada em uma fase, com temperaturas entre 200 a 240°C em um forno com nitrogênio, garantindo um máximo de 2% de oxigênio (ESTEVES; PEREIRA, 2009). O resfriamento é realizado por aspersão, voltando gradualmente a temperatura normal, mantendo a estabilidade e a durabilidade adquirida no tratamento térmico (SILVA, 2012).

2.3.2.5 Oil Heat Modification (OHT)

De acordo com Hill (2006), o tratamento com óleo quente é dividido em duas categorias. A primeira caracteriza-se por utilizar altas temperaturas capazes de modificar os componentes moleculares da madeira. Já a segunda categoria caracteriza-se por utilizar temperaturas apenas suficientes para curar o óleo na madeira, sem alterar os componentes moleculares.

O único processo industrial que utiliza altas temperaturas é o Menz OHT[®], desenvolvido pelo professor Dr. Andreas O. Rapp em cooperação com o Federal Research Centre for Forestry, em Hamburgo, Alemanha. O processo é realizado com a utilização de óleo não refinado, principalmente de sementes de girassol, linhaça e colza. A utilização do óleo vegetal como meio do processo permite maior controle da temperatura, pois possuem maior densidade e condutividade térmica do que o vapor de água (MENZ, 2013).

O processo Menz OHT[®] é dividido em três etapas, conforme Figura 2.3.

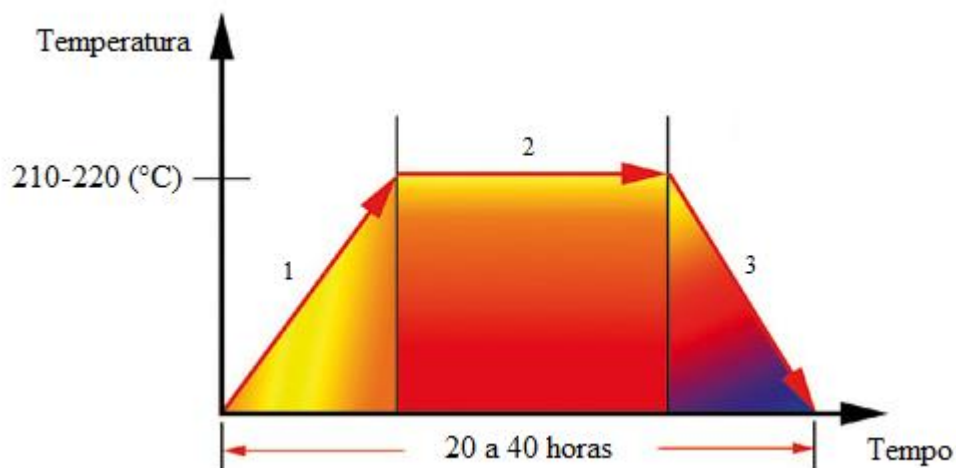


Figura 2.3 – Etapas do processo Menz OHT[®]. 1: Aquecimento; 2: Tratamento e 3: Condicionamento.

FONTE: Adaptado de Menz (2013).

2.3.2.6 VAP HolzSysteme®

O processo VAP HolzSysteme® foi iniciado em 2006 pela TWBrazil, e caracteriza-se pela aplicação de calor a elevadas temperaturas utilizando vapor saturado (3 a 10 bar), aliado a um sistema eficiente de eliminação de oxigênio, adotando a terminologia *Thermally Modified Timber* ou TMT ao produto (BATISTA, 2012).

O processo de modificação térmica VAP HolzSysteme® é realizado em cinco fases (BATISTA, 2012):

1. A carga de madeira é carregada no cilindro do equipamento e é aquecida juntamente com todo o sistema, com taxa de aquecimento variável;
2. A carga é mantida a temperatura constante de 110°C por 25 minutos;
3. Determina-se uma segunda taxa de aquecimento, com duração variável a condições do processo, até atingir uma segunda temperatura pré-estabelecida.
4. Consiste na etapa de modificação térmica, em que a temperatura é mantida constante por 45 minutos, sendo a temperatura máxima do processo;
5. A carga de madeira é resfriada dentro do equipamento, consistindo em um processo de condicionamento.

A temperatura máxima do processo pode variar entre 140 a 180°C, dependendo da utilização e características do produto final.

2.4 Modificações nas propriedades químicas da madeira após tratamentos térmicos

Poucas pesquisas sobre os efeitos do congelamento nas propriedades químicas da madeira foram realizadas até o momento. No século passado, alguns autores como Erickson (1968), Erickson e Peterson (1969), Erickson (1969), Cooper (1971) e Ilic (1995) relataram a influência do congelamento sobre o conteúdo de extrativos da madeira. A influência da temperatura, tempo e taxas de congelamento sobre as propriedades químicas da madeira não foram encontradas na literatura.

Por outro lado, alterações químicas após a termorretificação na madeira alcançam atualmente um alto número de referências. De acordo com o FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION (2003), a termorretificação causa alterações permanentes na estrutura química da madeira, em que cada componente é degradado em diferentes temperaturas (Figura 2.4). Esteves et al. (2008a) ressaltaram que quando exposta a um tratamento de termorretificação, a

composição química da madeira é alterada conforme a resistência térmica individual de cada composto.

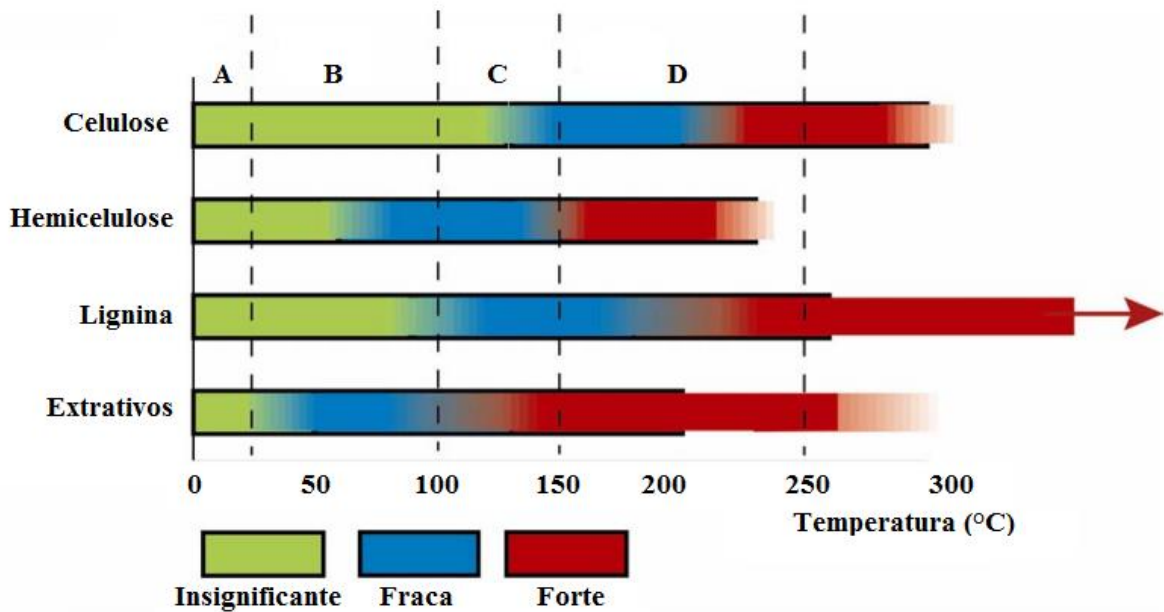


Figura 2.4 – Nível de modificação dos constituintes químicos da madeira termorreificada / seca sob condições úmidas. A = Secagem natural; B = Secagem convencional; C = Secagem a alta temperatura; D = Termorreificação.

FONTE: Adaptado de Sundqvist (2004).

Em temperaturas baixas, em torno de 20 a 150°C, ocorre a secagem da madeira pela eliminação da água livre e por fim pela eliminação da água de constituição química. Entre 180 e 250°C, temperaturas normalmente utilizadas em tratamentos de termorreificação, ocorrem as modificações químicas mais importantes e, acima de 250°C, iniciam-se os processos de carbonização, com formação de CO₂ e outros produtos de pirólise (ESTEVES; PEREIRA, 2009).

Entretanto, as alterações nos constituintes químicos não estão apenas condicionados as temperaturas empregadas. Ressalta-se que fatores adicionais influenciam no processo, como o tempo de tratamento, a velocidade de aquecimento, a atmosfera, a pressão e a espécie utilizada, sendo a interação desses fatores de grande relevância nas alterações químicas da madeira (BRITO, 1993; HILL, 2006).

Com base nos parâmetros de processo, Sarni et al. (1990) afirmaram que a termorreificação causa um rearranjo na complexa estrutura macromolecular dos diferentes constituintes da madeira. Essa transformação estrutural, constituída por várias reações químicas, transformam a madeira em um novo material.

2.4.1 Extrativos

De acordo com Poletto et al. (2012), os extrativos caracterizam-se como compostos de baixo peso molecular quando comparados à celulose. Apresentam também a capacidade de tornar a madeira mais inflamável a baixas temperaturas devido a sua volatilidade.

O efeito do congelamento sobre o teor de extrativos foi estudado a partir da década de 70. Cooper et al. (1970) concluíram que o congelamento da madeira de noqueira reduziu o teor de extrativos. Outras espécies como *Calocedrus* sp., *Juglans nigra*, *Notholithocarpus densiflorus* e *Sequoia sempervirens*, com alta proporção natural de extrativos, também apresentaram o mesmo comportamento de redução (COOPER et al., 1970; COOPER, 1971). Por outro lado, para espécies como *Nothofagus fusca* e *Arbutus menziesii*, o congelamento não alterou o teor de extrativos da madeira (ILIC, 1995).

O estudo de Hart (1984), com madeira de *Sequoia sempervirens*, sugeriu que durante o congelamento os extrativos entram na parede celular, proporcionando um reforço e tornando-a mais resistente ao colapso durante a secagem. Chen e Cooper (1974) afirmaram que a migração da umidade, no decorrer do congelamento, a partir das fibras reduziu a capacidade dos extrativos, juntamente com a lignina, água e altas temperaturas de secagem, de formar outros compostos químicos.

Na mesma linha de pensamento, Ilic (1995) afirmou que nem sempre espécies com alto teor de extrativos se mostraram favoráveis a redução do colapso, entretanto o fato deve estar relacionado com o tipo de extrativo presente no material e sua capacidade de ligar-se com outros componentes da parede celular em baixas temperaturas.

Ao analisar o efeito da termorreificação sobre o conteúdo de extrativos, verifica-se conforme Figura 2.4 que já em temperaturas entre 100 e 150°C, consideradas baixas para tratamentos de termorreificação, acontecem fortes modificações no conteúdo de extrativos. Autores como Grønli et al. (2002) e Shebani et al. (2008) afirmaram que a decomposição da madeira a baixas temperaturas está normalmente relacionada a degradação dos extrativos.

Durante a termorreificação da madeira, a grande maioria dos extrativos originais desaparecem ao final do processo, principalmente os compostos mais voláteis, como glicerol, ácido oleico, ácido linoleico e β -sitosterol. Entretanto, novos extrativos são formados a partir da modificação e/ou degradação dos polímeros estruturais (ESTEVES et al., 2008a).

Ao analisar emissões gasosas durante o processo de termorreificação, Graf et al. (2005) verificaram que 80% dos produtos eliminados foram ácido acético, derivados de furfural e

furfuril, mono-, sesqui- e diterpenos. Manninen et al. (2002) concluíram que a emissão de compostos orgânicos da madeira termorretificada é oito vezes superior à madeira não tratada.

Nuopponen et al. (2003), em estudo com espectroscopia no infravermelho (FTIR) em madeira de *Pinus sylvestris* termorretificada, relataram que os primeiros componentes químicos a desaparecerem mediante a ação de altas temperaturas são as gorduras e ceras, que acima de 160°C não foram mais detectados na madeira. Esse fato está relacionado com a decomposição e evaporação de ésteres presentes nos ácidos graxos. Os mesmos autores relataram que acima de 200°C as resinas ácidas também degradaram-se totalmente.

De acordo com Esteves et al. (2008a), os principais produtos extraíveis formados são compostos fenólicos, como o sinapaldeído, vanilina, ácido homovanílico, siringol e ácido cinâmico. Conforme aumento da temperatura de termorretificação esses compostos apresentam variação de rendimento.

Poncsak et al. (2009) estudaram a alteração no conteúdo de extrativos durante a termorretificação, e a definiram diferenciando os compostos não polares dos polares. Os não polares, especialmente resinas ácidas, evaporam e/ou degradam progressivamente durante o tratamento de termorretificação, sendo a maioria eliminados a temperaturas acima de 200°C. Por outro lado, os compostos polares aumentam com a elevação da temperatura de termorretificação, sendo formados pela degradação de outros produtos polares.

A formação de novos compostos a partir da degradação das hemiceluloses e lignina juntamente com a migração de extrativos para a superfície da madeira, durante a termorretificação, tendem a alterar a coloração da madeira (THEANDER et al., 1993; SUNDQVIST; MORÉN, 2002; BEKHTA; NIEMZ, 2003).

2.4.2 Hemiceluloses

Dentre os constituintes químicos estruturais, as hemiceluloses caracterizam-se por apresentar pouca estabilidade térmica, sendo degradadas em temperaturas consideradas baixas durante tratamentos de termorretificação (HILL, 2006; ESTEVES; PEREIRA, 2009). O processo de degradação das hemiceluloses é iniciado pela liberação do ácido acético (desacetilação), o qual catalisa a depolimerização dos polissacarídeos (TJEERDSMA et al., 1998; NUOPPONEN et al., 2004).

Para Fengel e Wegener (1989), durante a termorretificação, as hemiceluloses são depolimerizadas em oligo- e monossacarídeos, que são desidratados na forma de furfural (pentoses) e hidroximetilfurfural (hexoses). Os mesmos autores ressaltam que as madeiras de

folhosas são mais facilmente degradadas que as de coníferas. Esse fato é devido as diferenças no conteúdo e composição das hemiceluloses, que nas folhosas possuem maiores proporções de pentosanas, que são mais facilmente degradadas durante a termorreificação que as hexosanas.

As hemiceluloses apresentam natureza amorfa em sua estrutura. Dessa forma, a degradação desse constituinte aumenta o grau de cristalinidade e, conseqüentemente diminui a higroscopicidade da madeira (HILL, 2006). O decréscimo na afinidade da madeira com a água após a termorreificação (WEILAND; GUYONNET, 2003) causa uma melhoria na estabilidade dimensional, repelência a água e durabilidade biológica da madeira e, quanto maiores as temperaturas de termorreificação, maiores também os acréscimos nessas propriedades devido a degradação progressiva das hemiceluloses (DUBEY, 2010).

De acordo com Severo et al. (2012) e Cademartori et al. (2013a), as hemiceluloses são formadas principalmente por unidades de L-arabinose, D-xylose, D-galactose e D-manose, açúcares que são fortemente degradados durante tratamentos de termorreificação. Alén et al. (2002), em estudo com *Picea abies*, verificou que em temperaturas elevadas, em torno de 230°C, os conteúdos de xilose e manose da madeira diminuiriam consideravelmente, enquanto que os de arabinose e galactose desapareceram. Esteves et al. (2008a) concluíram que a degradação das hemiceluloses está relacionada com a diminuição desses açúcares.

Em termorreificação a 180°C, condições secas e em madeira de *Eucalyptus saligna*, Brito et al. (2008) verificaram os maiores decréscimos nos conteúdos de açúcares das hemiceluloses em relação aos níveis de galactose (62,28%), arabinose (53,19%), xilose (35,09%) e manose (33,76%).

O grau de degradação das hemiceluloses durante a termorreificação está diretamente relacionada com os parâmetros do processo. Estudando o efeito das altas temperaturas (condições secas) em madeira de *Eucalyptus cloeziana*, Cademartori et al. (2013a) encontraram que conforme o aumento da temperatura, maiores também foram os decréscimos no teor de holocelulose. Em temperaturas de 240°C os decréscimos foram de 14,31%, em que, segundo os autores, está relacionado com a baixa estabilidade térmica das hemiceluloses. Também em condições secas de tratamento, Kačíková et al. (2013) mostraram, em estudo com madeira de *Picea abies*, que as hemiceluloses sob temperatura de 221°C apresentaram perdas de 59,59%, chegando a perdas de 99,77% em temperatura de 271°C.

Ao estudar o efeito da termorreificação a óleo no teor de holocelulose na madeira de *Pinus radiata*, Dubey et al. (2012) encontraram perdas de 15,10% (180°C) e 31,58% (210°C). Os autores relacionaram as perdas no teor de holocelulose com a degradação das hemiceluloses.

2.4.3 Celulose

De maneira geral assume-se que a degradação da celulose ocorre em temperaturas superiores as das hemiceluloses. Entretanto, algumas evidências mostraram que a degradação térmica da celulose acontece a baixas temperaturas, mas em taxas inferiores do que nas hemiceluloses. A região amorfa da celulose degrada em temperaturas similares as hexoses (hemiceluloses), contudo a região cristalina apenas em torno dos 300°C (KIM et al., 2001; HILL, 2006).

A maior estabilidade térmica da celulose está relacionada com a baixa degradação das cadeias de β -D-glucose presentes na estrutura química desse carboidrato. Autores (ESTEVES et al., 2008a; SEVERO et al., 2012; CADEMARTORI et al., 2013a) relataram um aumento na proporção de glicose na madeira após a termorretificação, sendo isso principalmente referente à degradação de outros açúcares (xilose, manose, galactose e arabinose) pertencentes a estrutura das hemiceluloses.

Em faixas de temperatura consideradas ideais para tratamentos de termorretificação (150 – 220°C) verifica-se um aumento de celulose cristalina devido a degradação de sua região amorfa, o que resulta na diminuição da acessibilidade aos grupos hidroxila (BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006) e conseqüentemente na redução do teor de umidade da madeira (ESTEVES; PEREIRA, 2009).

Por outro lado, com a realização da termorretificação por longos períodos, ocorrem quebras nas cadeias de celulose, com a produção de oligossacarídeos solúveis em substâncias alcalinas, o que conseqüentemente causa uma diminuição do grau de polimerização (DP) e cristalinidade da celulose (HILL, 2006). De acordo com Fengel e Wegener (1989), durante a termorretificação, o DP da celulose na madeira decresce a partir de 120°C e quando a celulose é isolada em temperaturas inferiores a 100°C. Hill (2006) acrescenta que, durante o aquecimento com presença de oxigênio, ocorrem formações de grupos carbonil e carboxílicos devido a oxidação dos grupos OH da celulose.

Outros produtos foram identificados como resultantes da termodegradação da celulose, o principal deles a levoglucosana (SANDERMAN; AUGUSTIN, 1964), anidroglicosos, furado e derivados (FENGEL; WEGENER, 1989). Para Hill (2006), as levoglucosanas são formadas a partir da degradação da região cristalina da celulose, a partir dos 250°C.

Perdas no teor de celulose acima de 10%, em estudo com madeira de *Picea abies*, só foram encontrados em temperaturas acima de 240°C (condições secas) (KAČÍKOVÁ et al., 2013). Cademartori et al. (2013a), estudando a variação de açúcares durante a termorretificação de

Eucalyptus cloeziana, encontraram aumento proporcional do teor de glucose até 220°C, com posterior decréscimo a 240°C. Da mesma forma, Brito et al. (2008) não encontraram perdas no teor de glucose em termorretificações até 180°C na madeira de *Eucalyptus saligna*, resultados refletidos na estabilização do teor de celulose.

2.4.4 Lignina

Durante a termorretificação da madeira ocorre um aumento proporcional no conteúdo de lignina, sendo isso devido a maior degradação dos outros componentes estruturais (HILL, 2006; TUMEN et al., 2010). Definida como o constituinte químico mais estável, a lignina caracteriza-se por apresentar degradações em baixas temperaturas, entretanto a taxa desse fenômeno é pequena (SANDERMAN; AUGUSTIN, 1964; WINDEISEN et al., 2007; ESTEVES et al., 2008a).

De acordo com Esteves e Pereira (2009) as principais modificações na lignina durante a termorretificação estão relacionadas às mudanças estruturais, reações de condensação e formação de ligações cruzadas. Outros autores (TJEERDSMA et al., 1998; NUOPPONEN et al., 2004; TJEERDSMA; MILITZ, 2005), em estudos com espectroscopia no infravermelho próximo (FT-IR) e espectroscopia Raman por ressonância ultravioleta, mostraram que o aumento do teor de lignina está relacionado ao acréscimo de ligações cruzadas na rede de lignina, formadas a partir da clivagem de ligações de éter, originando grupos hidroxilo fenólicos livres e grupos α - e β -carbonilo.

Em estudos com análises termogravimétricas, Nassar e Mackay (1984) afirmaram que as reações endotérmicas na lignina estendem-se de 50 a 200°C, em que acontecem rearranjos moleculares associados ao amolecimento da lignina. Já reações exotérmicas acontecem acima de 200°C, com maior intensidade a 280°C ou mais.

Ao estudar o efeito da termorretificação a óleo no teor de lignina na madeira de *Pinus radiata*, Dubey et al. (2012) encontraram acréscimos para esse constituinte de 38,46 e 86,15%, respectivamente, em temperaturas de 180 e 210°C por três horas. Cademartori et al. (2013a) também encontraram acréscimos no teor de lignina, de 22,55% em 200°C e 30,67% em 220°C.

2.5 Modificações nas propriedades físicas e superficiais da madeira após tratamentos térmicos

Poucos trabalhos sobre o efeito do congelamento nas usuais propriedades físicas estudadas após tratamentos térmicos foram encontrados na literatura. Giovanella e Muniz

(2010) encontraram um pequeno aumento na massa da madeira durante o congelamento. Os autores sugeriram que o fato está relacionado com as ligações de hidrogênio dos resíduos de glicose da região amorfa da celulose. Mesmo sem conteúdo de umidade, a massa apresentou aumento devido a um arranjo eletrônico das ligações de hidrogênio e o posicionamento dos resíduos de glicose na região amorfa.

Demais estudos sobre o congelamento da madeira estão relacionados ao aumento da permeabilidade da madeira, da taxa de secagem e redução do tempo e defeitos de secagem (COOPER, 1970; COOPER et al., 1970; CHEN; COOPER, 1974; ILIC, 1995).

Já a exposição da madeira a altas temperaturas durante tratamentos de termorretificação causa alterações nas propriedades físicas do material, como na massa, massa específica, higroscopicidade, estabilidade dimensional e teor de umidade de equilíbrio. Essas alterações são afetadas principalmente pela severidade das condições e parâmetros dos tratamentos (HILL, 2006).

Em estudo com madeira de *Eucalyptus grandis*, Cademartori et al. (2012) observaram perdas de massa diretamente proporcionais à temperatura de termorretificação. Os autores supracitados encontraram 12,39% de perda de massa em temperatura de 180°C e 22,51% a 240°C, durante oito horas de tratamento. Em condições similares de estudo, Kačíková et al. (2013) encontraram perdas de massa de 2,24% (187°C) e 12,47% (237°C), durante 1,5 horas em madeira de *Picea abies*. Demais autores, em diferentes condições de tratamento constataram que quanto maior a temperatura de termorretificação, maiores as perdas de massa (ESTEVES et al., 2007; ALMEIDA et al., 2009; GUNDUZ et al., 2010; AYDEMIR et al., 2011; BAL; BEKTAS, 2012; CADEMARTORI et al., 2012; SRINIVAS; PANDEY, 2012; TODOROVIC et al., 2012; CADEMARTORI et al., 2013b; KAČÍKOVÁ et al., 2013). Esteves et al. (2007) explicaram a perda de massa da madeira após a termorretificação em razão da baixa estabilidade térmica das hemiceluloses, que são degradadas durante os tratamentos.

A variação da massa específica durante a termorretificação está condicionada às alterações na massa e volume da madeira. Se o tratamento realizado causar alterações nessas características de maneira semelhante, não acontecerá alteração da massa específica da madeira (HILL, 2006).

A higroscopicidade da madeira é reduzida após a termorretificação. Para Rowell e Banks (1985) a higroscopicidade está relacionada ao conteúdo e estrutura das hemiceluloses, região amorfa da celulose, superfície cristalina da celulose e em menor relevância com a lignina. A degradação das hemiceluloses reduz os sítios polares livres de adsorção (grupos hidroxilo), que são responsáveis pela adsorção da água (HILLIS; ROZSA, 1985; FEIST; SELL, 1987).

A estabilidade dimensional da madeira termorretificada aumenta após os tratamentos, principalmente devido as alterações químicas e ao decréscimo da higroscopicidade do material (ESTEVES; PEREIRA, 2009). Tjeerdsma et al. (1998) sugeriram que o aumento da estabilidade dimensional está relacionado ao aumento dos grupos fenólicos a partir da degradação de unidades guaiacil e siringil da lignina. Já Dirol e Guyonnet (1993) sugerem que a formação de polímeros menos higroscópicos a partir de açúcares das hemiceluloses podem causar o aumento na estabilidade dimensional.

Para Esteves e Pereira (2009), o principal efeito da termorretificação sobre as propriedades físicas refere-se o decréscimo no teor de umidade de equilíbrio da madeira. A melhoria no teor de umidade de equilíbrio depende da espécie, temperatura, tempo, e tipo de tratamento implementado. Para Jämsä e Viitaniemi (2001) e Gündüz et al. (2008), o decréscimo no teor de umidade de equilíbrio após a termorretificação está associado a diminuição na acessibilidade aos grupos OH, diminuindo a absorção de água pelas paredes da célula. Outros autores relatam o aumento da cristalinidade da celulose como fator significativo (BHUIYAN; HIRAI, 2005; BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006).

A colorimetria e a molhabilidade superficial também encaixam-se nas propriedades físicas da madeira (HILL, 2006), entretanto em algumas pesquisas podem ser ligadas a propriedades superficiais. Durante a termorretificação ocorre o escurecimento da madeira, principalmente associado com a degradação das hemiceluloses e variação/migração do conteúdo de extrativos anteriormente (TUONG; LI, 2010; DUBEY et al., 2012; PINCELLI et al., 2012; SRINIVAS; PANDEY, 2012; CADEMARTORI et al., 2013b; CADEMARTORI et al., 2013c). Para Tuong e Li (2010) o escurecimento da madeira agrega valor ao material, tornando-o semelhante à madeiras tropicais já valorizadas pelas características colorimétricas.

A diminuição da molhabilidade superficial após a termorretificação está associada com a redução do número de sítios primários de sorção (grupos OH), degradados das hemiceluloses (HILL, 2006). Já Hakkou et al. (2005a) citam que a diminuição na molhabilidade não está apenas ligada a degradação térmica do material, mas sim com a variação da energia superficial do material. Essa variação pode ser causada pela rugosidade e/ou evolução química da superfície. Os autores sugerem que as modificações químicas devem ser as principais responsáveis pelo aumento da hidrofobicidade do material, já que a rugosidade não foi alterada no experimento.

2.6 Modificações nas propriedades mecânicas da madeira após tratamentos térmicos

O congelamento causa alterações significativas nas propriedades mecânicas da madeira. Szmotku et al. (2013) verificaram que o congelamento causa decréscimos nas propriedades de flexão estática, tração, compressão paralela, cisalhamento e dureza Janka. Os autores verificaram que a pressão desenvolvida pela expansão do gelo durante o processo de congelamento pode causar a ruptura de algumas ligações entre as moléculas de água e da madeira, sendo possível a criação de microfissuras na estrutura da parede celular, reduzindo a resistência mecânica.

Em seu estudo, Szmotku et al. (2013) ressaltaram que os decréscimos nas propriedades mecânicas estão diretamente condicionados a taxa de congelamento utilizada nos tratamentos. Comparando taxas de congelamento de $-10^{\circ}\text{C}/\text{hora}$ e $-1^{\circ}\text{C}/\text{hora}$, os autores encontraram diferenças de até 30% nos resultados, em que os maiores decréscimos nas propriedades mecânicas foram encontrados na menor taxa de congelamento.

Estudando o efeito do congelamento, entre -20°C e -140°C , sobre as propriedades de flexão estática de *Ochroma lagopus*, *Cryptomeria japonica*, *Picea* sp., *Cercidiphyllum japonica*, *Larix leptolepis* e *Zelkova serrata*, Mishiro (1990) verificou que quanto menores os valores de massa específica e maiores os teores de umidade da madeira, maiores também foram os decréscimos nas propriedades analisadas, sendo o módulo de ruptura (MOR) mais sensível do que o módulo de elasticidade (MOE). Campean et al. (2008) em congelamento a -30°C também encontraram reduções do módulo de ruptura da madeira de *Picea abies*.

Por outro lado, durante tratamentos de termorretificação, os efeitos das altas temperaturas variam conforme as propriedades mecânicas analisadas. Boonstra et al. (2007a) encontraram aumento no MOE em flexão estática de *Picea abies* e atribuíram o resultado a degradação das hemiceluloses, o que gerou um aumento relativo na proporção de celulose cristalina e de ligações cruzadas da rede de lignina, proporcionando melhora na estrutura rígida das microfibrilas/fibrilas de celulose e nas características de resistência da lamela média, e, conseqüentemente, na rigidez da madeira. Pfriem et al. (2010) e Todorovic et al. (2012) também reportaram aumento no MOE após tratamentos de termorretificação.

Entretanto, Hill (2006) ressaltou que os acréscimos no MOE em flexão estática estão condicionados aos parâmetros de processo utilizados. Em tratamentos com temperaturas semelhantes às dos estudos indicados no parágrafo anterior (180 a 200°C), Bal e Bektaş (2013) e Kačíková et al. (2013) encontraram reduções no MOE em madeira de *Eucalyptus grandis* e *Picea abies*, respectivamente. Cademartori et al. (2012) e Srinivas e Pandey (2012) também

reportaram decréscimos no MOE após diferentes tratamentos de termorretificação em madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Hevea brasiliensis*.

O MOR em flexão estática caracteriza-se por ser drasticamente afetado pelas altas temperaturas durante a termorretificação. Kačíková et al. (2013) citaram que o decréscimo no MOR acontece de maneira exponencial conforme o aumento da temperatura final do processo. Esteves et al. (2007) concluíram que a resistência a flexão estática está associada a perda de massa da madeira durante a termorretificação, em que para perdas de massa de até 10% ocorrem reduções significativas no MOR, com posterior estabilização para perdas de massa acima de 14%. Já para Sweet e Winandy (1999) e Winandy e Lebow (2001), o principal motivo para a perda de resistência mecânica na madeira seria a degradação das hemiceluloses.

Korkut e Budakçi (2009), em estudo com *Sorbus aucuparia*, concluíram que a termorretificação da madeira causa severas alterações nas propriedades mecânicas do material. Nessa pesquisa, os valores de resistência das amostras diminuíram com o aumento do tempo e da temperatura de processo. A menor redução foi determinada no tratamento térmico a 120°C durante 2 horas. A maior queda foi para resistência máxima ao impacto, seguido pela resistência à tração paralela às fibras, resistência à clivagem, resistência à compressão paralela às fibras e resistência à tração normal às fibras, quando tratadas termicamente a 180°C por 10 horas.

Boonstra et al. (2007a) estudando a madeira de *Pinus sylvestris* sob condições de hidrotermólise a 165°C por 3 horas e posterior secagem a 180°C por 6 horas encontraram aumento na resistência máxima a compressão paralela. Os autores relacionaram o resultado as modificações químicas ocorridas durante a termorretificação, como o aumento da celulose cristalina e das ligações cruzadas na rede de polímeros da lignina, o que pode ocasionar em um reforço nas microfibrilas/fibrilas de celulose, evitando e/ou limitando o movimento perpendicular a grã durante o ensaio de compressão paralela. Já Gunduz et al. (2010) e Bal e Bektaş (2013) encontraram reduções significativas na resistência máxima ao impacto ao termorretificar (170 a 210°C, condições secas) a madeira de *Abies bornmulleriana* e *Eucalyptus grandis*.

Korkut et al. (2008), em estudo com *Pinus sylvestris*, verificaram que decréscimos na resistência à compressão paralela às fibras, dureza Janka, resistência à flexão, resistência ao impacto e resistência à tração perpendicular após a realização de tratamentos de termorretificação. Os autores verificaram que quanto maiores os tempos e temperaturas, maiores também foram os decréscimos nas propriedades mecânicas.

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA GERAL EMPREGADA PARA REALIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS

3.1 Seleção da matéria prima

De povoamentos homogêneos (29°43'0.39"S, 53°43'46.03"N, 120 metros de altitude, Santa Maria - RS) com 21 anos, foram retiradas árvores de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*. Segundo a classificação Köppen, o clima da região de Santa Maria é Cfa, isto é, subtropical úmido sem estação seca definida e com verões quentes. O solo do local onde foram retiradas as árvores é classificado como Argissolo vermelho distrófico típico.

O plantio possuía espaçamento 3 x 2 metros e as sementes foram provenientes da PC-BOTUCATU e APS-ITAMARANDIBA, respectivamente para *E. grandis* e *E. cloeziana*. Foram retiradas seis árvores de cada espécie, e suas características são mostradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Características das árvores selecionadas para realização da pesquisa.

Espécie - Árvore	DAP (cm)	DAP médio (cm)	Altura média (m)
<i>Eucalyptus grandis</i> - A	43,29		
<i>Eucalyptus grandis</i> - B	41,38		
<i>Eucalyptus grandis</i> - C	39,79	40,12 ± 2,32	42,0 ± 6,0
<i>Eucalyptus grandis</i> - D	38,99		
<i>Eucalyptus grandis</i> - E	36,45		
<i>Eucalyptus grandis</i> - F	40,81		
<i>Eucalyptus cloeziana</i> - A	43,55		
<i>Eucalyptus cloeziana</i> - B	45,33		
<i>Eucalyptus cloeziana</i> - C	36,13	39,90 ± 5,24	35,0 ± 4,0
<i>Eucalyptus cloeziana</i> - D	32,44		
<i>Eucalyptus cloeziana</i> - E	41,38		
<i>Eucalyptus cloeziana</i> - F	34,57		

DAP - diâmetro à altura do peito, à 1,3 metros. Média ± desvio padrão.

O material foi amostrado ao acaso, conforme norma da *American Society for Testing and Materials* - D5536-94 (ASTM, 2010), evitando-se indivíduos de bordadura, fuste tortuoso,

com presença de bifurcação e diâmetro à altura do peito (1,30 m - DAP) inferior a 25 cm. Com auxílio de motosserra, foi retirada a primeira tora de cada árvore, com aproximadamente 3 m de comprimento.

3.2 Confeção dos corpos de prova

O desdobro das toras de ambas as espécies foi realizado com auxílio de uma serra de fita horizontal simples, com cortes tangenciais e radiais (casca-à-casca) retirando-se tábuas de uma polegada e o pranchão central, incluindo a medula, com 8 cm de espessura. O material foi então transportado para o Laboratório de Produtos Florestais 2 – LPF 2, em que, com auxílio de uma serra de fita, aplainadora, serra circular e destopadeira confeccionaram-se, do pranchão central, os corpos de prova para cada ensaio (Figura 3.1).

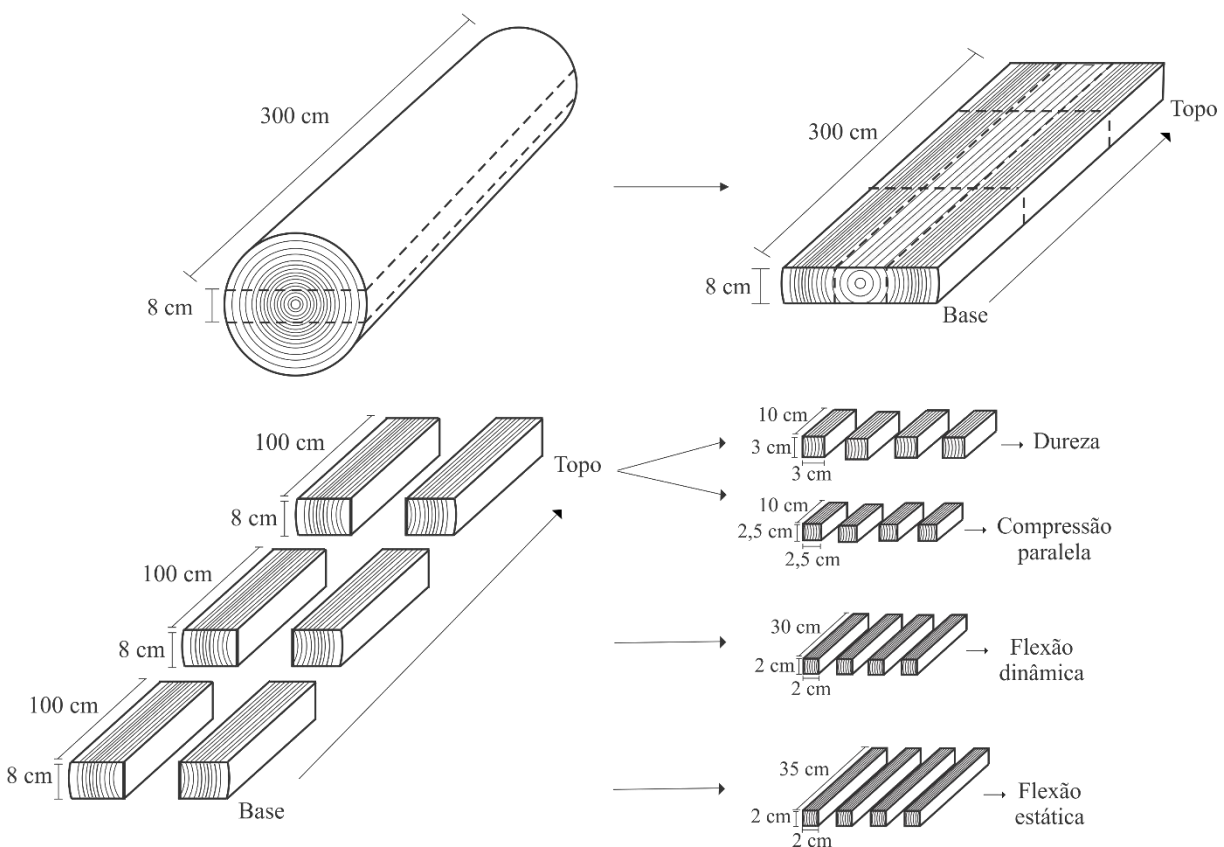


Figura 3.1 – Croqui de obtenção dos corpos de prova de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* utilizados para realização dos tratamentos térmicos.

Após a derrubada das árvores, as toras ficaram a campo por quatro dias e, todo o processo, até a confecção dos corpos de prova, foi realizado em 13 dias a fim de minimizar a perda de umidade para posterior utilização da madeira verde nos tratamentos térmicos.

Após a confecção do material, para não haver perda de umidade, os corpos de prova foram submersos em água por cinco dias. Essa etapa foi realizada para corroborar com a literatura, em que, o congelamento alcançou melhores resultados com a utilização de madeira verde (ERICKSON et al., 1966; ILIC, 1995).

Cada corpo de prova foi identificado em relação à espécie (GR para *E. grandis*, CL para *E. cloeziana*), árvore (A, B, C, D, E, F) e numeração sequencial (1, 2, ..., n). A distribuição amostral em cada tratamento foi realizada aleatoriamente por implementação computacional na linguagem R (R CORE TEAM, 2012), evitando possíveis tendências.

3.3 Tratamentos térmicos

Cada espécie foi submetida a cinco diferentes tratamentos térmicos de congelamento e termorretificação além do tratamento controle (Tabela 3.2). O congelamento foi realizado em um freezer horizontal marca Consul® com volume interno de 305 litros. Já o processo de termorretificação foi realizada em uma estufa laboratorial Marconi® modelo MA035 com circulação forçada de ar. A estufa possui controle digital de temperatura, aquecimento através de resistências elétricas por irradiação e dimensões internas de 60 x 80 x 100 cm³ (profundidade, largura e altura respectivamente).

Tabela 3.2 – Parâmetros dos diferentes tratamentos térmicos realizados nas madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Tratamento	Temperatura (°C)		Tempo (h)	Sigla
	Congelamento	Termorretificação		
1	-	-	-	M
2	-22 ^{±2}	-	72	MC
3	-22 ^{±2}	180 ^{±1}	72 / 3,5	MCT180
4	-	180 ^{±1}	3,5	MT180
5	-22 ^{±2}	200 ^{±1}	7,2 / 3,5	MCT200
6	-	200 ^{±1}	3,5	MT200

Em que: M: madeira; C: congelada; T: termorretificada.

Para cada tratamento foram utilizados 180 corpos de prova, sendo 60 de flexão estática, 48 de flexão dinâmica, 36 de compressão paralela e 36 de dureza Janka, totalizando 1080 corpos de prova de *E. grandis* e *E. cloeziana*.

Os corpos de prova dos Tratamentos 1, 4 e 6, que não foram submetidos ao congelamento, foram levados para secagem em estufa com circulação forçada de ar a 40°C até atingirem 15% de umidade. Foi utilizada a metodologia descrita por Severo (2000) para o controle do teor de umidade da carga. Posteriormente, o material foi levado para uma câmara climatizada sob condições de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e $65 \pm 5\%$ de umidade relativa do ar - UR.

3.3.1 Congelamento

Para o tratamento de congelamento, os corpos de prova foram distribuídos horizontalmente dentro do freezer, sem separação por espécie. O processo foi realizado em duas bateladas: 1) congelamento dos corpos de prova de flexão estática e flexão dinâmica; 2) congelamento dos corpos de prova de compressão paralela e dureza Janka.

As condições estabelecidas para o processo de congelamento foram: atmosfera com presença natural de oxigênio, sem circulação forçada de ar e temperatura final de $-22 \pm 2^\circ\text{C}$. A taxa de congelamento foi de $-0,04^\circ\text{C}/\text{min}$, iniciada na temperatura ambiente até a final desejada. Depois de atingida a temperatura final, foram contabilizadas 72 horas de tratamento. Ao final do tratamento, o freezer foi desligado e a tampa aberta para um processo natural de descongelamento, com taxa de $0,6^\circ\text{C}/\text{min}$ até 0°C . Os parâmetros temperatura e umidade relativa do ar foram acompanhados durante o congelamento com auxílio de um relógio termo-higrômetro, marca Minipa® modelo MT-241, e são mostrados na Figura 3.2.

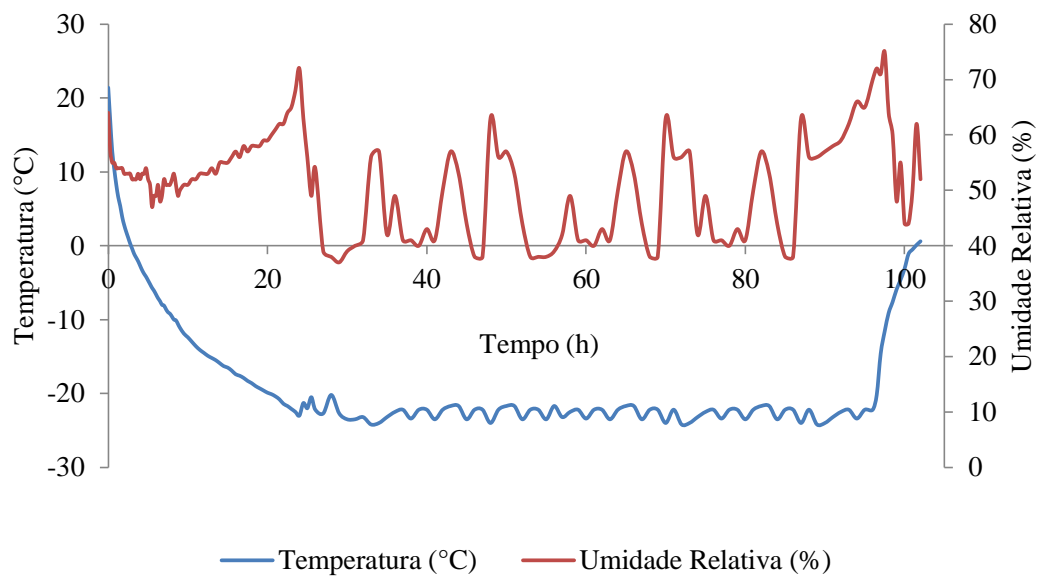


Figura 3.2 – Parâmetros acompanhados durante o processo de congelamento da madeira.

Os corpos de prova congelados estavam na condição verde na fase inicial do tratamento. Dessa maneira, foram retirados aleatoriamente do freezer 10 corpos de prova de cada espécie para determinação exata do teor de umidade inicial (TU_i). Com o auxílio de uma balança analítica, foram mensuradas a massa verde (m_i) e a massa seca (m_s), essa última após secagem em estufa laboratorial a $103 \pm 1^\circ\text{C}$, para fins de cálculo do TU_i em relação a base seca conforme a Equação 3.1.

$$TU_i = \frac{m_i - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.1.}$$

Em que: TU_i = teor de umidade inicial dos corpos de prova no congelamento (%); m_i = massa verde dos corpos de prova (g); m_s = massa seca em estufa a $103 \pm 1^\circ\text{C}$ (g).

Após o processo de congelamento, o material foi disposto em uma estufa com circulação forçada de ar para secagem a 40°C até 15% de umidade. Foi utilizada a metodologia descrita por Severo (2000) para o controle do teor de umidade da carga. Após a secagem, o material foi levado ao Laboratório de Produtos Florestais – LPF e disposto em uma câmara climatizada sob condições de estabilização de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e $65 \pm 5\%$ de UR.

3.3.2 Termorretificação

Para os tratamentos de termorretificação, os corpos de prova foram dispostos aleatoriamente, sem separação entre espécie, dentro da estufa. As condições do processo foram: atmosfera com presença natural de oxigênio, circulação forçada de ar e temperatura final de $180 \pm 1^\circ\text{C}$ e $200 \pm 1^\circ\text{C}$ durante 3,5 horas após atingida a temperatura desejada (Figura 3.3). Foi utilizada uma taxa de aquecimento de $0,90^\circ\text{C}/\text{min}$ e corpos de prova na condição de equilíbrio higroscópico na fase inicial do tratamento. De acordo com Cademartori (2012), tal condição inicial de tratamento é adotada com o objetivo de simular a condição natural de uso da madeira tanto em ambientes internos como externos, ou seja, em equilíbrio higroscópico com o meio.

Depois de realizados os tratamentos de termorretificação, o processo de condicionamento foi iniciado com a redução da temperatura até 100°C , evitando assim o choque de temperatura com o ambiente externo no momento da retirada do material da estufa.

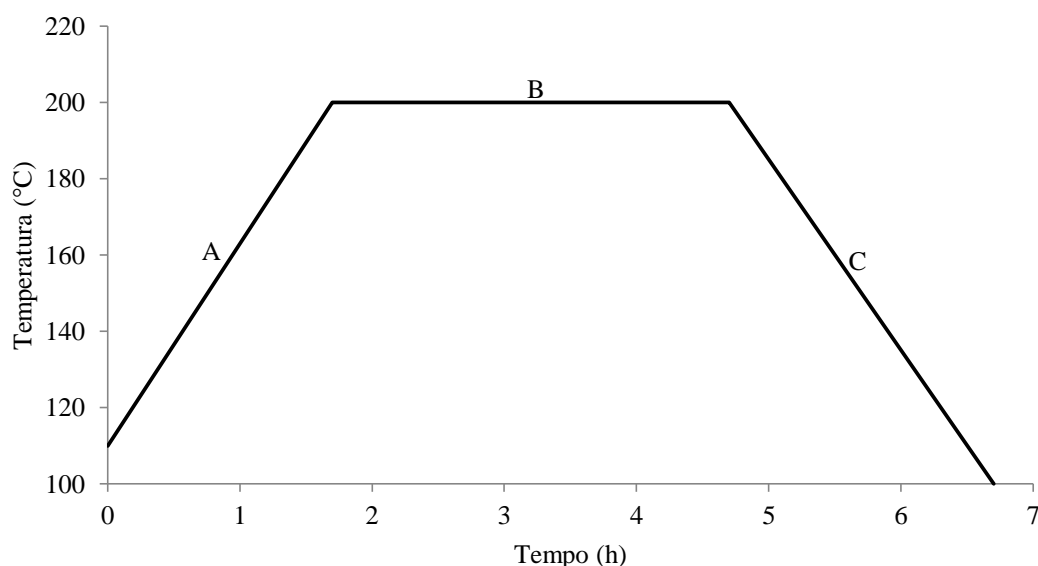


Figura 3.3 – Etapas do tratamento de termorretificação. A – aquecimento com taxa de $0,90^\circ\text{C}/\text{min}$; B – termorretificação a $180 \pm 1^\circ\text{C}$ e $200 \pm 1^\circ\text{C}$ por 3,5 horas; C – condicionamento.

Após o condicionamento, o material retornou à câmara climatizada ($20 \pm 2^\circ\text{C}$ e $65 \pm 5\%$ de UR) até a realização dos ensaios de caracterização. O material utilizado como referência permaneceu em climatização durante os tratamentos térmicos.

As metodologias específicas de cada propriedade tecnológica estudada, isto é, propriedades químicas, físicas, mecânicas e superficiais estão descritas nos Capítulos 4, 5, 6 e 7 respectivamente.

CAPÍTULO 4 - PROPRIEDADES QUÍMICAS DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis* E *Eucalyptus cloeziana* SUBMETIDA A TRATAMENTOS TÉRMICOS

4.1 Introdução

A madeira é definida quimicamente como um biopolímero tridimensional composto por uma rede interligada de celulose, hemicelulose, lignina e pequenas quantidades de compostos extraíveis e inorgânicos. As paredes celulares da madeira são compostas principalmente de carboidratos (65-75%) e lignina (18-35%) e de maneira elementar por 50% de carbono, 6% de hidrogênio, 44% de oxigênio e materiais inorgânicos (LEPAGE, 1986; ROWELL et al., 2005).

A utilização de métodos de modificação das propriedades químicas da madeira foram e são de interesse comercial, pois visam melhorar propriedades intrínsecas desse material que pode apresentar características indesejáveis, principalmente referentes a estabilidade dimensional e a resistência biológica (TJEERDSMA; MILITZ, 2005). Para Cademartori et al. (2013a), entre os tratamentos de modificação da madeira, destaca-se o de termorretificação, pois é um processo ecológico, ou seja, não utiliza produtos químicos para preservação da madeira, diminuindo assim os impactos ao meio ambiente.

A termorretificação da madeira causa alterações nos componentes da parede celular e extrativos (ESTEVES et al., 2008a; AYDEMIR et al., 2011), entretanto o grau de modificação está relacionado aos parâmetros do tratamento, como temperatura, atmosfera, tempo, sistemas abertos e fechados, dimensões das amostras e sistemas secos ou úmidos (HILL, 2006). As modificações químicas iniciam-se pela degradação das hemiceluloses em baixas temperaturas (~150°C), e, pelo fato de ser o componente mais reativo (NUOPPONEN et al., 2004; ESTEVES; PEREIRA, 2009), ocorre um aumento de celulose cristalina pela degradação da celulose amorfa (ESTEVES et al., 2008a). Novos extrativos são formados pela degradação estrutural dos polímeros, sendo os extrativos originais degradados (ESTEVES et al., 2008a) e ocorre um aumento das ligações cruzadas na rede de lignina (NUOPPONEN et al., 2004; TJEERDSMA; MILITZ, 2005).

Diferentemente da termorretificação, a influência do processo de congelamento nos componentes químicos da madeira foi pouco estudada, sendo os resultados encontrados não conclusivos. Para Cooper et al. (1970) e Cooper (1971), o processo de congelamento ocasionou uma redução no conteúdo de extrativos, enquanto Ilic (1995) não encontrou variação

significativa nesse constituinte. De acordo com Hart (1984); Ilic (1995) e Awoyemi et al. (2010), durante o congelamento ocorre a migração de certos tipos de extrativos para o interior da parede celular, desempenhando um papel de reforço. Resultados para a influência do congelamento da madeira nos teores de celulose, hemicelulose, lignina e solubilidade não foram encontrados na literatura, realçando a importância da presente pesquisa.

A avaliação das propriedades químicas após a realização de tratamentos térmicos normalmente é implementada em ensaios de laboratório, utilizando-se diferentes equipamentos e métodos. Uma das técnicas mais antigas e com alta precisão é a avaliação química pelo método via úmida (BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006; ESTEVES et al., 2008a; CADEMARTORI et al., 2013a; KAČÍKOVÁ et al., 2013), em que normalmente utilizam-se as normativas e métodos descritos pela TAPPI - *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* e Wise et al. (1946) para obtenção do conteúdo de extrativos, lignina Klason, holocelulose, hemicelulose, celulose e solubilidade. Nos últimos anos, técnicas mais avançadas estão sendo utilizadas, como a espectroscopia no infravermelho (PANDEY, 1999; NUOPPONEN et al., 2003; PANDEY; PITMAN, 2003; TJEERDSMA; MILITZ, 2005; AYDEMIR et al., 2011; CADEMARTORI et al., 2013a), a cromatografia líquida de alta performance (HPLC) (PONCSAK et al., 2009; SEVERO et al., 2012; CADEMARTORI et al., 2013a) e a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MC) (ESTEVES et al., 2008a; PONCSAK et al., 2009).

Nesse contexto, esse capítulo tem por objetivo avaliar as propriedades químicas das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* submetidas a tratamentos individualizados e combinados de termorretificação e congelamento. Foram utilizados os procedimentos de avaliação química via úmida e por espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR-IR).

4.2 Material e métodos

4.2.1 Seleção da matéria prima e tratamentos térmicos

A seleção da matéria prima e os tratamentos térmicos utilizados nesse capítulo, para posterior caracterização das propriedades químicas das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*, já foram descritos anteriormente no Capítulo 3.

4.2.2 Amostragem

Para as análises químicas foram amostrados ao acaso 10 corpos de prova de flexão estática de cada tratamento, para cada uma das espécies estudadas, sendo esses previamente climatizados em câmara climática ($20 \pm 2^\circ\text{C}$ e $65 \pm 5\%$ de UR). Das extremidades foram confeccionados novos corpos de prova de $2 \times 2 \times 5 \text{ cm}^3$, que foram moídos em moinho de facas (tipo Willey). Posteriormente, o resíduo de cada tratamento foi classificado separadamente em peneiras vibratórias, sendo utilizado o material que passou pela peneira de 40 e ficou retido na peneira de 60 *mesh*.

Para a análise de espectroscopia no infravermelho (ATR-IR) foi utilizado, para cada tratamento, o resíduo que passou pela peneira de 60 *mesh* durante a seleção amostral realizada para as análises químicas descritas anteriormente.

4.2.3 Análise química via úmida

As análises de caracterização química foram realizadas de acordo com as normas da *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI) e metodologia desenvolvida por Wise et al. (1946), sendo individualmente listadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Normativas e metodologias utilizadas para a caracterização química da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Análises	Metodologia
Extraíveis em etanol:tolueno (1:2)	T204 cm (TAPPI, 1997)
Lignina insolúvel em ácido (Klason)	T222 om (TAPPI, 1998)
Holocelulose	(WISE et al., 1946)
Solubilidade em NaOH a 1%	T212 om (TAPPI, 2002)

4.2.4 Espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR-IR)

Para realização da espectroscopia no infravermelho utilizou-se um espectrofotômetro Nicolet Nexus 470. Foram realizadas 32 varreduras em transmitância com resolução de 4 cm^{-1} e leituras entre 4000 e 700 cm^{-1} . Para cada teste, fez-se o alinhamento da lâmpada do equipamento e coletou-se os espectros de fundo.

Na Tabela 4.2 apresentam-se os picos característicos utilizados para avaliação qualitativa da estrutura química da madeira no presente estudo.

Tabela 4.2 – Picos utilizados para caracterização qualitativa da estrutura química da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* tratada termicamente.

Frequência	Atribuição	Referência
3340	Estiramento O-H (ligações de hidrogênio).	(PANDEY, 1999; NUOPPONEN et al., 2003; TJEERDSMA; MILITZ, 2005; SRINIVAS; PANDEY, 2012)
1741	Cetonas não conjugadas (C=O), ácidos carboxílicos presentes na lignina e hemicelulose.	(COLOM et al., 2003; PANDEY; PITMAN, 2003; DUBEY, 2010)
1646	Duplas ligações conjugadas, absorção de água (O-H).	(FUNAOKA et al., 1990; MOROHOSHI, 1991; PANDEY, 1999; DUBEY, 2010)
1511	Vibração de ligações no esqueleto aromático (C=C).	(PANDEY, 1999; NUOPPONEN et al., 2004; AYDEMIR et al., 2011)
1460	Deformações de ligações C-H (celulose).	(MOROHOSHI, 1991; PANDEY, 1999; AYDEMIR et al., 2011)
1425	Deformações de ligações C-H (lignina e carboidratos).	(PANDEY, 1999; PANDEY; PITMAN, 2003; DUBEY, 2010)
1365	Ligações O-H e C-O (hemiceluloses).	(KUO et al., 1988; NUOPPONEN et al., 2004)
1328	Vibrações nas ligações C-H (celulose).	(PANDEY; PITMAN, 2003; AYDEMIR et al., 2011)
1230	Estiramento simétrico C-O nas xilanas.	(KUO et al., 1988; PANDEY; PITMAN, 2003)
1159	Estiramento assimétrico C-O-C na celulose e hemiceluloses, estiramento simétrico (C-C).	(PANDEY; PITMAN, 2003; AYDEMIR et al., 2011)
1110	Associação OH na celulose e hemiceluloses.	(KUO et al., 1988)
1033	Estiramento das ligações C-O presentes na celulose e hemicelulose	(PANDEY; PITMAN, 2003; DUBEY, 2010)
896	Ligações β -glicosídeos entre açúcares, deformações nas ligações C ₁ -H.	(PANDEY, 1999; PANDEY; PITMAN, 2003)

4.2.5 Análise dos dados

A análise dos dados consistiu em um resumo estatístico, em que foram atribuídas porcentagens de variação dos constituintes químicos em cada tratamento térmico realizado em função do tratamento controle. Já a espectroscopia no infravermelho foi analisada através da variação da intensidade dos picos entre os tratamentos térmicos em função do tratamento controle.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Análise química via úmida

Os resultados do teor de extrativos para o tratamento controle, em ambas as espécies estudadas, foram inferiores aos relatados na literatura (SANTOS; SANSÍGOLO, 2007; BRITO et al., 2008; ESTEVES et al., 2008a; TUMEN et al., 2010; BATISTA, 2012; MOURA et al., 2012; CADEMARTORI et al., 2013a). Entretanto, o teor médio de extrativos encontra-se dentro do relatado por Hill (2006), entre 0,5 e 2% (Tabela 4.3). Em estudo com *E. grandis*, Batista (2012) sugeriu que baixos teores de extrativos podem estar relacionados a modificações genéticas do material, que buscam a melhoria da qualidade da madeira para fabricação de polpa e papel, em que altos teores de extrativos são indesejáveis. Sugere-se também que diferentes condições de solo e clima influenciam no desenvolvimento da árvore e, conseqüentemente, na composição química e anatômica do material.

Os resultados médios de lignina Klason, holocelulose e solubilidade em NaOH 1% observados para o tratamento controle - M (Tabela 4.3), em ambas as espécies, foram similares aos relatados em pesquisas anteriores (BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006; BODÍRLÄU et al., 2008; BRITO et al., 2008; BATISTA, 2012; CADEMARTORI et al., 2013a; KAČÍKOVÁ et al., 2013; TODARO et al., 2013).

Tabela 4.3 – Resumo estatístico dos teores de extrativos, lignina Klason, holocelulose e solubilidade 1% NaOH para as madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

Tratamento	Extrativos (%)	Lignina Klason (%)	Holocelulose (%)	Solubilidade NaOH 1% (%)
<i>Eucalyptus grandis</i>				
M	1,05 ^{±0,08}	27,19 ^{±0,15}	68,44 ^{±1,20}	10,01 ^{±0,58}
MC	0,95 ^{±0,08}	28,47 ^{±1,22}	63,55 ^{±2,39}	10,32 ^{±0,23}
MCT180	1,31 ^{±0,17}	30,17 ^{±0,26}	62,12 ^{±0,82}	12,57 ^{±0,75}
MT180	1,88 ^{±0,02}	28,89 ^{±0,67}	58,91 ^{±0,25}	14,01 ^{±0,56}
MCT200	2,18 ^{±0,17}	31,78 ^{±2,45}	56,88 ^{±0,35}	14,55 ^{±0,001}
MT200	2,72 ^{±0,07}	29,76 ^{±1,94}	57,26 ^{±0,01}	15,30 ^{±0,89}
<i>Eucalyptus cloeziana</i>				
M	1,16 ^{±0,01}	28,03 ^{±0,36}	64,15 ^{±0,77}	10,18 ^{±0,73}
MC	1,23 ^{±0,28}	27,11 ^{±0,63}	62,83 ^{±0,29}	8,17 ^{±0,13}
MCT180	1,80 ^{±0,22}	31,17 ^{±0,34}	59,13 ^{±0,30}	13,52 ^{±0,78}
MT180	2,25 ^{±0,20}	29,88 ^{±1,34}	57,25 ^{±0,11}	13,69 ^{±0,33}
MCT200	3,67 ^{±0,13}	31,76 ^{±1,23}	55,56 ^{±0,69}	16,14 ^{±0,49}
MT200	3,57 ^{±0,41}	31,29 ^{±0,80}	54,63 ^{±0,08}	17,89 ^{±0,58}

Média^{±desvio padrão}. M: tratamento controle; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C.

Em relação aos tratamentos aplicados, o conteúdo de extrativos teve acréscimos conforme o aumento da temperatura de termorretificação (Figuras 4.1 e 4.2). Os maiores incrementos para o teor de extrativos foram observados nos tratamentos MT200 (*E. grandis*) e MCT200 (*E. cloeziana*), de 159,05 e 216,38% respectivamente. Nota-se que para ambas as espécies, sob temperatura de termorretificação a 180°C (MCT180 e MT180), o teor de extrativos alcançou maiores acréscimos nos tratamentos sem o processo de congelamento, 79,05 – 24,76% para madeira de *E. grandis* e 93,97 – 55,17% para madeira de *E. cloeziana*. Para o tratamento MC, a variação do conteúdo de extrativos não apresentou tendência definida, em que para a madeira de *E. grandis* ocorreu decréscimo e para madeira de *E. cloeziana* um acréscimo nesse constituinte.

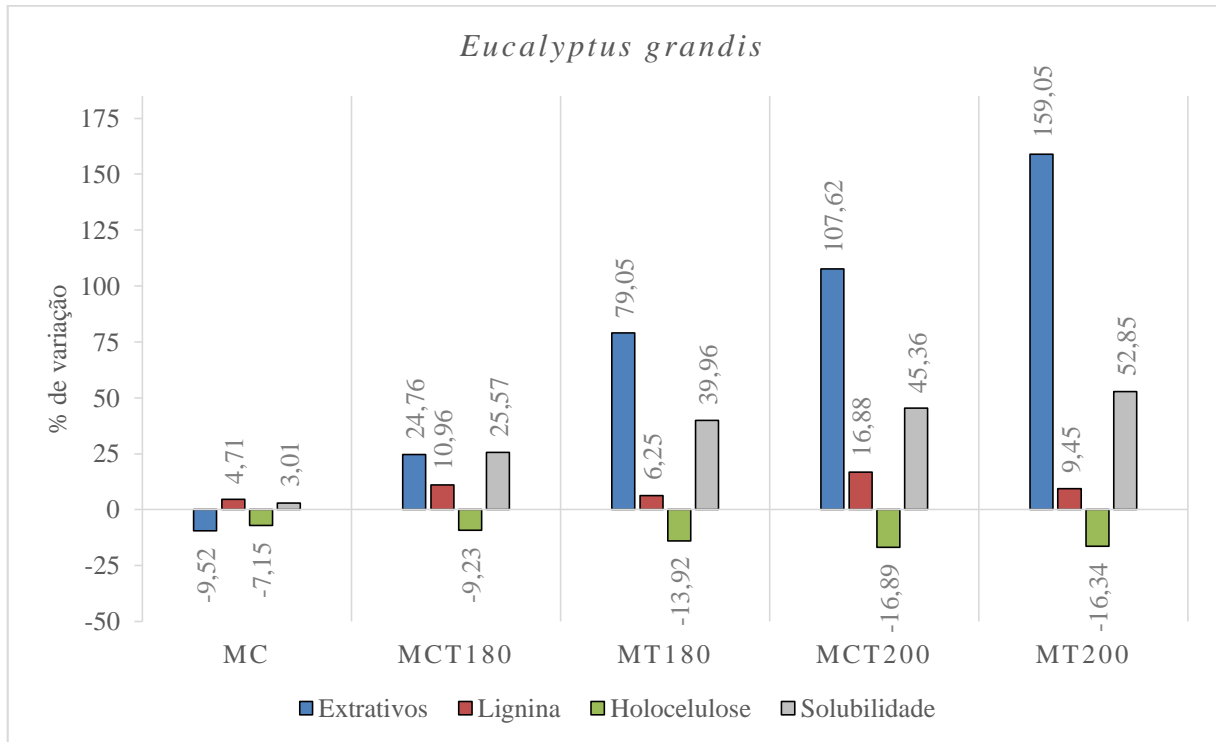


Figura 4.1 – Porcentagem de variação dos teores de extrativos, lignina, holocelulose e solubilidade 1% NaOH para a madeira de *Eucalyptus grandis* submetida a diferentes tratamentos térmicos em relação ao tratamento controle (M). MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C.

Em estudo com madeira de *Calocedrus* sp., *Juglans nigra*, *Notholithocarpus densiflorus* e *Sequoia sempervirens*, Cooper et al. (1970) e Cooper (1971) relataram que para essas espécies com alto teor de extrativos, o processo de congelamento ocasiona a redução nesse constituinte. Por outro lado, para espécies como *Nothofagus fusca* e *Arbutus menziesii*, Ilic (1995) afirmou que o congelamento alterou de maneira baixa ou insignificante o teor de extrativos da madeira. Conforme Hart (1984); Ilic (1995) e Awoyemi et al. (2010) durante o processo de congelamento ocorre a migração de certos extrativos para o interior da parede celular. Sugere-se que a variação encontrada entre as espécies estudadas pode estar relacionada a natureza química dos extrativos presentes na madeira, em que extrativos solúveis em água podem ter sido lixiviados durante o processo de congelamento e secagem (fenômeno de difusão), enquanto extrativos lipofílicos possam ter aderido mais facilmente na parede celular.

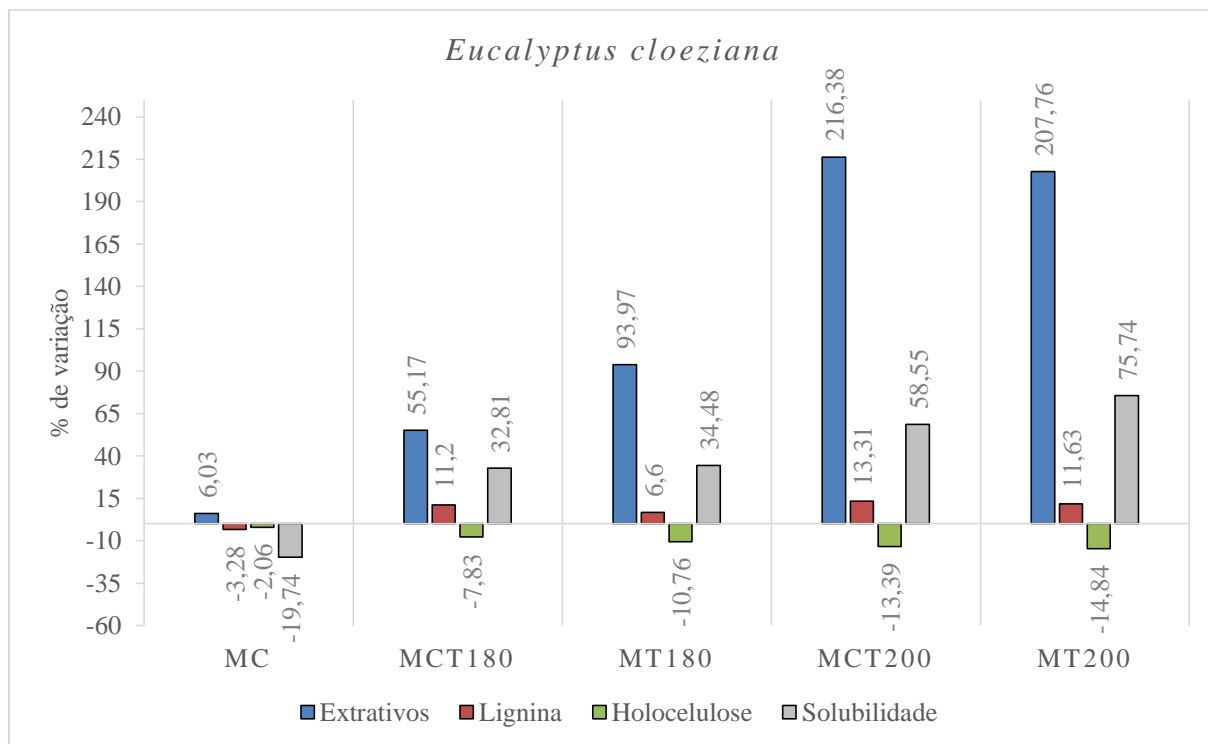


Figura 4.2 – Porcentagem de variação dos teores de extrativos, lignina, holocelulose e solubilidade 1% NaOH para a madeira de *Eucalyptus cloeziana* submetida a diferentes tratamentos térmicos em relação ao tratamento controle (M). MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C.

Para tratamentos a altas temperaturas, Esteves et al. (2008a) relataram que primeiramente ocorre um aumento no conteúdo de extrativos, seguido de um decréscimo a temperaturas ainda mais altas. O aumento supracitado está relacionado a geração de novos compostos extraíveis que ocorre a partir de 160°C até 200°C (HAKKOU et al., 2005b) e também pela condensação dos extrativos iniciais (CADEMARTORI et al., 2013a). De acordo com Esteves et al. (2008a), os compostos extraíveis são formados a partir da degradação das hemiceluloses e da lignina, sendo o conteúdo de extrativos originais (glicerol, ácido oleico, ácido linoleico, β -sitosterol e etc.), especialmente os compostos mais voláteis, degradados durante a termorretificação. Acréscimos no teor de extrativos após realização de tratamentos térmicos, sob temperaturas semelhantes as utilizadas na presente pesquisa, foram relatados por Boonstra e Tjeerdsma (2006); Brito et al. (2008); Tumen et al. (2010); Batista (2012) e Cademartori et al. (2013a).

O teor de lignina Klason apresentou acréscimo após realização dos tratamentos térmicos realizados, exceto no tratamento MC para a madeira de *E. cloeziana* (Figuras 4.1 e 4.2). Os maiores acréscimos foram obtidos nos tratamentos MCT200, 16,88% para *E. grandis* e 13,31%

para *E. cloeziana*. Para Hill (2006) e Tumen et al. (2010), o acréscimo na proporção de lignina Klason está relacionado a degradação dos polissacarídeos durante os tratamentos a altas temperaturas. Dessa forma, para temperaturas mais brandas, entre 180 a 200°C, os resultados encontrados referem-se a uma relação direta do teor de lignina em função da degradação de outros constituintes da madeira.

Outros autores relataram (TJEERDSMA et al., 1998; NUOPPONEN et al., 2004; TJEERDSMA; MILITZ, 2005), em estudo com espectroscopia no infravermelho próximo (FT-IR) e espectroscopia Raman por ressonância ultravioleta, que o aumento no teor de lignina Klason na madeira termorretrificada pode estar relacionado ao aumento de ligações cruzadas na rede de lignina, formadas a partir da clivagem de ligações de éter, originando grupos hidroxilo fenólicos livres e grupos α - e β -carbonilo. No mesmo contexto, Hill (2006) afirmou que reações endotérmicas na lignina estendem-se de 50 a 200°C, em que acontecem rearranjos moleculares associados ao amolecimento da lignina. Já reações exotérmicas acontecem acima de 200°C, significativamente a 280°C ou mais. Yang et al. (2007) afirmaram que a degradação da lignina é lenta e ocorre a partir de 100°C a 900°C com baixa perda de peso (<0,14 em % de massa/°C). Para Cademartori et al. (2013a) a degradação da lignina é mais intensa apenas a partir de 400°C na madeira de *E. cloeziana*.

A mesma variação para o teor de lignina Klason foi relatada por Nuopponen et al. (2004); Boonstra e Tjeerdsma (2006); Brito et al. (2008); Esteves et al. (2008a); Cademartori et al. (2013a) e Silva et al. (2013), entretanto os aumentos encontrados nessas pesquisas foram entre 27,87 a 76,94%, superiores aos do presente estudo. Para Hill (2006), mudanças nos constituintes químicos após tratamentos térmicos variam de acordo com o processo empregado, principalmente para os parâmetros de taxas de aquecimento e atmosfera.

Para os tratamentos combinados com congelamento e termorretrificação, pode-se observar que ocorreu um acréscimo mais acentuado no teor de lignina Klason, principalmente para a madeira de *E. grandis*. Entretanto, para tratamentos em que aplicou-se apenas congelamento (MC), não houve tendência definida nos resultados para as espécies estudadas, sugerindo assim que a temperatura de congelamento empregada não ocasionou modificações significativas no teor de lignina Klason, sendo então, as alterações supracitadas no início do parágrafo, relacionadas aos tratamentos de termorretrificação.

Já os teores de holocelulose apresentaram decréscimos para todos os tratamentos térmicos realizados (Figuras 4.1 e 4.2). Nota-se que quanto maior a temperatura de termorretrificação utilizada, maior foi o decréscimo apresentado. A holocelulose (65-70%) é composta pela hemicelulose (15-25%) e celulose (40-45%) (ROWELL et al., 2005). Pesquisas

mostraram que o teor de celulose é pouco afetado em tratamentos térmicos com temperaturas abaixo de 200°C (YILDIZ et al., 2006; ESTEVES et al., 2008a), em que apenas a estrutura amorfa da celulose é degradada em tratamentos com temperaturas amenas, o que aumenta a proporção de celulose cristalina, resultando em um decréscimo na acessibilidade dos grupos OH por parte da água (ESTEVES et al., 2008a).

De acordo com Cademartori et al. (2013a), além da taxa de degradação das hemiceluloses ser maior do que da celulose, as hemiceluloses são degradadas a temperaturas mais brandas que a celulose. Dessa forma, a diminuição do teor de holocelulose durante a termorretificação pode estar relacionada a uma depolimerização das hemiceluloses (BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006), formando oligossacarídeos e monossacarídeos, que são desidratados para formar furfural (pentoses) e hidroximetilfurfural (hexoses) (HILL, 2006).

As hemiceluloses são formadas principalmente por unidades de L-arabinose, D-xylose, D-galactose e D-manose, açúcares que são fortemente degradados durante tratamentos de termorretificação, enquanto que as unidades de β -D-glucose, açúcar presente na estrutura da celulose, não são afetadas em temperaturas abaixo de 200°C (SEVERO et al., 2012; CADEMARTORI et al., 2013a). Para os mesmos autores, o teor de glucose apresenta um acréscimo proporcional a degradação dos outros açúcares durante a termorretificação.

Para a solubilidade em NaOH 1% verificou-se que apenas o tratamento MC para espécie *E. cloeziana* apresentou decréscimo (19,74%) (Figuras 4.1 e 4.2). As madeiras termorretificadas a 180 e 200°C que passaram pelo processo de congelamento (MCT180 e MCT200), apresentaram aumentos na solubilidade em NaOH 1% em menor escala em comparação às que passaram apenas por termorretificação (MT180 e MT200). Verifica-se que o processo de congelamento inibiu de certa forma o ataque do reagente as cadeias de hemicelulose e celulose, ocasionando dificuldade em solubilizar o material. Sugere-se que o processo de congelamento possa ter dificultado a ação do NaOH 1% durante a análise pelo fato de o tratamento ter aumentado a rigidez da parede celular através da compressão durante a expansão da água e migração dos extrativos para o interior da parede celular (ILIC, 1995; AWOYEMI et al., 2010).

Tanto para a madeira de *E. grandis* quanto para a de *E. cloeziana*, a solubilidade em NaOH 1% aumentou após a realização dos tratamentos de termorretificação, sendo os maiores acréscimos apresentados nos tratamentos MT200, 52,85 e 75,74% respectivamente para cada espécie.

Para Trugilho et al. (2007) a análise de solubilidade em NaOH 1% a quente extrai ou dissolve carboidratos de baixo peso molecular, principalmente cadeias de hemicelulose e

celulose degradadas pelo ataque de fungos, aquecimento, luz e oxidação. Conforme Ates et al. (2009) e Tumen et al. (2010), quanto maior a temperatura e/ou o tempo de termorretificação, maiores são os acréscimos de solubilidade em NaOH 1%. Os mesmos autores afirmaram que o aumento na fração solúvel após realização dos tratamentos de termorretificação é atribuível a depolimerização dos componentes da parede celular, principalmente das hemiceluloses que apresentam maior quantidade de grupos O-H livres (cadeias amorfas).

4.3.2 Espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR-IR)

Os espectros das madeiras de *E. grandis* e *E. cloeziana* referentes aos picos do grupo da hidroxila podem ser visualizados na Figura 4.3. Verifica-se que a intensidade do pico 3340 cm^{-1} diminui após realização dos tratamentos de congelamento e termorretificação, o que explica a natureza hidrofóbica e o aumento na estabilidade dimensional da madeira tratada termicamente (SRINIVAS; PANDEY, 2012).

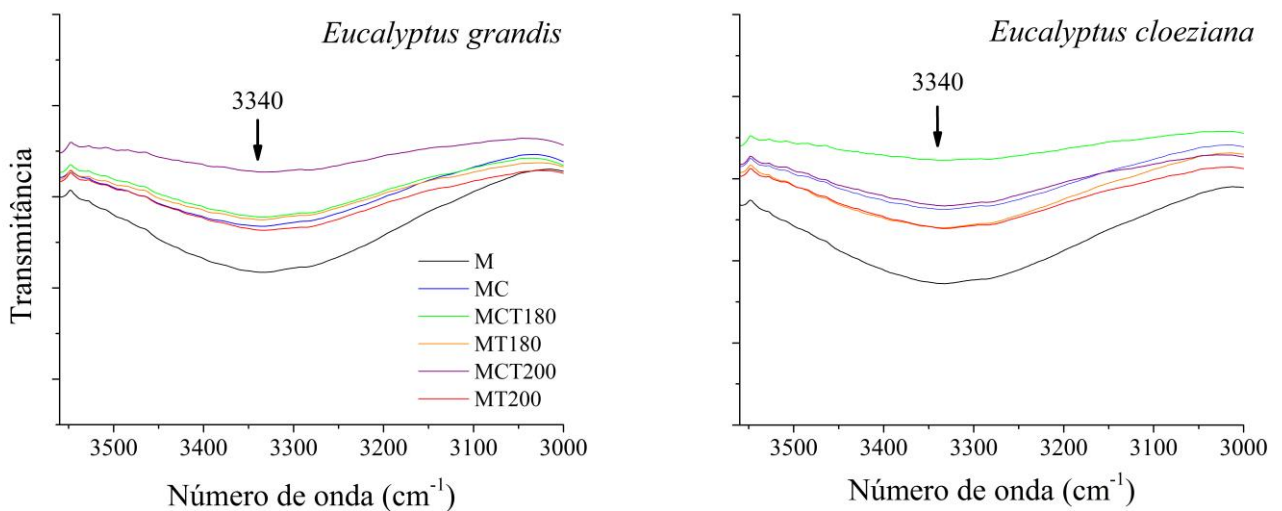


Figura 4.3 - Espectros ATR-IR do grupo da hidroxila da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* submetida a tratamentos térmicos de congelamento e termorretificação. M: tratamento controle; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C.

Os resultados de decréscimos na intensidade do pico 3340 cm^{-1} após os tratamentos térmicos estão de acordo com o comportamento do teor de holocelulose apresentado nas Figuras 4.1 e 4.2. Para as temperaturas empregadas na pesquisa, esses resultados estão relacionados com a degradação e/ou depolimerização dos grupos O-H. Para Pandey (1999), em torno de 3400 cm^{-1} pode ser encontrado um pico nítido do grupo funcional O-H. Resultados semelhantes

de decréscimos na intensidade do pico 3340 cm^{-1} foram relatados em outras pesquisas (TJEERDSMA; MILITZ, 2005; SRINIVAS; PANDEY, 2012).

Nas Figuras 4.4 e 4.5 apresentam-se os espectros para as madeiras de *E. grandis* e *E. cloeziana* no intervalo de onda de 1800 a 800 cm^{-1} , em que encontram-se as principais variações nos compostos químicos na madeira (PANDEY, 1999; PANDEY; PITMAN, 2003; RANA et al., 2009; AYDEMIR et al., 2011; SRINIVAS; PANDEY, 2012; CADEMARTORI et al., 2013a).

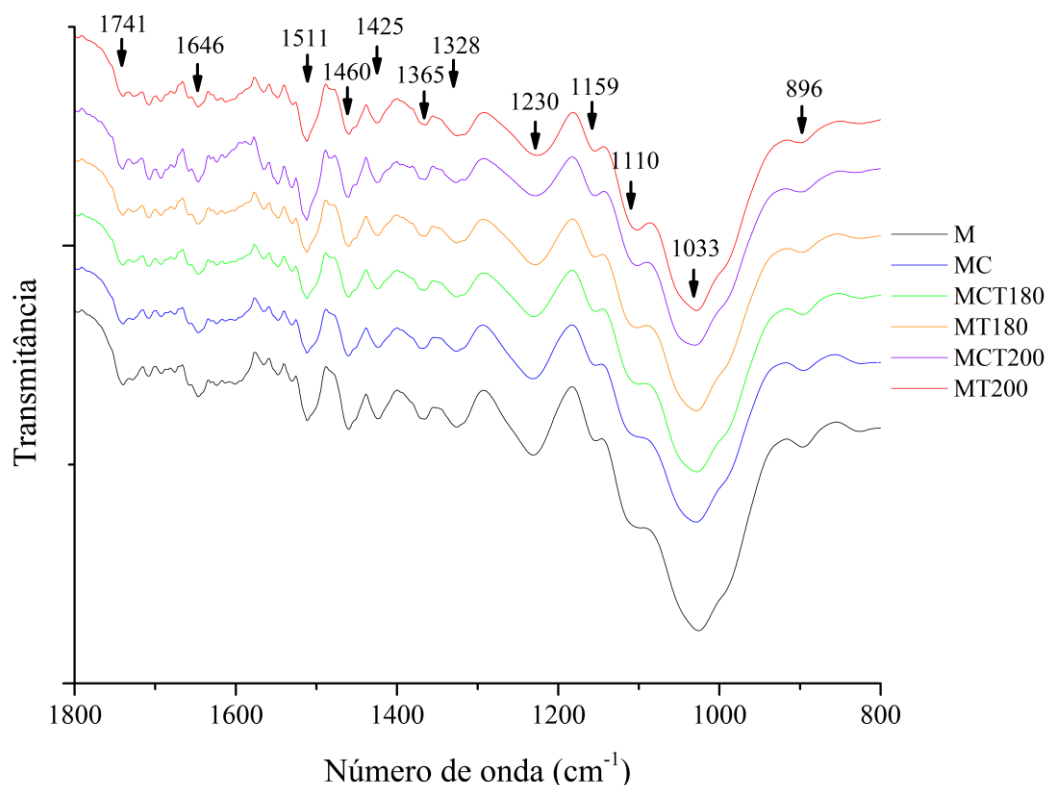


Figura 4.4 – Espectros ATR-IR da madeira de *Eucalyptus grandis* submetida a tratamentos térmicos de congelamento e termorreificação. M: tratamento controle; MC: com congelamento e 20°C ; MCT180: com congelamento e 180°C ; MT180: sem congelamento e 180°C ; MCT200: com congelamento e 200°C ; MT200: sem congelamento e 200°C .

Para ambas as espécies estudadas, o comportamento químico verificado nesse intervalo de onda foi semelhante após os tratamentos realizados. Para o pico 1741 cm^{-1} verificou-se uma pequena redução de intensidade nos tratamentos em que houveram termorreificações. Para Colom et al. (2003) os picos entre 1700 e 1750 cm^{-1} são típicos de cetonas não conjugadas e ácidos carboxílicos presentes na lignina e na hemicelulose.

Para Dubey (2010), a principal alteração no pico 1738 cm^{-1} foi obtida no tratamento térmico a 210°C , indicando que o fato esteja relacionado com a maior degradação da

holocelulose (principalmente hemiceluloses) durante o tratamento a alta temperatura. Da mesma forma que na presente pesquisa, Dubey (2010) comprovou a diminuição da holocelulose na análise química via úmida.

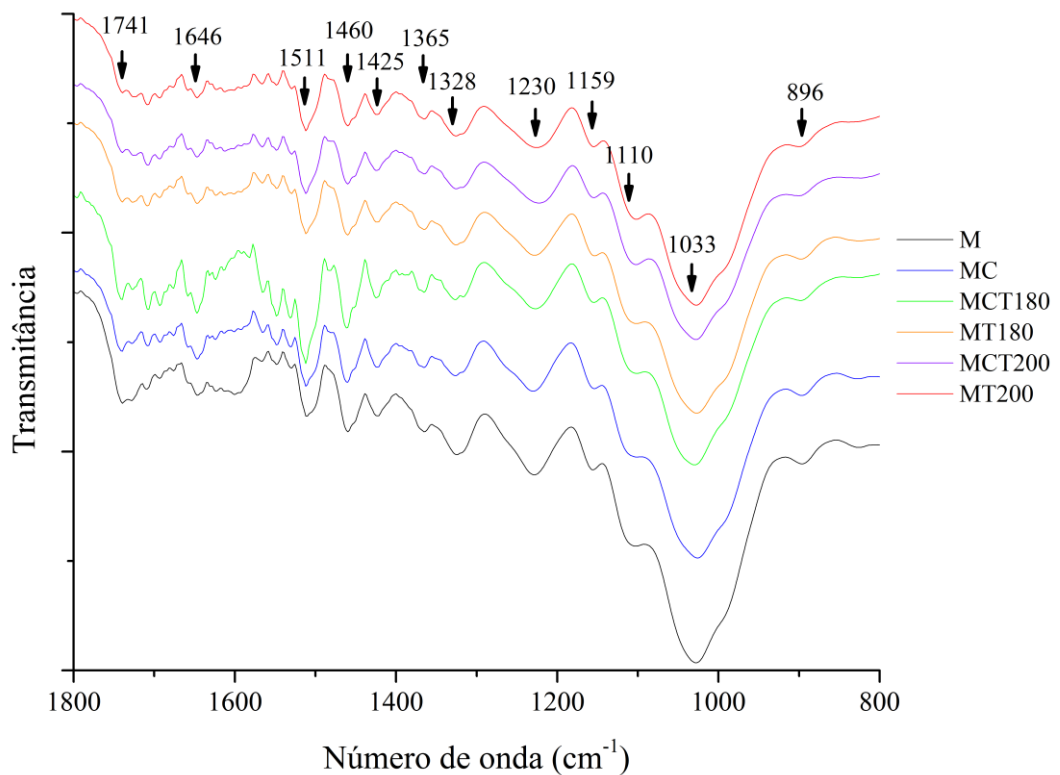


Figura 4.5 - Espectros ATR-IR da madeira de *Eucalyptus cloeziana* submetida a tratamentos térmicos de congelamento e termorretificação. M: tratamento controle; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C.

O pico 1646 cm^{-1} , relacionado as duplas ligações conjugadas (FUNAOKA et al., 1990) e a absorção de água (MOROHOSHI, 1991), apresentou um ligeiro decréscimo, principalmente nos tratamentos com termorretificação. Para madeira de *E. grandis* observou-se redução na intensidade do pico 1646 cm^{-1} já no tratamento MC.

O pico 1511 cm^{-1} , relacionado a vibração de ligações no esqueleto aromático (C=C), apresentou estabilização ou pequeno aumento de intensidade, e está relacionado com o aumento proporcional de lignina (Tabela 4.2) na madeira após os tratamentos térmicos (PANDEY, 1999; NUOPPONEN et al., 2004; AYDEMIR et al., 2011).

Os picos 1460 e 1425 cm^{-1} estão relacionados com as deformações de ligações C-H (celulose) e vibração de ligações no esqueleto aromático (lignina). Para madeira de *E. cloeziana*

houve uma estabilização ou leve decréscimo a 200°C na intensidade dos picos 1460 e 1425 cm^{-1} , e para madeira de *E. grandis* ambos os picos apresentaram ligeiro decréscimo de intensidade. Dessa forma, acredita-se que principalmente na madeira de *E. grandis*, a realização dos tratamentos de congelamento e termorretificação ocasionaram deformações nas ligações da celulose, diminuindo assim a intensidade dos picos supracitados.

O pico 1365 cm^{-1} , relacionado as ligações O-H e C-O (hemiceluloses), apresentou em ambas as espécies um ligeiro decréscimo principalmente nos tratamentos em que houveram termorretificações. Para madeira de *E. grandis*, já no tratamento MC ocorreu decréscimo no pico relacionado às hemiceluloses, corroborando com a Tabela 4.3, em que o decréscimo no conteúdo de holocelulose foi de 7,15%, superior aos 2,06% encontrado na madeira de *E. cloeziana*.

Para o pico 1328 cm^{-1} , atribuído as vibrações nas ligações C-H (celulose), foi encontrado um ligeiro decréscimo na intensidade do pico após a realização dos tratamentos térmicos. Outras pesquisas com tratamentos térmicos não encontraram decréscimos no pico ~1328 cm^{-1} (AYDEMIR et al., 2011; CADEMARTORI et al., 2013a).

O pico 1230 cm^{-1} , representativo das xilanas (CADEMARTORI et al., 2013a), não apresentou variação de intensidade para os tratamentos MC. Entretanto, para os tratamentos em que houveram termorretificações, quanto maiores as temperaturas empregadas maiores também foram os decréscimos de intensidade no pico. O pico 1159 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico C-O-C na celulose e hemiceluloses (KUO et al., 1988) e estiramento simétrico (C-C) (AYDEMIR et al., 2011), não apresentou variação nos picos após os tratamentos térmicos.

Para temperaturas de termorretificação de 200°C, o pico 1110 cm^{-1} apresentou ligeiro acréscimo de intensidade, enquanto que para temperaturas de 180°C e para madeira apenas congelada não houveram variações de intensidade. De acordo com Kuo et al. (1988) e Ding et al. (2011) o pico 1110 cm^{-1} refere-se ao estiramento dos anéis de glucose presente nas hemiceluloses, sendo isso devido à elevação da cristalinidade da celulose devido a clivagem de cadeias e a desidratação dos carboidratos amorfos.

O pico 1033 cm^{-1} , referente ao estiramento das ligações C-O presentes na celulose e hemicelulose, apresentou decréscimo de intensidade nos tratamentos realizados, principalmente nos tratamentos em que houveram termorretificações. De acordo com Dubey (2010), o decréscimo nesse pico após os tratamentos de termorretificação indica a despolimerização dos polissacarídeos. Para o pico 896 cm^{-1} , referente as ligações β -glicosídeos entre açúcares (CADEMARTORI et al., 2013a) e deformações nas ligações C₁-H (PANDEY, 1999), quanto maior a temperatura de termorretificação maiores foram os decréscimos na intensidade dos picos. Para

madeira apenas congelada houve ligeira redução e/ou estabilização na intensidade do pico 896 cm^{-1} .

4.4 Conclusão

Após implementações e análises da influência dos tratamentos realizados sobre as propriedades químicas verificou-se que:

- A variação do teor de extrativos não apresentou tendência após a realização do tratamento de congelamento, entretanto para os tratamentos de termorretificação, o teor de extrativos teve acréscimo para ambas as espécies, principalmente nos tratamentos a 200°C;
- O teor de lignina não apresentou variação definida para tratamentos térmicos apenas com congelamento, contudo para tratamentos com combinação de congelamento e termorretificação houveram maiores acréscimos nos teores de lignina em comparação a madeira apenas termorretificada;
- O teor de holocelulose apresentou decréscimo em todos os tratamentos analisados, sendo as maiores variações encontradas nos tratamentos com temperatura de 200°C;
- A solubilidade em NaOH 1% da madeira apresentou tendência definida, entretanto nos tratamentos combinados com congelamento ocorreram os menores acréscimos. Os tratamentos de termorretificação apresentaram acréscimos em solubilidade, principalmente a temperaturas de 200°C;
- A espectroscopia no infravermelho (ATR-IR) comprovou os resultados obtidos através da análise química via úmida, além de se mostrar uma ferramenta excelente na análise qualitativa das modificações químicas ocorridas após os tratamentos térmicos. As principais modificações químicas observadas foram referentes às hemiceluloses, em que ocorreram reduções nos picos 3340, 1741, 1230 e 1033 cm^{-1} .
- Verificou-se que o processo de termorretificação a 200°C causou as maiores modificações na estrutura química da madeira. Já o congelamento de maneira geral, quando combinado com a termorretificação, mostrou-se pouco eficaz na alteração da estrutura química da madeira, sendo as variações observadas nesses tratamentos atribuídas a termorretificação.

CAPÍTULO 5 - PROPRIEDADES FÍSICAS DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis* E *Eucalyptus cloeziana* SUBMETIDA A TRATAMENTOS TÉRMICOS

5.1 Introdução

A madeira consiste em um dos materiais mais utilizados mundialmente, sendo seu uso restringido em determinados casos pelas características tecnológicas intrínsecas em cada espécie florestal. Gradualmente a matéria prima para obtenção de produtos de madeira está sendo proveniente de plantios de rápido crescimento, com destaque para espécie do gênero *Eucalyptus*. De acordo com a ABRAF (2013), a área de plantios florestais em 2012 era de 6,66 milhões de hectares, sendo 76% (5,10 milhões de hectares) oriundos de plantios de *Eucalyptus*.

Por outro lado, a madeira de algumas espécies, como de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*, apresentam as desvantagens como a baixa estabilidade dimensional, alta higroscopicidade e, conseqüentemente, um menor valor de mercado para fins que requerem uma alta qualidade dimensional. Dessa forma, agregar valor à materiais com alta disponibilidade na natureza e renováveis torna-se uma estratégia de mercado, principalmente com a utilização de eco tratamentos, ou seja, tratamentos com baixo impacto ambiental.

Nesse contexto, enquadram-se os tratamentos de termorreificação da madeira, que de acordo com Hill (2006) são definidos pela aplicação de calor na madeira, com objetivo de promover uma melhoria no desempenho do material. A termorreificação, como também é chamada, causa melhoria na estabilidade dimensional da madeira de diferentes espécies (BRITO et al., 2006; ALMEIDA et al., 2009; BAL; BEKTAS, 2012; CADEMARTORI et al., 2012; CALONEGO et al., 2012; DUBEY et al., 2012; SEVERO et al., 2012; PRIADI; HIZIROGLU, 2013), entretanto conforme a severidade do tratamento empregado, pode gerar rachaduras internas e de topo, perda excessiva de massa e massa específica e conseqüentemente decréscimos na resistência mecânica.

Por outro lado, o congelamento da madeira consiste em uma técnica menos conhecida, utilizada com sucesso na redução da contração e defeitos de secagem da madeira (ILIC, 1995; AWOYEMI, 2006), no aumento da difusão ou permeabilidade da madeira (GLOSSOP, 1994; ILIC, 1995), na redução do colapso (CHEN; COOPER, 1974; ILIC, 1995) e na redução de rachaduras (CHEN; COOPER, 1974; ILIC, 1999).

Nesse contexto, esse capítulo tem por objetivo avaliar as propriedades físicas da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* submetida a tratamentos individualizados e combinados de termorreificação e congelamento da madeira, a fim de obter uma maximização dos benefícios gerados nos tratamentos térmicos.

5.2 Material e métodos

5.2.1 Seleção da matéria prima e tratamentos térmicos

A seleção da matéria prima e os tratamentos térmicos utilizados nesse capítulo, para posterior caracterização das propriedades físicas das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*, já foram descritos anteriormente no Capítulo 3.

5.2.2 Amostragem

Para a realização dos ensaios físicos foram utilizados 22 corpos de prova com dimensões de 2 x 2 x 5 cm³ por tratamento, retirados aleatoriamente das extremidades dos corpos de prova de flexão dinâmica, já tratados termicamente, após realização do ensaio mecânico. A caracterização física da perda de massa foi realizada utilizando os corpos de prova de flexão dinâmica com dimensões originais de 2 x 2 x 30 cm³.

5.2.3 Ensaio físicos

5.2.3.1 Perda de massa (WL) e massa específica básica (ρ_b)

Para avaliação da WL e da ρ_b utilizou-se uma balança digital com precisão de 0,01 gramas e um paquímetro digital com precisão de 0,01 milímetros. Para o cálculo da WL e da ρ_b se considerou a massa seca dos corpos de prova (Equação 5.1), obtida em função da massa e do teor de umidade de equilíbrio alcançado durante a climatização ($20 \pm 1^\circ\text{C}$ e $65 \pm 5\%$ de umidade relativa - UR).

$$M_B = \frac{M_{12\%}}{1 + \frac{TU_{eq}}{100}} \quad \text{Equação 5.1.}$$

Em que: M_B = massa seca dos corpos de prova (g); $M_{12\%}$ = massa dos corpos de prova na condição $20 \pm 1^\circ\text{C}$ e $65 \pm 5\%$ de UR (g); TU_{eq} = teor de umidade de equilíbrio na condição $20 \pm 1^\circ\text{C}$ e $65 \pm 5\%$ de UR (%).

Dessa forma determinou-se a WL por meio da Equação 5.2.

$$WL = \frac{M_{BH} - M_{AH}}{M_{BH}} \cdot 100 \quad \text{Equação 5.2.}$$

Em que: WL = perda de massa (%); M_{BH} = massa seca dos corpos de prova antes da termorreificação; M_{AH} = massa seca dos corpos de prova depois da termorreificação.

A ρ_b foi calculada através da Equação 5.3.

$$\rho_b = \frac{M}{V} \quad \text{Equação 5.3.}$$

Em que: ρ_b = massa específica básica dos corpos de prova (g/cm^3); M = massa seca dos corpos de prova (g); V = volume saturado dos corpos de prova (cm^3).

5.2.3.2 Teor de umidade de equilíbrio (TU_{eq})

O TU_{eq} foi calculado (Equação 5.4) de acordo com a norma *American Society for Testing and Materials* – ASTM D143-94 (ASTM, 2000). Para tanto, imediatamente após a realização dos ensaios de flexão dinâmica, foi retirada uma amostra de aproximadamente três centímetros, perto da região de fratura de cada corpo de prova. A amostra foi pesada com auxílio de balança digital com precisão de 0,01 gramas e levada para secagem em estufa laboratorial a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até massa constante.

$$TU_{eq} = \frac{M_1 - M_2}{M_2} \cdot 100 \quad \text{Equação 5.4.}$$

Em que: TU_{eq} = teor de umidade de equilíbrio (%); M_1 = massa da amostra imediatamente após ensaio de flexão estática (g); M_2 = massa da amostra após secagem em estufa laboratorial a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ (g).

5.2.3.3 Estabilidade dimensional

Para os ensaios de estabilidade dimensional utilizou-se uma balança digital com precisão de 0,01 gramas e um paquímetro digital com precisão de 0,01 milímetros. O ciclo de imersão foi iniciado com os corpos de prova secos em estufa laboratorial a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até massa constante.

5.2.3.3.1 Inchamentos e anisotropia

Calculou-se os inchamentos tangencial (α_t), radial (α_r) e longitudinal (α_l) (Equação 5.5), a variação volumétrica (ΔV) (Equação 5.6) e a anisotropia da madeira (Equação 5.7) em função das dimensões das amostras nas condições saturadas e secas.

$$\alpha_{t,r,l} = \frac{L_{\text{sat}} - L_{\text{dry}}}{L_{\text{dry}}} \cdot 100 \quad \text{Equação 5.5.}$$

$$\Delta V = \frac{V_{\text{sat}} - V_{\text{dry}}}{V_{\text{dry}}} \cdot 100 \quad \text{Equação 5.6.}$$

$$\text{Anisotropia} = \frac{\alpha_t}{\alpha_r} \quad \text{Equação 5.7.}$$

Em que: L_{sat} = dimensão do corpo de prova saturado nas direções tangencial, radial e longitudinal (mm); L_{dry} = dimensão do corpo de prova seco nas direções tangencial, radial e longitudinal (mm); V_{sat} = volume do corpo de prova saturado (mm^3); V_{dry} = volume do corpo de prova seco (mm^3).

5.2.3.3.2 Eficiência anti inchamento (ASE)

A ASE foi calculada pela relação entre o coeficiente de variação volumétrica dos corpos de prova tratados termicamente com o coeficiente de variação volumétrico dos corpos de prova do tratamento controle (Equação 5.8).

$$ASE = \frac{\Delta V_c - \Delta V_t}{\Delta V_c} \cdot 100 \quad \text{Equação 5.8.}$$

Em que: ASE = Eficiência Anti Inchamento (%); ΔV_c = Coeficiente de variação volumétrico dos corpos de prova do tratamento controle, (%); ΔV_t = Coeficiente de variação volumétrico dos corpos de prova tratados termicamente (%).

5.2.3.4 Avaliação da higroscopicidade

5.2.3.4.1 Absorção (AA) e taxa de absorção (T_{AA}) em água

Para determinação dessas propriedades, os corpos de prova tratados e não tratados termicamente, previamente secos em estufa laboratorial a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até massa constante, foram imersos em água. Realizaram-se medições da massa de cada corpo de prova em 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 24, 48, 72, 96 e 120 horas. A absorção (AA em %) e a taxa de absorção (T_{AA} em g/h) em água para cada tempo de imersão foram calculadas respectivamente de acordo com as Equações 5.9 e 5.10.

$$AA = \frac{M_U - M_i}{M_i} \cdot 100 \quad \text{Equação 5.9.}$$

$$T_{AA} = \frac{M_U - M_i}{T_f - T_i} \quad \text{Equação 5.10.}$$

Em que: M_U = massa úmida do corpo de prova (g); M_i = massa inicial do corpo de prova seca em estufa laboratorial a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ (g); T_f = tempo final do ciclo de imersão (h); T_i = tempo inicial do ciclo de imersão (h).

5.2.3.4.2 Eficiência a repelência de água (WRE)

Com base nos valores de absorção em água (AA) dos corpos de prova do tratamento controle e dos tratados termicamente, foi determinada a WRE (%) de acordo com a Equação 5.11.

$$WRE = \frac{AA_t - AA_c}{AA_t} \cdot 100 \quad \text{Equação 5.11.}$$

Em que: AA_t = Absorção em água dos corpos de prova das testemunhas, (%); AA_c = Absorção em água dos corpos de prova tratados termicamente (%).

5.2.4 Análise dos dados

A análise estatísticas dos dados foi realizada por meio de análises de tendências, cinética dos dados e análise de variância (ANOVA) fatorial. Primeiramente foram verificadas a normalidade e homogeneidade de variância dos dados, pressupostos antes de qualquer teste paramétrico, respectivamente com os testes White e Shapiro-Wilk. Verificou-se que os conjuntos de dados, em todas as propriedades, apresentaram normalidade ($p > 0,05$) e homogeneidade de variância ($p > 0,05$).

Na ANOVA considerou-se arranjo fatorial 2 x 3, com congelamento (2 níveis, sem e com) e temperatura (3 níveis, 20, 180 e 200°C), sendo as médias comparadas pelo teste F em 5% de probabilidade de erro. Em caso de rejeição da hipótese nula ($p < 0,05$) foi realizado desmembramento dos dados, e as médias, dentro de cada tratamento, foram comparadas pelo teste de médias LSD (*Least Significant Difference*) de Fisher, em 5% de probabilidade de erro.

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Perda de massa (WL) e massa específica básica (ρ_b)

Para a madeira de *E. grandis* verificou-se um ligeiro incremento em massa de 0,10% e para a madeira de *E. cloeziana* de 0,93% nos tratamentos de apenas congelamento (MC) (Figura 5.1).

Para os tratamentos combinados com congelamento e termorretificação e apenas termorretificação, foram encontradas perdas de massa entre 2,74 a 6,81% para madeira de *E. grandis* e entre 4,06 e 7,44% para madeira de *E. cloeziana*. Ao observar a Figura 5.1 verifica-se que, para ambas as espécies, quanto maior a temperatura de termorretificação maiores foram as perdas de massa. Para os tratamentos MT200, foram observadas perdas de massa 118,95% (*E. grandis*) e 59,32% (*E. cloeziana*) maiores em comparação com as perdas de massa dos tratamentos MT180.

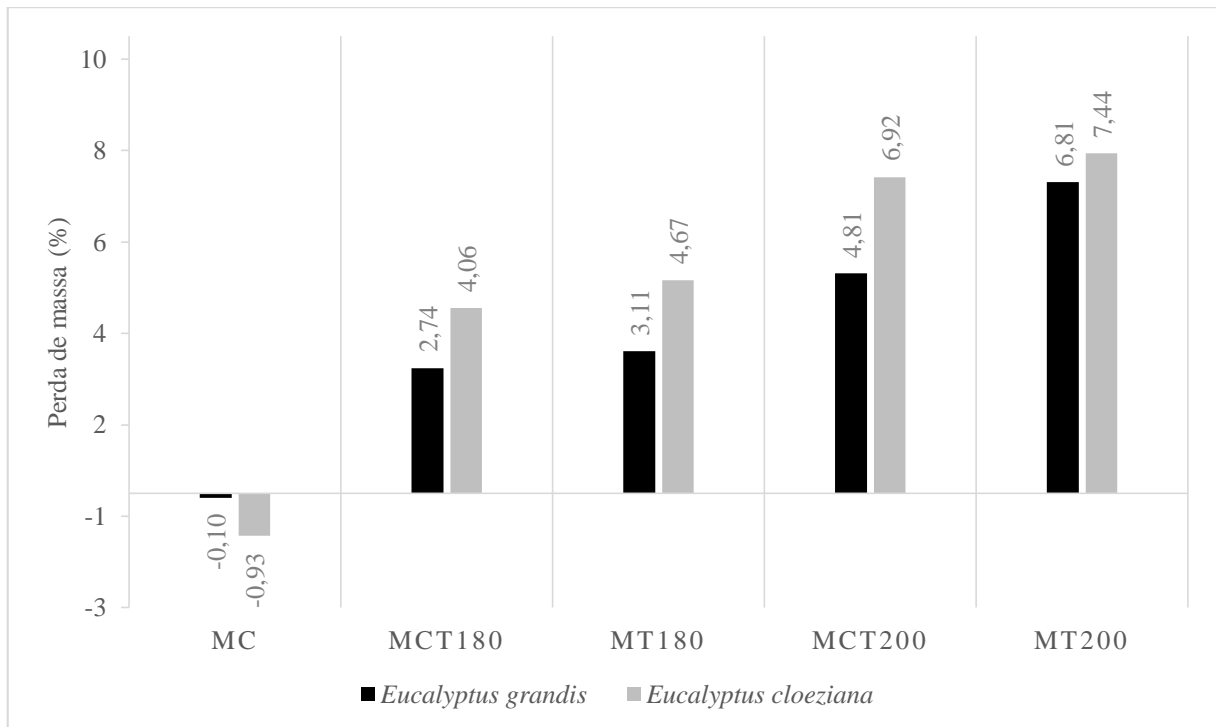


Figura 5.1 - Porcentagem de perda de massa para a madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* submetida a diferentes tratamentos térmicos. MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C.

Para tratamentos com temperatura igual de termorreificação (180 e 200°C), verificou-se que a combinação com congelamento reduziu as perdas de massa (Figura 5.1). A influência do congelamento na perda de massa foi maior para os tratamentos MCT200 e MT200 na madeira de *E. grandis*, em que o processo de congelamento reduziu em 29,37% o valor médio da propriedade.

Ao analisar a perda de massa em função das alterações ocorridas nas propriedades químicas (Capítulo 4, Tabela 4.1), verificou-se que de modo geral os resultados são similares, em que, os tratamentos que apresentaram maiores perdas de massa também apresentaram maiores decréscimos nos teores de holocelulose. Para Esteves et al. (2007) a perda de massa da madeira após a termorreificação está relacionada a baixa estabilidade térmica das hemiceluloses, que são degradadas durante os tratamentos.

A perda de massa também indica a severidade do tratamento térmico aplicado (ALMEIDA et al., 2009), sendo os resultados mais altos para essa propriedade encontrados em processos com sistemas fechados, condições úmidas, atmosfera de oxigênio e em folhosas (HILL, 2006). Quanto maior a temperatura de termorreificação empregada, maior também a perda de massa

(HAKKOU et al., 2005a; BRITO et al., 2006; ESTEVES et al., 2007; WELZBACHER et al., 2007; ALMEIDA et al., 2009; GUNDUZ et al., 2010; AYDEMIR et al., 2011; BAL; BEKTAS, 2012; CADEMARTORI et al., 2012; SRINIVAS; PANDEY, 2012; TODOROVIC et al., 2012; CADEMARTORI et al., 2013b; KAČÍKOVÁ et al., 2013).

Resultados indicam que a perda de massa da madeira ocasionada pelos tratamentos térmicos pode influenciar no teor de umidade de equilíbrio (BAL; BEKTAS, 2012; SURINI et al., 2012) e nas propriedades mecânicas do material (GUNDUZ et al., 2010).

Para a massa específica básica verificou-se que os fatores congelamento e temperatura de termorretificação e a interação entre os fatores não foram significativos ($p > 0,05$), isto é, não foram capazes de alterar a massa específica básica da madeira de *E. grandis* e *E. cloeziana* (Apêndice A).

Os resultados da massa específica básica foram de $0,43 \text{ g/cm}^3$ para madeira de *E. grandis* e $0,69 \text{ g/cm}^3$ para madeira de *E. cloeziana* (Tabela 5.1), e a variação dos dados encontrada está de acordo com pesquisas literárias com as mesmas espécies (BRITO et al., 2006; ALMEIDA et al., 2009; BATISTA, 2012; CALONEGO et al., 2012; CADEMARTORI et al., 2013b; MISSIO et al., 2013).

Tabela 5.1 – Resumo estatístico para a massa específica básica da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Espécie	N	Massa específica básica (g/cm^3)			
		Média	Máximo	Mínimo	CV (%)
<i>E. grandis</i>	141	0,43	0,57	0,37	8,61
<i>E. cloeziana</i>	130	0,69	0,77	0,54	5,50

N = número de amostras; CV = coeficiente de variação (%).

Os valores do coeficiente de variação apresentados na Tabela 5.1 para a massa específica básica estão de acordo com os relatados por Kretschmann (2010), em que recomendam-se valores abaixo de 10% na caracterização de espécies florestais.

Resultados semelhantes de não variação da massa específica básica após realização de tratamentos de termorretificação foram relatados em outras pesquisas (BRITO et al., 2006; CALONEGO et al., 2012; CADEMARTORI et al., 2013b), e de acordo com Hill (2006), isso ocorre em razão da relação da perda de massa e do volume após os tratamentos. Em tratamentos em que a variação de massa e do volume acontecem de maneira semelhante, não acontecerá

alteração da massa específica básica da madeira. Entretanto, outras pesquisas que avaliaram a termorreificação com variações entre lenho juvenil e adulto (BAL; BEKTAS, 2012) e cerne e alburno (TODOROVIC et al., 2012), demonstraram que o efeito dos tratamentos térmicos na massa específica básica da madeira não acontece igualmente entre os fatores estudados (lenhos e posição).

Dessa forma, para avaliação do efeito dos tratamentos térmicos na madeira, como já relatado em outras pesquisas, não recomenda-se a utilização da variação da massa específica básica, pois os resultados encontrados não apresentam tendência definida.

5.3.2 Teor de umidade de equilíbrio (TU_{eq})

Por meio da ANOVA fatorial (Apêndice B) verificou-se que o fator congelamento foi significativo para o TU_{eq} , tanto para a madeira de *E. grandis* ($F = 20,43$; $p < 0,01$) quanto para *E. cloeziana* ($F = 64,11$; $p < 0,01$). O fator temperatura também foi significativo para o TU_{eq} , assim pelo menos duas temperaturas diferiram em relação ao efeito sobre o TU_{eq} , *E. grandis* ($F = 1484,15$; $p < 0,01$) e *E. cloeziana* ($F = 2604,59$; $p < 0,01$). Da mesma forma, a interação entre os fatores foi significativa para madeira de *E. grandis* ($F = 12,75$; $p < 0,01$) e *E. cloeziana* ($F = 17,01$; $p < 0,01$), indicando que os fatores congelamento e temperatura agiram de modo dependente sobre TU_{eq} .

Analisando o fator congelamento individualmente e também na interação entre os fatores (Tabela 5.2), observa-se que o TU_{eq} aumentou nas madeiras que sofreram processo de congelamento. Para os tratamentos combinados com congelamento e termorreificação, os resultados significativos para variação do TU_{eq} apresentaram tendências iguais a variação da holocelulose discutida anteriormente (Capítulo 4, Figura 4.1). Verificou-se que a perda de holocelulose nos tratamentos de termorreificação foi amenizada com a utilização do congelamento, o que pode ter influenciado no TU_{eq} da madeira. De acordo com Akyildiz e Ates (2008), a redução do TU_{eq} está relacionado com a redução dos grupos OH e/ou a clivagem das cadeias e perdas de substâncias durante os tratamentos, o que diminui a acessibilidade com a água.

Para os tratamentos MC em ambas as espécies, o TU_{eq} foi superior ao tratamento controle (M), entretanto, na análise química verificou-se decréscimos no teor de holocelulose. Dessa forma sugere-se que a variação no TU_{eq} esteja relacionado com a permeabilidade da madeira. De acordo com Glossop (1994) e Ilic (1995) o congelamento da madeira aumenta a permeabilidade do material, o que para Siau (1984) pode ocasionar um aumento no volume

fracionário dos vasos da madeira e conseqüentemente um aumento da permeabilidade longitudinal e do TU_{eq} .

Tabela 5.2 - Desmembramento fatorial do teor de umidade de equilíbrio (TU_{eq}) em função dos fatores congelamento e temperatura, para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Congelamento					
Espécie	Propriedade	Sem	Com	-	F
<i>E. grandis</i>	TU_{eq} (%)	8,21 ^{±2,27}	8,75 ^{±2,66}	-	4,67*
<i>E. cloeziana</i>		8,09 ^{±2,58}	8,69 ^{±2,98}	-	4,83*
Temperatura (°C)					
Espécie	Propriedade	20	180	200	F
<i>E. grandis</i>	TU_{eq} (%)	11,59 ^{±0,68} c	8,12 ^{±0,70} b	5,74 ^{±0,53} a	1192,68**
<i>E. cloeziana</i>		12,02 ^{±0,77} c	7,65 ^{±0,43} b	5,53 ^{±0,61} a	1662,24**
Interação					
		Temperatura (°C)			
Espécie	Propriedade	Congelamento	20	180	200
<i>E. grandis</i>	TU_{eq} (%)	Sem	11,18 ^{±0,71} cA	7,80 ^{±0,51} bA	5,85 ^{±0,54} aA
		Com	11,95 ^{±0,40} cB	8,45 ^{±0,73} bB	5,63 ^{±0,50} aA
<i>E. cloeziana</i>	TU_{eq} (%)	Sem	11,42 ^{±0,36} cA	7,58 ^{±0,49} bA	5,29 ^{±0,51} aA
		Com	12,62 ^{±0,57} cB	7,72 ^{±0,35} bA	5,76 ^{±0,62} aB

Média^{±desvio padrão}; **Congelamento** – Sem: engloba os tratamentos M + MT180 + MT200; Com: engloba os tratamentos MC + MCT180 + MCT200; **Temperatura** – 20°C: engloba os tratamentos M + MC; 180°C: engloba os tratamentos MT180 + MCT180; 200°C: engloba os tratamentos MT200 + MCT200; **Para cada interação tem-se um tratamento** – M: sem congelamento e 20°C; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C; TU_{eq} : teor de umidade de equilíbrio (%); F: estatística F; *: significativo em 1% de probabilidade de erro; ns: não significativo em 5% de probabilidade de erro. Médias com letras iguais, minúsculas na linha e maiúsculas na coluna, não possuem diferença estatisticamente significativa segundo teste de médias LSD de Fisher em 5% de probabilidade de erro.

Em relação ao fator temperatura, quando analisado individualmente, verificou-se que para ambas as espécies os tratamentos a 180 e 200°C alteraram significativamente o TU_{eq} (Tabela 5.2). Para o tratamento mais brando (180°C) o TU_{eq} apresentou decréscimos de 29,95% (*E. grandis*) e de 36,36% (*E. cloeziana*). Para o tratamento mais severo implementado nessa pesquisa (200°C) o TU_{eq} apresentou decréscimos ainda maiores, de 50,48% (*E. grandis*) e de 53,99% (*E. cloeziana*).

Resultados de redução do teor de umidade de equilíbrio após realização de diferentes tratamentos de termorreificação foram relatados em estudos anteriores (DEL MENEZZI; TOMASELLI, 2006; WELZBACHER et al., 2007; AKYILDIZ; ATES, 2008; GÜNDÜZ et al., 2008; ROWELL et al., 2009; BAL; BEKTAS, 2012; BATISTA, 2012; CALONEGO et al., 2012; CADEMARTORI et al., 2013b).

Para Rowell et al. (2009) o decréscimo no TU_{eq} pode estar relacionado a formação de hidroximetilfurfural (HMF) e furfural a partir da desidratação de hexoses e pentoses durante a termorreificação, tornando a madeira um material menos higroscópico. Durante os tratamentos de termorreificação ocorre a diminuição da acessibilidade da água na madeira (BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006; DEL MENEZZI; TOMASELLI, 2006).

5.3.3 Estabilidade dimensional

5.3.3.1 Inchamentos e anisotropia

Através de ANOVA fatorial (Apêndice C) verificou-se que o fator congelamento foi significativo para os inchamentos tangencial (α_t) ($F = 10,54$; $p < 0,01$) e longitudinal (α_i) ($F = 10,06$; $p < 0,01$), não apresentando influência no inchamento radial (α_r) ($F = 1,71$; $p > 0,05$) na madeira de *E. grandis*. Para madeira de *E. cloeziana* o fator congelamento foi significativo apenas para o α_i ($F = 4,48$; $p < 0,05$), não apresentando influência no α_t ($F = 0,08$; $p > 0,05$) e α_r ($F = 1,92$; $p > 0,05$).

O fator temperatura foi significativo para os α_t ($F = 108,60$; $p < 0,01$), α_r ($F = 51,20$; $p < 0,01$) e α_i ($F = 178,88$; $p < 0,01$) tanto para madeira de *E. grandis* quanto para madeira de *E. cloeziana*, α_t ($F = 108,00$; $p < 0,01$), α_r ($F = 62,18$; $p < 0,01$) e α_i ($F = 45,80$; $p < 0,01$). Dessa forma, pelo menos duas temperaturas diferiram em relação ao efeito sobre os inchamentos (Apêndice C).

A interação entre os fatores foi significativa na madeira de *E. grandis* para os α_t ($F = 11,38$; $p < 0,01$), α_r ($F = 5,02$; $p < 0,01$) e α_i ($F = 4,32$; $p < 0,05$) e para madeira de *E. cloeziana* para o α_i ($F = 5,66$; $p < 0,01$), indicando que os fatores congelamento e temperatura agiram de modo dependente sobre as propriedades analisadas (Apêndice C).

Para o fator congelamento quando analisado individualmente, verificou-se, para os resultados tidos como significativos, que os inchamentos tangencial e longitudinal apresentaram decréscimos após a realização do congelamento da madeira (Tabela 5.3). Para

madeira de *E. grandis* o congelamento reduziu em 7,06% o α_t e em 13,2% o α_i . Já para madeira de *E. cloeziana* o congelamento reduziu em 8,33% o α_i .

A redução do inchamento e da contração da madeira congelada também foi relatada por Ilic (1995), que sugeriu que o principal mecanismo para diminuição desse fenômeno seria a migração da água da parede celular para o lúmen (encolhimento a frio), que quando congelada causaria uma expansão no seu volume no lúmen gerando uma tensão de compressão na parede celular, tornando a célula mais rígida e menos suscetível aos fenômenos de contração e inchamento.

Tabela 5.3 - Desmembramento fatorial dos inchamentos tangencial (α_t), radial (α_r) e longitudinal (α_i) em função dos fatores congelamento e temperatura, para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Congelamento					
Espécie	Propriedade	Sem	Com	-	F
<i>E. grandis</i>	α_t (%)	7,79 ^{±2,01}	7,24 ^{±1,44}	-	4,53*
<i>E. cloeziana</i>		9,53 ^{±1,90}	9,50 ^{±2,18}	-	0,01 ^{ns}
<i>E. grandis</i>	α_r (%)	4,77 ^{±1,18}	4,58 ^{±1,21}	-	1,71 ^{ns}
<i>E. cloeziana</i>		5,50 ^{±1,08}	5,72 ^{±1,08}	-	1,35 ^{ns}
<i>E. grandis</i>	α_i (%)	0,53 ^{±0,24}	0,46 ^{±0,21}	-	4,32*
<i>E. cloeziana</i>		0,60 ^{±0,16}	0,55 ^{±0,17}	-	4,31*
Temperatura (°C)					
Espécie	Propriedade	20	180	200	F
<i>E. grandis</i>	α_t (%)	9,27 ^{±1,42} c	7,18 ^{±1,09} b	6,11 ^{±0,96} a	87,02**
<i>E. cloeziana</i>		11,47 ^{±1,24} c	9,46 ^{±1,31} b	7,49 ^{±1,17} a	109,06**
<i>E. grandis</i>	α_r (%)	5,63 ^{±1,09} c	4,62 ^{±0,94} b	3,77 ^{±0,69} a	47,88**
<i>E. cloeziana</i>		6,36 ^{±0,89} c	5,87 ^{±0,67} b	4,55 ^{±0,75} a	61,39**
<i>E. grandis</i>	α_i (%)	0,75 ^{±0,17} c	0,43 ^{±0,10} b	0,30 ^{±0,08} a	159,94**
<i>E. cloeziana</i>		0,71 ^{±0,15} c	0,54 ^{±0,07} b	0,46 ^{±0,15} a	40,30**

Média^{±desvio padrão}; **Congelamento** – Sem: engloba os tratamentos M + MT180 + MT200; Com: engloba os tratamentos MC + MCT180 + MCT200; **Temperatura** – 20°C: engloba os tratamentos M + MC; 180°C: engloba os tratamentos MT180 + MCT180; 200°C: engloba os tratamentos MT200 + MCT200; α_t : inchamento tangencial (%); α_r : inchamento radial (%); α_i : inchamento longitudinal (%); F: estatística F; **: significativo em 1% de probabilidade de erro; ^{ns}: não significativo em 5% de probabilidade de erro. Médias com letras iguais na linha não possuem diferença estatisticamente significativa segundo teste de médias LSD de Fisher em 5% de probabilidade de erro.

Para o fator temperatura quando analisado individualmente, verificou-se diferença estatisticamente significativa entre os três tratamentos (20, 180 e 200°C) no inchamento nas três direções anatômicas (Tabela 5.3). Quanto maior a temperatura de termorreificação, maior o decréscimo no inchamento da madeira em ambas as espécies.

Para os tratamentos a 180 e 200°C, quando comparados com a madeira sem tratamento de termorreificação, foram encontrados decréscimos no inchamento tangencial de 22,55 e 34,09% (*E. grandis*) e de 17,52 e 34,70% (*E. cloeziana*). Da mesma forma, para o inchamento radial os decréscimos foram de 17,94 e 33,04% para madeira de *E. grandis* e de 7,70 e 28,46% para madeira de *E. cloeziana*. As maiores alterações foram encontradas no inchamento longitudinal na madeira de *E. grandis*, em que foram alcançados decréscimos de 42,67% (180°C) e 60,00% (200°C). Para madeira de *E. cloeziana*, os decréscimos no inchamento longitudinal foram menores, de 23,94 e 35,21% nos tratamentos a 180 e 200°C.

Decréscimos nos inchamentos tangencial, radial e longitudinal em madeiras de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna*, *Corymbia citriodora*, *Pinus elliottii*, *Pinus taeda*, *Paulownia elongata*, *Carpinus betulus* e *Abis bornmulleriana* após realização de tratamentos de termorreificação foram relatados em pesquisas anteriores (ALMEIDA et al., 2009; KAYGIN et al., 2009; AYDEMIR et al., 2011; CADEMARTORI et al., 2012; CALONEGO et al., 2012; DUBEY et al., 2012; SEVERO et al., 2012; PRIADI; HIZIROGLU, 2013).

Já para a interação entre os fatores congelamento e temperatura, verificou-se que para madeira de *E. grandis* o congelamento foi significativo para o α_t e α_r quando ausente o processo de termorreificação, isto é, para os tratamentos MC os resultados médios de α_t e α_r foram significativamente menores quando comparados aos dos tratamentos M (Tabela 5.4). Os resultados médios do α_t e α_r para o tratamento MC foram 17,37 e 12,31% inferiores quando comparados ao tratamento M.

Para o α_i verificou-se na madeira de *E. grandis* que o congelamento foi significativo tanto na ausência do processo de termorreificação (20°C) quanto na temperatura mais severa (200°C) (Tabela 5.4). Já para madeira de *E. cloeziana* o congelamento só foi significativo no α_i na temperatura de 200°C, em que os resultados médios para o α_i foram significativamente menores na madeira em que ocorreu o processo de congelamento. Dessa forma, o tratamento combinado de congelamento e termorreificação a 200°C apresentou os menores resultados de α_i na madeira de ambas as espécies.

Tabela 5.4 - Desmembramento fatorial dos inchamentos tangencial (α_t), radial (α_r) e longitudinal (α_l) em função da interação entre os fatores congelamento e temperatura, para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

			Interação		
			Temperatura (°C)		
Espécie	Propriedade	Congelamento	20	180	200
<i>E. grandis</i>	α_t (%)	Sem	10,19 ^{±1,19} cB	7,05 ^{±1,02} bA	6,22 ^{±1,00} aA
		Com	8,42 ^{±1,05} cA	7,30 ^{±1,17} bA	6,00 ^{±0,92} aA
<i>E. grandis</i>	α_r (%)	Sem	6,01 ^{±0,94} cB	4,40 ^{±0,69} bA	3,91 ^{±0,63} aA
		Com	5,27 ^{±1,13} bA	4,82 ^{±1,10} bA	3,63 ^{±0,72} aA
<i>E. grandis</i>	α_l (%)	Sem	0,82 ^{±0,16} cB	0,43 ^{±0,12} bA	0,34 ^{±0,08} aB
		Com	0,69 ^{±0,16} cA	0,44 ^{±0,09} bA	0,27 ^{±0,08} aA
<i>E. cloeziana</i>	α_l (%)	Sem	0,71 ^{±0,18} bA	0,54 ^{±0,08} aA	0,54 ^{±0,13} aB
		Com	0,71 ^{±0,11} cA	0,55 ^{±0,06} bA	0,38 ^{±0,13} aA

Média^{±desvio padrão}; Para cada interação tem-se um tratamento – M: sem congelamento e 20°C; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C; α_t : inchamento tangencial (%); α_r : inchamento radial (%); α_l : inchamento longitudinal (%); F: estatística F; **: significativo em 1% de probabilidade de erro; ns: não significativo em 5% de probabilidade de erro. Médias com letras iguais, minúsculas na linha e maiúsculas na coluna, não possuem diferença estatisticamente significativa segundo teste de médias LSD de Fisher em 5% de probabilidade de erro.

Para a variação volumétrica (ΔV) verificou-se através de ANOVA fatorial (Apêndice C) que o fator congelamento foi significativo na madeira de *E. grandis* ($F = 6,79$; $p < 0,05$), entretanto não apresentou significância na madeira de *E. cloeziana* ($F = 0,05$; $p > 0,05$). O fator temperatura foi significativo para a ΔV tanto na madeira de *E. grandis* ($F = 114,59$; $p < 0,01$) quanto na madeira de *E. cloeziana* ($F = 141,61$; $p < 0,01$), dessa forma pelo menos duas temperaturas diferiram em relação ao efeito sobre a ΔV . A interação entre os fatores foi significativa apenas para a espécie *E. grandis* ($F = 9,35$; $p < 0,01$), indicando que os fatores congelamento e temperatura agiram de modo dependente sobre a ΔV .

Para a anisotropia verificou-se por meio de ANOVA fatorial (Apêndice C) que na madeira de *E. cloeziana* os fatores congelamento ($F = 6,29$; $p < 0,05$) e temperatura ($F = 6,57$; $p < 0,01$) foram significativos. A interação entre os fatores não foi significativa em ambas as espécies, dessa forma os fatores congelamento e temperatura agiram de maneira independente sobre a anisotropia. Diferentemente que na madeira de *E. cloeziana*, os fatores congelamento e temperatura não influenciaram significativamente a anisotropia na madeira de *E. grandis*.

O processo de congelamento ocasionou um decréscimo no valor da ΔV na madeira de *E. grandis* (Tabela 5.5). Através do desmembramento dos dados, realizado após constatada a significância na interação entre os fatores, verificou-se que no tratamento MC a ΔV apresentou decréscimo de 14,73%, em comparação com o tratamento controle (M).

Tabela 5.5 - Desmembramento fatorial da variação volumétrica (ΔV) e da anisotropia em função dos fatores congelamento e temperatura, para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Congelamento					
Espécie	Propriedade	Sem	Com	-	F
<i>E. grandis</i>	ΔV (%)	13,50 ^{±3,43}	12,68 ^{±2,72}	-	4,18*
<i>E. cloeziana</i>		16,23 ^{±2,92}	16,37 ^{±3,50}	-	0,06 ^{ns}
<i>E. grandis</i>	A	1,65 ^{±0,26}	1,66 ^{±0,24}	-	0,00 ^{ns}
<i>E. cloeziana</i>		1,77 ^{±0,35}	1,65 ^{±0,23}	-	5,41*
Temperatura (°C)					
Espécie	Propriedade	20	180	200	F
<i>E. grandis</i>	ΔV (%)	16,19 ^{±2,57} c	12,62 ^{±1,74} b	10,45 ^{±1,58} a	97,74**
<i>E. cloeziana</i>		19,41 ^{±1,92} c	16,40 ^{±1,75} b	12,86 ^{±1,71} a	140,78**
<i>E. grandis</i>	A	1,69 ^{±0,28}	1,63 ^{±0,22}	1,65 ^{±0,25}	0,59 ^{ns}
<i>E. cloeziana</i>		1,83 ^{±0,29} b	1,62 ^{±0,27} a	1,68 ^{±0,31} a	6,19**
Interação					
Temperatura (°C)					
Espécie	Propriedade	Congelamento	20	180	200
<i>E. grandis</i>	ΔV (%)	Sem	17,51 ^{±2,33} cB	12,25 ^{±1,54} bA	10,75 ^{±1,50} aA
		Com	14,93 ^{±2,15} cA	12,97 ^{±1,88} bA	10,16 ^{±1,63} aA

Média^{±desvio padrão}; Congelamento – Sem: engloba os tratamentos M + MT180 + MT200; Com: engloba os tratamentos MC + MCT180 + MCT200; Temperatura – 20°C: engloba os tratamentos M + MC; 180°C: engloba os tratamentos MT180 + MCT180; 200°C: engloba os tratamentos MT200 + MCT200; Para cada interação tem-se um tratamento – M: sem congelamento e 20°C; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C; ΔV : variação volumétrica (%); F: estatística F; *: significativo em 1% de probabilidade de erro; ^{ns}: não significativo em 5% de probabilidade de erro. Médias com letras iguais, minúsculas na linha e maiúsculas na coluna, não possuem diferença estatisticamente significativa segundo teste de médias LSD de Fisher em 5% de probabilidade de erro.

O efeito significativo do congelamento na variação volumétrica e nos inchamentos radial e tangencial observados na madeira de *E. grandis* pode estar relacionado com o teor de

umidade inicial da madeira dessa espécie no momento do congelamento. O teor de umidade na madeira de *E. grandis* foi 100% superior ao da madeira de *E. cloeziana*. De acordo com Ilıc (1995) maiores teores de umidade são capazes de gerar forças elevadas no interior do lúmen celular, tornando a célula mais rígida e menos suscetível aos fenômenos de contração e inchamento.

Nos tratamentos a 180 e 200°C, constatou-se que os decréscimos apresentados na ΔV foram ocasionados apenas pelo processo de termorretificação, isto é, para os processos combinados de congelamento e termorretificação, os resultados da ΔV não diferiram estatisticamente dos apresentados nos tratamentos de apenas termorretificação (Tabela 5.5).

O aumento da estabilidade dimensional observada após a termorretificação está relacionado com a modificação química apresentada na madeira tratada. A hemicelulose é o constituinte químico mais hidrofílico (HILL, 2006) presente na madeira e também o mais instável termicamente. Durante a termorretificação ocorre a degradação da hemicelulose, reduzindo a quantidade de grupos OH livres, diminuindo a acessibilidade da água na madeira (BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006; DEL MENEZZI; TOMASELLI, 2006; ATES et al., 2009). Dessa forma, quanto menor a quantidade de grupos OH livres maior será a estabilidade térmica da madeira.

Para madeira de *E. cloeziana*, os processos de congelamento e termorretificação causaram decréscimos na anisotropia da madeira. Esses decréscimos estão relacionados às maiores reduções no inchamento tangencial quando comparado com o inchamento radial, após realizações dos tratamentos térmicos (Tabela 5.3). Entretanto, mesmo com o decréscimo, a madeira dessa espécie continuou dentro da amplitude anisotrópica considerada normal, que conforme Moreschi (2005) fica entre 1,6 e 1,9.

5.3.3.2 Eficiência anti-inchamento (ASE)

Ao analisar os resultados do tratamento MC, verificou-se para a madeira de *E. grandis* uma ASE positiva, enquanto que para madeira de *E. cloeziana* o resultado apresentado foi negativo, isto é, a madeira no tratamento MC apresentou maior inchamento do que no tratamento M (Figura 5.2). Como citado anteriormente para variação volumétrica, acredita-se que o maior teor de umidade inicial da madeira de *E. grandis* foi o responsável pela maior ASE no tratamento MC, visto que maiores teores de umidade são capazes de gerar maiores transformações na parede celular durante o processo de congelamento (ILIC, 1995).

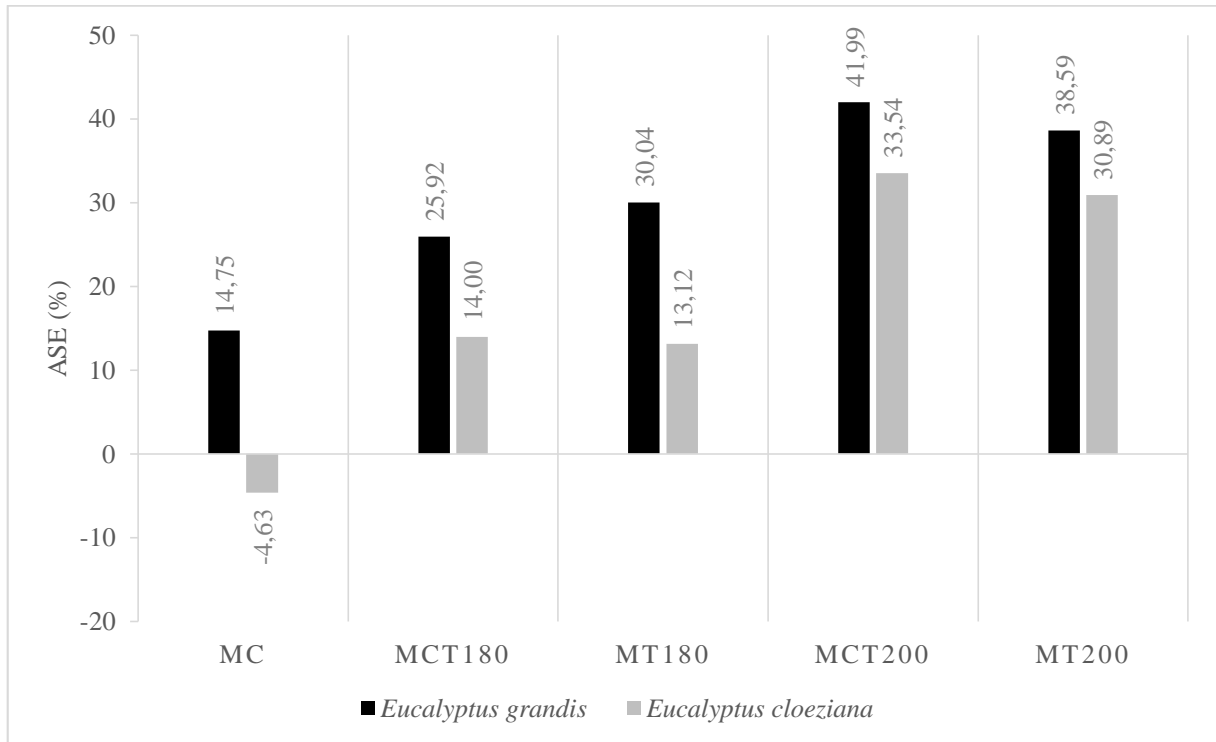


Figura 5.2 – Eficiência anti-inchamento (ASE) para a madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* submetida a diferentes tratamentos térmicos. MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C.

Não foram encontradas grandes variações para a ASE nos tratamentos em que houve termorretificação a mesma temperatura, isto é, 180°C (MCT180 e MT180) e 200°C (MCT200 e MT200) (Figura 5.2). Dessa forma, acredita-se que o processo de congelamento, quando combinado com a termorretificação, não foi capaz de melhorar significativamente os resultados da ASE.

Para os tratamentos de termorretificação, os maiores ASE foram encontrados sob temperatura de 200°C, isto é, quanto maior a temperatura de termorretificação melhores os resultados para essa propriedade (Figura 5.2). Entretanto, os tratamentos de termorretificação com temperatura mais branda (MCT180 e MT180) foram suficientes para alterar a ASE, com acréscimos aproximados de 28,0% para madeira de *E. grandis* e 14,0% para madeira de *E. cloeziana*.

Nesse contexto, Cademartori (2012) em seu estudo com três eucaliptos observou que quanto maior a temperatura de termorretificação, maiores os acréscimos na ASE, entretanto ressaltou que outras características intrínsecas da madeira podem ser afetadas negativamente em temperaturas elevadas de termorretificação, como no caso as propriedades mecânicas.

Resultados de acréscimos na ASE após realização de diferentes tratamentos de termorreificação foram relatados em pesquisas anteriores (ESTEVEES et al., 2008b; AKYILDIZ et al., 2009; ALMEIDA et al., 2009; CADEMARTORI, 2012; DUBEY et al., 2012; SRINIVAS; PANDEY, 2012).

5.3.4 Avaliação da higroscopicidade

5.3.4.1 Absorção (AA) e taxa de absorção (T_{AA}) em água

A absorção em água da madeira tratada termicamente apresentou variação similar nas duas espécies estudadas. Entretanto, cada espécie apresentou alguma peculiaridade em comparação com a outra.

Para madeira de *E. grandis*, observou-se que em 12 horas de imersão, os tratamentos se separaram em três grupos (Figura 5.3A). O grupo 1 foi o que apresentou maior AA, em torno de 24,0% para os tratamentos M e MC. O grupo 2 apresentou AA intermediária, em torno de 16,5% para os tratamentos MCT180, MT180 e MT200. O grupo 3 apresentou a menor AA, de 13,7% para o tratamento MCT200.

Já em 120 horas de imersão, o quadro da AA foi alterado em função dos tratamentos térmicos na madeira de *E. grandis* (Figura 5.3A). Observou-se nitidamente a separação da máxima AA entre todos os tratamentos realizados, em que o MT200 apresentou a menor AA (50,70%), seguido dos tratamentos MCT200 (54,11%), MT180 (57,63%), MCT180 (62,92%), MC (66,81%) e M (69,59%). Verificou-se também que os tratamentos em que houve congelamento e posterior termorreificação (MCT180 e MCT200) apresentaram maiores valores de AA, em comparação com os tratamentos de apenas termorreificação (MT180 e MT200).

Para madeira de *E. cloeziana*, a AA em 12 e 120 horas de imersão apresentou a mesma tendência em função dos tratamentos realizados, em que separou-se os tratamentos em 4 grupos distintos (Figura 5.3B). O grupo 1 constituiu-se apenas do tratamento MC, apresentando a maior AA em 12 e 120 horas de imersão, 12,47 e 39,44% respectivamente. O grupo 2 constituiu-se do tratamento M, com AA menor que o tratamento MC nas mesmas condições, de 11,46 e 35,68%.

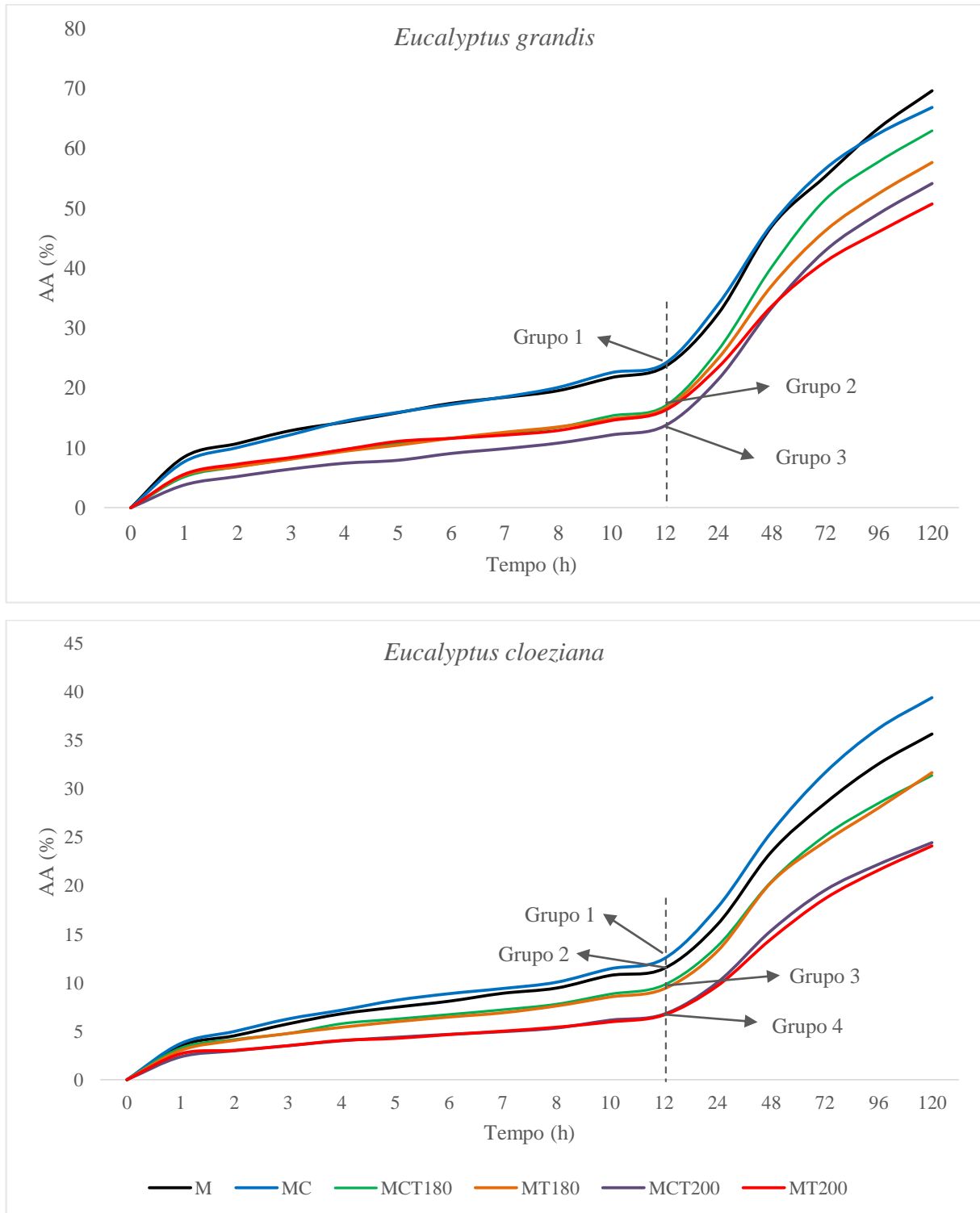


Figura 5.3 – Absorção em água (AA) em porcentagem após ciclos de imersão para a madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* submetida a diferentes tratamentos térmicos. M: sem congelamento e 20°C; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C.

Para divisão dos grupos 3 e 4 preponderou a temperatura de termorretificação utilizada (Figura 5.3B). Na união dos tratamentos MCT180 e MT180 formou-se o grupo 3, com AA de

aproximadamente 8,60 e 31,60% em 12 e 120 horas de imersão. O grupo 4 apresentou a menor AA, com AA de aproximadamente 6,00 e 24,30% para os tratamentos MCT200 e MT200, respectivamente em 12 e 120 horas de imersão.

Nota-se que para ambas as espécies, a AA foi reduzida conforme aumento da temperatura de termorretificação. Em comparação com o tratamento M (controle), a AA no tratamento MT200 foi reduzida em, aproximadamente, 27,14% na madeira de *E. grandis* e 32,37% na madeira de *E. cloeziana*. Da mesma forma, os tratamentos com temperatura mais branda (MCT180 e MT180) já foram suficientes para modificar a AA em ambas as espécies.

Para Cademartori (2012), em estudo com três espécies de eucalipto, a AA apresentou uma correlação significativa e negativa com a massa específica básica da madeira. Da mesma forma que na presente pesquisa, o autor encontrou maiores valores de AA para madeira de *E. grandis* quando comparado com *E. cloeziana*, visto que a primeira espécie apresenta massa específica básica inferior. A explicação para maior AA em madeiras com menor massa específica básica está relacionada com a maior quantidade de espaços vazios na estrutura lenhosa, causando uma maior facilidade na absorção da água (CADEMARTORI, 2012). Outros fatores influentes na AA são a permeabilidade e a estrutura anatômica da madeira.

Dessa forma, observa-se na Figura 5.3 que a AA em 120 horas de imersão ainda foi crescente, ou seja, a madeira não absorveu a quantidade máxima de água possível. Sugere-se que esse fato possa explicar a maior AA no tratamento MC na madeira de *E. cloeziana* em comparação com o tratamento M. Para alguns autores (COOPER et al., 1970; ILIC, 1995) o processo de congelamento da madeira aumenta a permeabilidade do material, o que pode facilitar a absorção inicial da água, entretanto a saturação máxima pode ocorrer no mesmo intervalo de tempo.

Já para a T_{AA} verificou-se a mesma tendência de resultado que na AA. Em ambas as espécies a T_{AA} máxima foi verificada na primeira hora de imersão (Figura 5.4).

Para a madeira de *E. grandis*, o tratamento controle (M) apresentou a maior T_{AA} máxima, de 0,75 g/h (Figura 5.4A). O tratamento de congelamento (MC) apresentou T_{AA} máxima de 0,68 g/h, isto é, 9,33% inferior a T_{AA} máxima do tratamento M. Entretanto, a partir da segunda hora de imersão pode-se observar uma aproximação com posterior sobreposição das linhas dos tratamentos M e MC, indicando similaridade na T_{AA} .

Já os tratamentos MCT180, MT180 e MT200 apresentam T_{AA} máxima semelhantes, de aproximadamente 0,45 g/h (Figura 5.4A). A menor T_{AA} máxima para madeira de *E. grandis* foi encontrada no tratamento MCT200 (0,32 g/h), corroborando com os resultados encontrados para AA (Figura 5.3A).

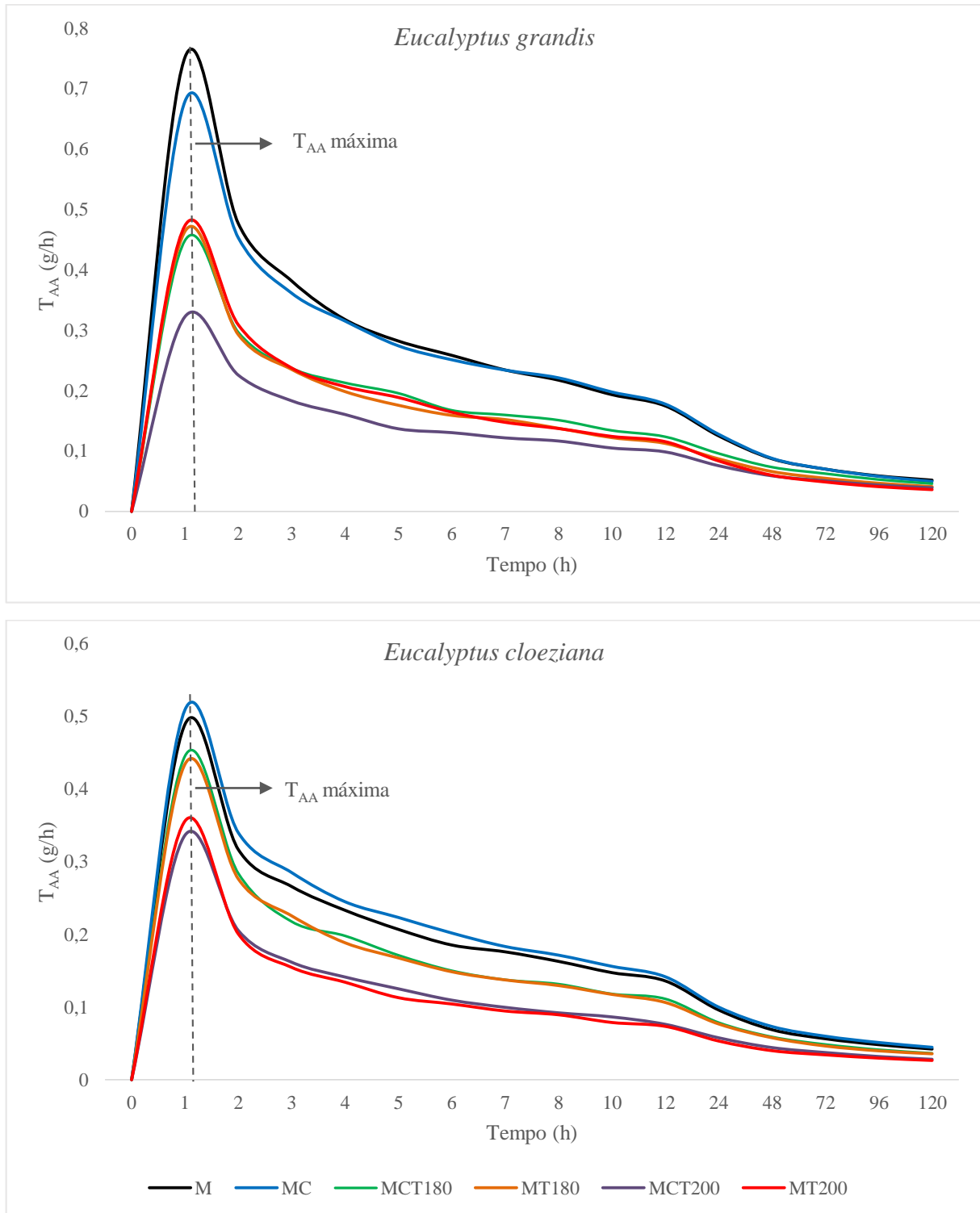


Figura 5.4 – Taxa de absorção em água (AA) em gramas por hora (g/h) após ciclos de imersão para a madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* submetida a diferentes tratamentos térmicos. M: sem congelamento e 20°C; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C.

Para madeira de *E. cloeziana* observa-se que a T_{AA} máxima apresentou tendência em função da termorretificação (Figura 5.4B). As maiores taxas de absorção máxima foram obtidas nos tratamentos M e MC, de aproximadamente 0,50 g/h. Os tratamentos com termorretificação a 180°C (MCT180 e MT180) apresentaram taxas de absorção máxima de 0,44 g/h, resultado intermediário quando comparado com os outros tratamentos. Já os tratamentos com termorretificação a 200°C (MCT200 e MT200) apresentaram as menores taxas de absorção máxima, em torno de 0,34 g/h.

Após 120 horas de imersão observou-se para ambas as espécies o decréscimo gradual da T_{AA} (Figura 5.4). Mesmo com a proximidade das linhas, demonstrando o comportamento cinético da T_{AA} , verificou-se que os tratamentos em que houve termorretificação ainda apresentavam menores valores de T_{AA} . Para madeira de *E. grandis* a T_{AA} após 120 horas de imersão foi de aproximadamente 0,043 g/h (M e MC), 0,036 g/h (MCT180 e MT180) e 0,027 g/h (MCT200 e MT200). Da mesma forma, para madeira de *E. cloeziana* a T_{AA} foi de 0,050 g/h (M e MC), 0,043 g/h (MCT180 e MT180) e 0,038 g/h (MCT200 e MT200).

Com base na cinética de AA e T_{AA} , verificou-se que quanto maior a temperatura de termorretificação empregada, melhores foram os resultados alcançados. Para Hill (2006), a redução dessas propriedades após a realização dos tratamentos de termorretificação, está relacionada com a redução do número de sítios primários de absorção (grupos OH) dentro da parede celular da madeira, resultado da degradação e/ou remoção das hemiceluloses. Resultados semelhantes aos apresentados nessa pesquisa para a AA e a T_{AA} , em diferentes tratamentos de termorretificação, foram relatados anteriormente (KARTAL et al., 2007; CADEMARTORI, 2012; DUBEY et al., 2012).

5.3.4.2 Eficiência a repelência de água (WRE)

Os resultados da eficiência a repelência de água apresentaram tendências diferentes entre as espécies estudadas (Figura 5.5). Para a madeira de *E. grandis* em todos os tratamentos houveram resultados de WRE positivos. Para os tratamentos em que houve tratamento de termorretificação, maiores WRE foram obtidas em tratamentos sem a combinação com o processo de congelamento, isto é, nos tratamentos MT180 e MT200. Dessa forma, verifica-se que o congelamento afetou de maneira negativa a WRE quando combinado com a termorretificação.

Para a madeira de *E. cloeziana* a WRE no tratamento MC apresentou resultado negativo, demonstrando que quando realizado individualmente, o congelamento causa uma maior

absorção de água na madeira em comparação com o material sem tratamento (Figura 5.5). Nos tratamentos em que houve termorretificação com temperatura semelhante, os resultados foram similares, de aproximadamente 11,5% para os tratamentos MCT180 e MT180 e 32,0% para os tratamentos MCT200 e MT200.

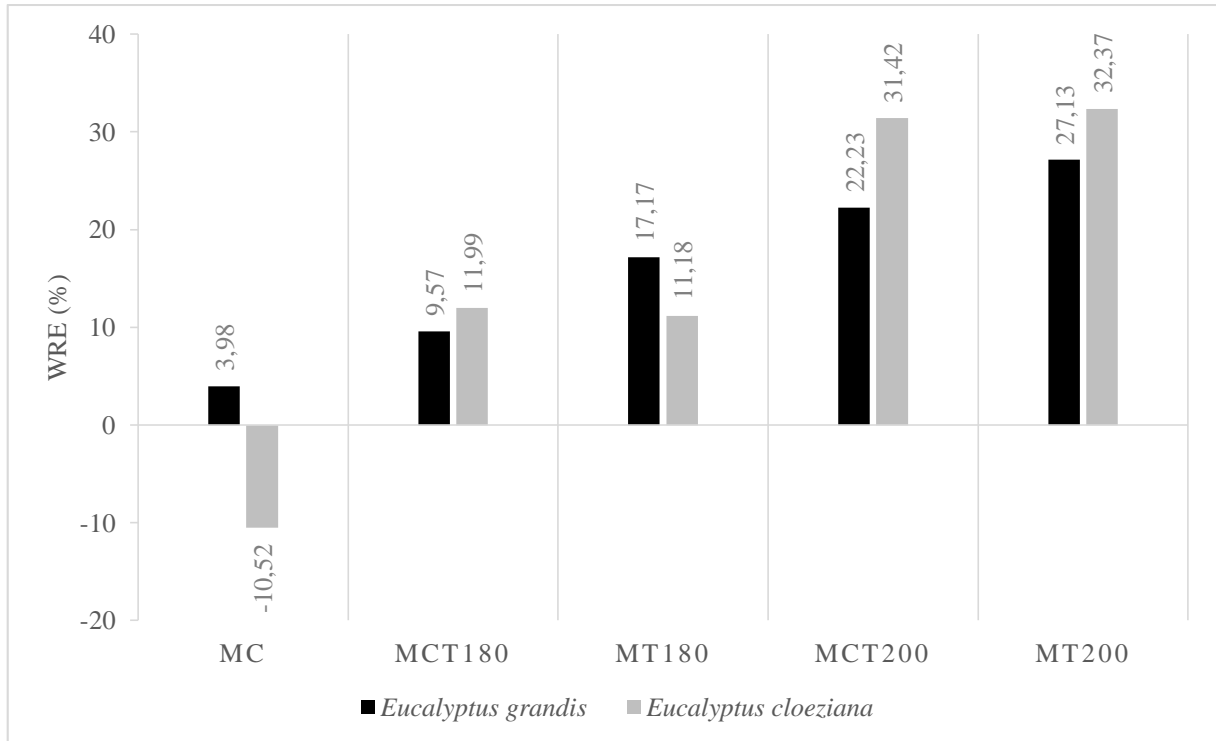


Figura 5.5 – Eficiência a repelência de água (WRE) para a madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* submetida a diferentes tratamentos térmicos. MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C.

A maior eficiência a repelência da água após a termorretificação da madeira está ligada à baixa acessibilidade dos grupos OH, degradados pela ação da temperatura principalmente nas hemiceluloses. No presente trabalho foram verificados decréscimos no conteúdo de holocelulose (Capítulo 4, Figura 4.1) na faixa de 13,0 e 16,0% para madeira de *E. grandis* e 10,0 e 14,0% para madeira de *E. cloeziana*, respectivamente para tratamentos sob temperatura de 180 e 200°C.

5.4 Conclusão

Após implementações e análises da influência dos tratamentos realizados sobre as propriedades físicas verificou-se que:

- O congelamento quando analisado individualmente não ocasionou perdas de massa na madeira de *E. grandis* e *E. cloeziana*, ao contrário, houveram mínimos incrementos em massa. Para madeira de *E. grandis* o processo combinado de congelamento e termorretificação reduziu as perdas de massa. Em ambas as espécies, as maiores perdas de massa foram encontradas nos tratamentos com maior temperatura de termorretificação;
- Os tratamentos de congelamento e termorretificação não alteraram significativamente a massa específica básica da madeira de ambas as espécies;
- Para o teor de umidade de equilíbrio foram encontrados acréscimos após a realização do processo de congelamento em ambas as espécies. Verificou-se que quando combinado com a termorretificação, o congelamento aumentou o teor de umidade de equilíbrio apenas na temperatura de 180°C para *E. grandis* e 200°C para *E. cloeziana*. Em ambas as espécies, o congelamento aumentou significativamente o teor de umidade de equilíbrio quando ausente o processo de termorretificação. O processo de termorretificação reduziu significativamente o teor de umidade de equilíbrio, sendo que quanto maior a temperatura maiores foram os decréscimos;
- Para a estabilidade dimensional, verificou-se que o congelamento sem a termorretificação reduziu os inchamentos tangencial, radial e a variação volumétrica na madeira de *E. grandis*, e o inchamento longitudinal em ambas as espécies. Para o inchamento longitudinal também foram observados decréscimos no tratamento combinado a 200°C. Já a termorretificação causou melhoria significativa nas propriedades de inchamento tangencial, radial e longitudinal, variação volumétrica e eficiência anti-inchamento em ambas as espécies, sendo os melhores resultados alcançados sob temperatura de 200°C. A anisotropia da madeira de *E. cloeziana* foi reduzida com utilização do congelamento e da termorretificação;
- Para a higroscopicidade, verificou-se que na madeira de *E. grandis* o processo combinado de congelamento e termorretificação apresentou resultados superiores de absorção e eficiência a repelência de água quando comparado com os tratamentos de apenas termorretificação. Na madeira de *E. cloeziana* o processo de apenas congelamento ocasionou maiores resultados de absorção e eficiência a repelência de água do que a madeira sem tratamento. Para ambas as espécies, quanto maior a temperatura de termorretificação, melhores foram os resultados de absorção, taxa e eficiência a repelência de água.

CAPÍTULO 6 - PROPRIEDADES MECÂNICAS DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis* E *Eucalyptus cloeziana* SUBMETIDA A TRATAMENTOS TÉRMICOS

6.1 Introdução

Tratamentos térmicos na madeira tem por principal objetivo aumentar as propriedades biológicas e de estabilidade dimensional do material. Caracterizam-se também por oferecer uma alternativa a tratamentos químicos tradicionais da madeira, que causam significativos impactos ambientais (KORKUT; BUDAKÇI, 2009). Atualmente, pesquisadores desenvolvem métodos para aumentar a qualidade da madeira de diferentes espécies florestais, principalmente as de plantios de rápido crescimento, com o objetivo de fornecer um material de alta qualidade para o mercado consumidor. Entretanto, dependendo da severidade dos tratamentos realizados ocorrem reduções significativas das propriedades mecânicas da madeira, fato indesejado e que pode inutilizar o material para determinadas situações.

Estudos anteriores demonstraram que após a realização de processos de termorretificação a rigidez da madeira a flexão estática pode aumentar (PFRIEM et al., 2010; TODOROVIC et al., 2012), diminuir (CADEMARTORI et al., 2012; BAL; BEKTAŞ, 2013; KAČÍKOVÁ et al., 2013) e também não sofrer alterações significativas (CALONEGO et al., 2012). Por outro lado, a resistência da madeira a flexão estática apresenta decréscimo significativo (ESTEVES et al., 2007; CADEMARTORI et al., 2012; CALONEGO et al., 2012; SRINIVAS; PANDEY, 2012; CADEMARTORI et al., 2013b). Foram também observadas reduções na resistência máxima ao impacto (BOONSTRA et al., 2007a; KORKUT; BUDAKÇI, 2009; BAL; BEKTAŞ, 2013) e na dureza superficial (UNSAI et al., 2003; KORKUT et al., 2008; KORKUT; BUDAKÇI, 2009). Já para a resistência máxima a compressão paralela, foram encontrados resultados de acréscimo (BOONSTRA et al., 2007a), decréscimos (KORKUT; BUDAKÇI, 2009; GUNDUZ et al., 2010; BAL; BEKTAŞ, 2013) e não variação (CALONEGO et al., 2012; WIDMANN et al., 2012) da propriedade após realização de diferentes processos de termorretificação.

O congelamento da madeira consiste em um tratamento menos conhecido, em que suas principais vantagens são a redução da contração e defeitos de secagem da madeira (ILIC, 1995; AWOYEMI, 2006), aumento da difusão ou permeabilidade da madeira (GLOSSOP, 1994; ILIC, 1995), na redução do colapso (CHEN; COOPER, 1974; ILIC, 1995) e na redução de rachaduras (CHEN; COOPER, 1974; ILIC, 1999). Para Ilic (1995) o fenômeno de congelamento causa uma

tensão de compressão na parede celular, aumentando a sua rigidez. Entretanto, dependendo da taxa de congelamento empregada no processo, Szmurka et al. (2013) afirmaram que o congelamento pode causar decréscimos significativos na resistência e rigidez a flexão estática, a tração, a compressão paralela, a dureza Janka e ao cisalhamento da madeira. Os mesmos autores afirmaram que quanto menor a taxa de congelamento, maiores são os danos na resistência da madeira.

Dessa forma, ressalta-se que para otimização dos tratamentos de termorreificação e congelamento devem ser adotadas algumas restrições nos parâmetros de tratamento, principalmente quanto a espécie utilizada, severidade do tratamento e utilização final do produto desenvolvido. Assim, além do acréscimo de qualidade quanto as propriedades físicas, biológicas e colorimétricas, restringir-se-á o mínimo possível a madeira modificada a solicitações estruturais normalmente empregadas nesse material de construção.

Nesse contexto, o objetivo desse capítulo foi avaliar o efeito de diferentes tratamentos térmicos de termorreificação e congelamento nas propriedades mecânicas das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

6.2 Material e métodos

6.2.1 Seleção da matéria prima e tratamentos térmicos

A seleção da matéria prima e os tratamentos térmicos utilizados nesse capítulo, para posterior caracterização das propriedades mecânicas da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*, já foram descritos anteriormente no Capítulo 3.

6.2.2 Amostragem

O desdobro das toras foi realizado em uma serra-fita horizontal simples, com cortes tangenciais e radiais (casca-á-casca) retirando-se tábuas de uma polegada e o pranchão central, incluindo a medula, com 8 cm de espessura. Posteriormente, o material foi transportado para o Laboratório de Produtos Florestais 2 – LPF 2, em que, com auxílio de serra fita, aplainadora, serra circular e destopadeira confeccionaram-se, do pranchão central, os corpos de prova para cada ensaio mecânico (Tabela 6.1).

Tabela 6.1 – Ensaio mecânicos, dimensões e normativas utilizadas para caracterização da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Ensaio	Dimensões	Norma
Flexão estática	2,0 x 2,0 x 35,0 cm ³	ASTM D143 (ASTM, 2000)
Flexão dinâmica	2,0 x 2,0 x 30,0 cm ³	NBR 7190 (ABNT, 1997)
Compressão paralela	2,5 x 2,5 x 10,0 cm ³	ASTM D143 (ASTM, 2000)
Dureza Janka*	3,0 x 3,0 x 10,0 cm ³	ASTM D143 (ASTM, 2000)

*Ensaio com dimensões adaptadas.

6.2.3 Ensaio mecânicos

6.2.3.1 Flexão estática

Os ensaios de flexão estática foram realizados a partir da adaptação da norma da *American Society for Testing and Materials* - ASTM D143-94 (ASTM, 2000). Com a utilização de corpos de prova de seção transversal de 2 x 2 cm², fixou-se o vão de 14 vezes a altura e a velocidade de ensaio para 1,04 mm/min.

Os corpos de prova foram ensaiados em equilíbrio (20 ± 2°C e 65 ± 5% de UR) com auxílio de uma máquina universal de ensaios EMIC[®] com capacidade de 30 kN. Utilizou-se uma célula de carga de 5000 N. Dessa forma, obtiveram-se para cada tratamento o módulo de elasticidade (MOE) e o módulo de ruptura (MOR), isto é, respectivamente a rigidez e a resistência do material analisado.

6.2.3.2 Flexão dinâmica

O teste de flexão dinâmica ou resistência ao impacto, conforme norma NBR 7190 (ABNT, 1997), foi realizado em um equipamento denominado Pêndulo de Charpy. O procedimento consistiu na queda de um pêndulo, de uma altura de 1 m, diretamente no corpo de prova, disposto em um vão de 24 cm. Dessa forma, obtiveram-se os trabalhos absorvidos (W), em joules, para cada tratamento. Com os valores do W calculou-se a resistência máxima ao impacto (F_{máx}) pela Equação 6.1.

$$F_{\text{máx}} = \frac{1000 \cdot W}{b \cdot h} \quad \text{Equação 6.1}$$

Em que: $F_{\text{máx}}$ = resistência máxima ao impacto, (kJ/m^2); W = trabalho absorvido, (J); b e h = dimensões transversais dos corpos de prova, (mm).

6.2.3.3 Compressão paralela

O ensaio de resistência à compressão paralela às fibras foi realizado em uma máquina universal de ensaios (EMIC) com célula de carga de 30kN. O ensaio procedeu-se conforme o segundo método da norma da ASTM D-143 (ASTM, 2000), com corpos de prova de $2,5 \times 2,5 \times 10 \text{ cm}^3$. Dessa maneira, obteve-se a resistência máxima a compressão paralela ($\sigma_{\text{máx}}$) para cada tratamento realizado.

6.2.3.4 Dureza Janka

O ensaio de dureza Janka foi realizado com auxílio de uma máquina universal de ensaios (EMIC). O ensaio procedeu-se conforme adaptação da norma da ASTM D-143 (ASTM, 2000). Foi realizada uma penetração em cada corpo de prova na extremidade radial, tangencial e longitudinal. A esfera utilizada no ensaio possuía 11,3 mm de diâmetro, em que foi avaliada a carga máxima necessária para penetração de metade de seu diâmetro nos corpos de prova. De maneira contínua, a carga foi aplicada ao longo do ensaio a uma velocidade de movimento da cruzeta móvel de 6 mm/min.

6.2.4 Análise dos dados

A análise estatística dos dados foi realizada através de análise de variância (ANOVA) fatorial. Primeiramente foram verificadas a normalidade e homogeneidade de variância dos dados, pressupostos antes de qualquer teste paramétrico, respectivamente com os testes White e Shapiro-Wilk. Verificou-se que os conjuntos de dados, em todas as propriedades, apresentaram normalidade ($p > 0,05$) e homogeneidade de variância ($p > 0,05$).

Na ANOVA considerou-se arranjo fatorial 2×3 , com congelamento (2 níveis, sem e com) e temperatura (3 níveis, 20, 180 e 200°C), sendo as médias comparadas pelo teste F em 5% de probabilidade de erro. Em caso de rejeição da hipótese nula ($p < 0,05$) foi realizado desmembramento dos dados, e as médias dentro de cada tratamento foram comparadas pelo teste de médias LSD (*Least Significant Difference*) de Fisher, em 5% de probabilidade de erro.

6.3 Resultados e discussão

6.3.1 Flexão estática

Conforme análise de variância fatorial (Apêndice D), verificou-se que o fator congelamento só foi significativo para o MOR na madeira de *E. grandis* ($F = 13,36$; $p < 0,01$). Já o fator temperatura foi significativo para o MOE de *E. grandis* ($F = 8,19$; $p < 0,01$), para o MOR de *E. grandis* ($F = 10,51$; $p < 0,01$) e de *E. cloeziana* ($F = 29,32$; $p < 0,01$), mostrando que pelo menos duas temperaturas diferiram em relação ao efeito sobre o MOR. Para a interação entre os fatores congelamento e temperatura, a não significância ($p > 0,05$) indica que os fatores agiram de maneira independente sobre o MOE e o MOR.

A rigidez e resistência a flexão estática, na madeira de ambas as espécies, apresentaram pequena tendência a redução nos tratamentos em que houve congelamento em comparação aos tratamentos sem congelamento. Entretanto, somente o decréscimo de 12,46% apresentado no MOR de *E. grandis* foi significativo (Tabela 6.2).

De acordo com Szmurku et al. (2013), a pressão desenvolvida pela expansão do gelo durante o processo de congelamento pode ser capaz de quebrar algumas ligações entre as moléculas de água e a madeira, sendo possível a criação de microfissuras na estrutura da parede celular, reduzindo a resistência mecânica. O fato de não ter acontecido perda significativa de resistência na madeira de *E. cloeziana* pode estar relacionado ao menor teor de umidade (~70%) presente na madeira durante o congelamento, em comparação com a madeira de *E. grandis* (~140%). Ilic (1995) reportou em seu estudo que, especialmente em altos teores de umidade, a transformação da água em gelo dentro do lúmen na célula causa uma tensão de compressão na parede celular, o que pode causar danos na sua estrutura.

Outro fator importante foi analisado por Szmurku et al. (2013) que, em estudo com madeira da espécie *Picea abies*, mostraram que a taxa de congelamento afeta diretamente a resistência da madeira. Os mesmos autores comprovaram que quanto menor a taxa de congelamento, maior é o efeito negativo observado. Para taxa de congelamento de $-10^{\circ}\text{C}/\text{hora}$ o MOR e o MOE sofreram decréscimos de 4 e 2% respectivamente. Já pra taxa de congelamento de $-1^{\circ}\text{C}/\text{hora}$ as mesmas propriedades sofreram decréscimo de 20 e 24% respectivamente. Nesse sentido, os resultados encontrados no presente estudo, com taxa de congelamento de $-2,4^{\circ}\text{C}/\text{hora}$, foram melhores que os reportados por Szmurku et al. (2013).

Tabela 6.2 – Desmembramento fatorial do módulo de elasticidade (MOE) o do módulo de ruptura (MOR) em função dos fatores congelamento e temperatura, para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Congelamento					
Espécie	Propriedade	Sem	Com	-	F
<i>E. grandis</i>	MOE (GPa)	10,93 ^{±1,39}	10,99 ^{±1,06}	-	0,13 ^{ns}
<i>E. cloeziana</i>		14,26 ^{±1,63}	14,08 ^{±1,58}	-	0,50 ^{ns}
<i>E. grandis</i>	MOR (MPa)	69,53 ^{±16,97}	60,87 ^{±16,31}	-	11,77 ^{**}
<i>E. cloeziana</i>		109,44 ^{±18,94}	107,01 ^{±21,60}	-	0,61 ^{ns}
Temperatura (°C)					
Espécie	Propriedade	20	180	200	F
<i>E. grandis</i>	MOE (GPa)	10,47 ^{±1,13} a	11,06 ^{±1,16} b	14,53 ^{±1,81} b	8,33 ^{**}
<i>E. cloeziana</i>		13,94 ^{±1,41}	14,03 ^{±1,52}	14,53 ^{±1,81}	2,23 ^{ns}
<i>E. grandis</i>	MOR (MPa)	72,08 ^{±12,20} b	64,47 ^{±16,68} a	58,82 ^{±19,49} a	9,62 ^{**}
<i>E. cloeziana</i>		119,99 ^{±12,28} c	109,70 ^{±19,94} b	95,07 ^{±19,51} a	29,49 ^{**}

Média^{±desvio padrão}; Congelamento – Sem: engloba os tratamentos M + MT180 + MT200; Com: engloba os tratamentos MC + MCT180 + MCT200; Temperatura – 20°C: engloba os tratamentos M + MC; 180°C: engloba os tratamentos MT180 + MCT180; 200°C: engloba os tratamentos MT200 + MCT200; MOE: módulo de elasticidade; MOR: módulo de ruptura; F: estatística F; *: significativo em 1% de probabilidade de erro; ns: não significativo em 5% de probabilidade de erro. Médias com letras minúsculas iguais na linha não possuem diferença estatisticamente significativa segundo teste de médias LSD de Fisher em 5% de probabilidade de erro.

Em congelamento a -30°C por 20h em *Picea abies*, Campean et al. (2008) encontraram redução no MOR de, aproximadamente, 6%. Em pesquisa com as espécies *Ochroma lagopus*, *Cryptomeria japonica*, *Picea* sp., *Cercidiphyllum japonica*, *Larix leptolepis* e *Zelkova serrata*, Mishiro (1990) verificou que, para maiores teores de umidade e menores valores de massa específica, o efeito do congelamento (entre -20 a -140°C) sobre as propriedades mecânicas a flexão foi maior. O mesmo autor cita que o MOR foi mais sensível que o MOE ao tratamento de congelamento.

Para o fator temperatura, quando analisado individualmente, constatou-se diferença de resultados entre a rigidez e a resistência da madeira a flexão estática (Tabela 6.2). Para o MOE o efeito da temperatura foi positivo, em que para a madeira de *E. grandis* constatou-se um aumento significativo de 5,64 e 8,60% para os tratamentos a 180 e 200°C, respectivamente em comparação com o tratamento a 20°C (sem termorretificação) (Tabela 6.2). Nota-se também, que o tratamento com temperatura mais branda (180°C) apresentou resultados estatisticamente iguais em comparação com o tratamento mais severo (200°C) para o MOE na mesma espécie.

Já para a madeira de *E. cloeziana*, não foi encontrada diferença significativa no MOE entre os tratamentos com variação da temperatura.

De acordo com Esteves e Pereira (2009), o MOE apresenta tendência de aumento quando a madeira é submetida a termorretificações com temperaturas brandas, e de diminuir com temperaturas severas. Os mesmos autores citam que a variação para essa propriedade mecânica está relacionada com a perda de massa ocorrida durante o tratamento, em que perdas de até 4% sugerem um aumento, e perdas maiores um decréscimo para o MOE. Para madeira de *E. grandis* a perda de massa no presente estudo foi de 2,88 e 5,80% para tratamentos a 180°C e 200°C, e para *E. cloeziana* de 4,37 e 7,19% para as mesmas temperaturas (Capítulo 5, Figura 5.1). Mesmo com perda de massa superior a 4% em alguns tratamentos, o MOE não apresentou decréscimo. Esse resultado está ligado a diminuição significativa do teor de umidade de equilíbrio (Capítulo 5, Tabela 5.2) obtido com o aumento das temperaturas de termorretificação, ficando em torno de 8,00% para tratamentos a 180°C e 5,50% para 200°C. Conforme o ThermoWood Handbook (2003) a rigidez da madeira está relacionada com o seu conteúdo de umidade, em que menores teores de umidade proporcionam melhores propriedades mecânicas, corroborando com outras pesquisas (BODIG; JAYNE, 1982; KRETSCHMANN, 2010; CALONEGO et al., 2012).

Para Boonstra et al. (2007a), o aumento da rigidez da madeira termorretificada está relacionado a degradação das hemiceluloses. Esse fenômeno faz com que ocorra um aumento relativo na proporção de celulose cristalina e de ligações cruzadas da rede de lignina, proporcionando melhora na estrutura rígida das microfibrilas/fibrilas de celulose e nas características de resistência da lamela média e, conseqüentemente, na rigidez da madeira.

A variação do MOE em razão de tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio foi relatada em outras pesquisas, em que Calonego et al. (2012), em madeira da espécie *E. grandis* em tratamentos à 180 e 200°C, não encontrou modificações significativas para o MOE em relação a madeira não tratada. Já Pfriem et al. (2010), analisando termorretificação a 180°C em madeira nativa da espécie *Picea abies*, encontraram um aumento ~36% para o MOE. Para espécie *Fagus sylvatica*, em termorretificação a 170 e 190°C, Todorovic et al. (2012) encontraram aumento significativo no MOE de 4,70 e 4,37%, respectivamente. Reduções no MOE foram encontradas por Bal e Bektaş (2013), ~21% em *E. grandis* a 180°C, e por Kačíková et al. (2013), 9,45% em *Picea abies* a 187°C.

Para madeira de ambas as espécies estudadas, o fator temperatura foi significativo para o MOR. Observa-se que o aumento da temperatura ocasionou um decréscimo para essa propriedade (Tabela 6.2). Para madeira de *E. grandis* o MOR não apresentou diferença

significativa entre os tratamentos a 180 e 200°C, entretanto ambos diferiram do tratamento a 20°C. O decréscimo de resistência a flexão estática para a madeira de *E. grandis* foi de 10,57 e 18,40% para, respectivamente, os tratamentos a 180 e 200°C. Diferentemente, para a madeira de *E. cloeziana*, o MOR nos tratamentos a 180 e 200°C apresentou diferença significativa entre si e ambos foram diferentes do tratamento a 20°C. As perdas para a madeira dessa espécie foram de aproximadamente 8,58 e 20,76%.

Quanto maiores as temperaturas empregadas durante o tratamento de termorreificação, mais significativos são os decréscimos no MOR da madeira. Ao estudarem termorreificação em *Picea abies*, Kačíková et al. (2013) encontraram resultados mostrando que o decréscimo no MOR acontece de maneira exponencial conforme aumento da temperatura final do processo. Os mesmos autores relataram perdas de resistência à flexão estática de 24,83% a 187°C, chegando a 84,86 e 93,66% para temperaturas severas de 237 e 271°C respectivamente.

O decréscimo do MOR encontrados na presente pesquisa foram inferiores aos relatados por Calonego et al. (2012) em estudo com *E. grandis* para tratamentos a 180 e 200°C, em que foram obtidas reduções de 24 e 33% respectivamente. Para a madeira adulta da mesma espécie, Bal e Bektaş (2013) alcançaram perdas de resistência a flexão de 27,20% em temperatura final de 180°C.

De acordo com Todorovic et al. (2012), reduções significativas na resistência à flexão estática em madeira de *Fagus sylvatica* foram constatadas a partir de 190°C. Para madeira de alburno foram encontradas reduções de 24,59% a 190°C e 45,15% a 210°C. Já para madeira de cerne, os mesmos autores encontraram reduções de 28,47% a 190°C e 47,06% a 210°C.

Esteves et al. (2007), ao estudarem madeira de *E. globulus* tratada termicamente, concluíram que a resistência a flexão diminui de maneira mais significativa até perdas de massa de 10%, sendo esse decréscimo mais constante com perdas superiores a 14%. Os mesmo autores encontraram diminuição para o MOR de *E. globulus* de 35% para a perda de massa de 6% e de até 50% de perda de massa 9%. Esses resultados relatados pelos autores supracitados, para perdas de massa semelhantes, foram superiores aos encontrados nessa pesquisa, para ambas as espécies.

Outra explicação para a perda de resistência mecânica após realização dos tratamentos de termorreificação, está relacionada a modificação nos componentes químicos da madeira durante o tratamento. De acordo com alguns autores (BOONSTRA; TJEERDSMA, 2006; BRITO et al., 2008; CADEMARTORI et al., 2013a), durante a ação da temperatura na madeira, ocorre principalmente a degradação das hemiceluloses, já observadas no Capítulo 4, Figura 4.1. Para

Sweet e Winandy (1999) e Winandy e Lebow (2001) a degradação das hemiceluloses é a principal responsável pela perda de resistência mecânica na madeira.

6.3.2 Flexão dinâmica

Para o ensaio de flexão dinâmica verificou-se, por meio de ANOVA fatorial (Apêndice E), que a resistência máxima ao impacto ($F_{\text{máx}}$) não foi influenciada significativamente pelo fator congelamento. Diferentemente, tanto para a madeira de *E. grandis* quanto para de *E. cloeziana*, o fator temperatura foi significativo para a $F_{\text{máx}}$ ($F = 62,86$; $p < 0,01$ e $F = 131,24$; $p < 0,01$; respectivamente), assim pelo menos duas temperaturas diferiram em relação ao efeito sobre a $F_{\text{máx}}$. Já a interação entre os fatores foi significativa para a madeira de *E. grandis* ($F = 4,65$; $p < 0,05$), indicando que os fatores congelamento e temperatura agiram de modo dependente sobre a $F_{\text{máx}}$.

Para o fator congelamento quando analisado individualmente, os resultados encontrados não apresentaram tendência definida, de acréscimo ou decréscimo. De posse da interação entre os fatores congelamento e temperatura, desmembrou-se os resultados para a $F_{\text{máx}}$ (Tabela 6.3). Dessa forma, observou-se, com o teste de médias LSD de Fisher em 5% de probabilidade de erro, que o congelamento só foi significativo quando ausente o processo de termorretificação (180 e 200°C).

Na interação entre os fatores, o decréscimo significativo de 21,85% da $F_{\text{máx}}$ na madeira de *E. grandis* (46,44 – 36,31 kJ/m²) após realização do congelamento pode estar relacionado ao alto teor de umidade (~140%) presente nas amostras antes do congelamento. Szmurku et al. (2013) afirmaram que o decréscimo nas propriedades mecânicas da madeira sujeita a menores taxas de congelamento está relacionado a formação de cristais dentro do lúmen da célula. Quanto maior o teor de umidade na madeira, maiores os cristais formados durante a expansão da água em gelo, sendo possível a criação de microfissuras na estrutura da parede celular, reduzindo assim a resistência mecânica.

Analisando o fator temperatura individualmente, verificou-se que quanto maior a temperatura empregada na termorretificação, maior o decréscimo da resistência máxima ao impacto. Para madeira de *E. grandis* o decréscimo na $F_{\text{máx}}$ foi de 45,23 e 62,80% nos tratamentos a 180 e 200°C respectivamente, em comparação com o tratamento controle a 20°C. Para essa espécie, quanto maior a temperatura utilizada, mais significativo foi o efeito negativo, em que os tratamentos a 180 e 200°C diferiram estatisticamente entre si. Já para madeira de *E. cloeziana* não houve diferença significativa entre os tratamentos a 180 e 200°C. Entretanto,

ambos apresentaram decréscimos significativos de 49,92 e 52,17% em relação ao tratamento controle a 20°C.

Tabela 6.3 - Desmembramento fatorial da resistência máxima ao impacto ($F_{m\acute{a}x}$) em função dos fatores congelamento e temperatura, para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Congelamento					
Espécie	Propriedade	Sem	Com	-	F
<i>E. grandis</i>	$F_{m\acute{a}x}$ (kJ/m ²)	27,51 ^{±18,29}	25,35 ^{±13,78}	-	0,63 ^{ns}
<i>E. cloeziana</i>		48,80 ^{±22,67}	49,64 ^{±21,76}	-	0,05 ^{ns}
Temperatura (°C)					
Espécie	Propriedade	20	180	200	F
<i>E. grandis</i>	$F_{m\acute{a}x}$ (kJ/m ²)	41,26 ^{±16,88} c	22,60 ^{±9,72} b	15,35 ^{±6,86} a	59,08 ^{**}
<i>E. cloeziana</i>		74,22 ^{±18,69} b	37,17 ^{±7,95} a	35,50 ^{±9,09} a	133,34 ^{**}
Interação					
Temperatura (°C)					
Espécie	Propriedade	Congelamento	20	180	200
<i>E. grandis</i>	$F_{m\acute{a}x}$ (kJ/m ²)	Sem	46,44 ^{±17,85} bB	20,64 ^{±9,50} aA	15,08 ^{±7,20} aA
		Com	36,31 ^{±14,58} cA	24,66 ^{±9,67} bA	15,64 ^{±6,66} aA

Média^{±desvio padrão}; Congelamento – Sem: engloba os tratamentos M + MT180 + MT200; Com: engloba os tratamentos MC + MCT180 + MCT200; Temperatura – 20°C: engloba os tratamentos M + MC; 180°C: engloba os tratamentos MT180 + MCT180; 200°C: engloba os tratamentos MT200 + MCT200; Para cada interação tem-se um tratamento – M: sem congelamento e 20°C; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C; $F_{m\acute{a}x}$: resistência máxima ao impacto; F: estatística F; *: significativo em 1% de probabilidade de erro; ns: não significativo em 5% de probabilidade de erro. Médias com letras iguais, minúsculas na linha e maiúsculas na coluna, não possuem diferença estatisticamente significativa segundo teste de médias LSD de Fisher em 5% de probabilidade de erro.

De acordo com Korkut e Budakçi (2009), em estudo com *Sorbus aucuparia*, a $F_{m\acute{a}x}$ é uma das propriedades mecânicas mais afetadas durante o processo de termorreificação da madeira, sendo o decréscimo dessa propriedade diretamente proporcional ao aumento da temperatura e tempo de tratamento. Os mesmos autores, em tratamentos com duração de 6 horas com temperaturas de 150 e 180°C, encontraram reduções de 16,33 e 32,25% na $F_{m\acute{a}x}$.

Os resultados encontrados na presente pesquisa são semelhantes aos relatados por Bal e Bektaş (2013). Os autores também afirmaram que quanto maior a temperatura e o tempo empregados durante o processo de termorreificação, maiores as perdas de $F_{m\acute{a}x}$. Para

parâmetros similares a presente pesquisa, com 4 horas e 180°C, Bal e Bektaş (2013) encontraram decréscimos na resistência máxima ao impacto de 58,72 e 42,18% para, respectivamente, lenho juvenil e adulto de *E. grandis*. Já em estudo com três espécies florestais, sob condições de hidrotermólise a 165°C por 3 horas e secagem (cura) a 180°C por 6 horas, Boonstra et al. (2007a) também encontraram grandes perdas de resistência máxima ao impacto, de 56% para *Pinus sylvestris*, 79% para *Picea abies* e 80% para *Pinus radiata*.

Para explicar o maior decréscimo na resistência máxima ao impacto em comparação com a resistência à flexão estática, Boonstra et al. (2007a) sugerem que o processo de termorretificação gera uma clivagem nas ligações secundárias que unem a celulose com a hemicelulose, e que essas ligações tem alta relação com a $F_{máx}$. Procedimentos a altas temperaturas podem ocasionar uma clivagem de ligações covalente (depolimerização) dentro das microfibrilas/fibrilas de celulose, o que gera um aumento da celulose cristalina, podendo assim ocorrer um efeito negativo na $F_{máx}$ (BOONSTRA et al., 2007a; KAČÍKOVÁ et al., 2013).

6.3.3 Compressão paralela

De acordo com a ANOVA fatorial (Apêndice F), verificou-se para a resistência máxima em ensaio de compressão paralela ($\sigma_{máx}$) que o fator congelamento foi significativo apenas para o *E. grandis* ($F = 12,42$; $p < 0,01$). Já o fator temperatura foi significativo tanto para a madeira de *E. grandis* ($F = 48,57$; $p < 0,01$) quanto para de *E. cloeziana* ($F = 64,71$; $p < 0,01$), assim pelo menos duas temperaturas diferiram em relação ao efeito sobre a $\sigma_{máx}$. Já a interação entre os fatores foi significativa para a madeira de *E. grandis* ($F = 6,53$; $p < 0,01$), indicando que os fatores congelamento e temperatura agiram de modo dependente sobre a $\sigma_{máx}$.

A resistência máxima a compressão foi afetada negativamente pelo fator congelamento, quando analisado individualmente na madeira de *E. grandis*, apresentando uma redução de 7,66% em relação a madeira sem tratamento (Tabela 6.4). Para a madeira de *E. cloeziana* os resultados da $\sigma_{máx}$ foram iguais estatisticamente, 69,27 e 69,69 MPa para madeira sem e com congelamento.

Da mesma forma que para as propriedades e tendências encontradas nos ensaios de flexão estática e dinâmica, Szmotku et al. (2013) atribuíram o decréscimo nas resistência máxima à compressão paralela a taxa de congelamento e a formação de cristais no lúmen da célula. Transpondo os resultados literários para a presente pesquisa, verifica-se que o congelamento só foi negativamente significativo para a $\sigma_{máx}$ na madeira de *E. grandis*, essa tendo apresentado teor de umidade inicial no momento do congelamento 100% maior que a

madeira de *E. cloeziana*. De acordo com Ilic (1995), maiores teores de umidade são capazes de gerar forças elevadas no interior do lúmen celular, o que pode influenciar, segundo Szmuktu et al. (2013), no tamanho dos cristais formados durante o congelamento e também na gravidade dos danos causados na estrutura da parede celular, diminuindo assim a resistência mecânica da madeira.

Tabela 6.4 - Desmembramento fatorial da resistência máxima em ensaio de compressão paralela ($\sigma_{\text{máx}}$) em função dos fatores congelamento e temperatura, para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Congelamento					
Espécie	Propriedade	Sem	Com	-	F
<i>E. grandis</i>	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	51,47 \pm 6,48	47,53 \pm 8,86	-	6,66*
<i>E. cloeziana</i>		69,27 \pm 9,35	69,69 \pm 9,33	-	0,05 ^{ns}
Temperatura (°C)					
Espécie	Propriedade	20	180	200	F
<i>E. grandis</i>	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	42,43 \pm 5,05 a	50,42 \pm 6,20 b	55,28 \pm 6,44 c	65,06**
<i>E. cloeziana</i>		60,19 \pm 5,75 a	73,85 \pm 6,19 b	75,52 \pm 6,49 b	133,34**
Interação					
Temperatura (°C)					
Espécie	Propriedade	Congelamento	20	180	200
<i>E. grandis</i>	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	Sem	46,25 \pm 3,99 aB	53,09 \pm 6,37 bB	54,52 \pm 5,76 bA
		Com	39,04 \pm 3,12 aA	47,49 \pm 4,53 bA	56,04 \pm 7,14 cA

Média \pm desvio padrão; Congelamento – Sem: engloba os tratamentos M + MT180 + MT200; Com: engloba os tratamentos MC + MCT180 + MCT200; Temperatura – 20°C: engloba os tratamentos M + MC; 180°C: engloba os tratamentos MT180 + MCT180; 200°C: engloba os tratamentos MT200 + MCT200; Para cada interação tem-se um tratamento – M: sem congelamento e 20°C; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C; $\sigma_{\text{máx}}$: resistência máxima em ensaio de compressão paralela; F: estatística F; *: significativo em 1% de probabilidade de erro; *: significativo em 5% de probabilidade; ^{ns}: não significativo em 5% de probabilidade de erro. Médias com letras iguais, minúsculas na linha e maiúsculas na coluna, não possuem diferença estatisticamente significativa segundo teste de médias LSD de Fisher em 5% de probabilidade de erro.

De acordo com a interação significativa apresentada na ANOVA fatorial, os dados da $\sigma_{\text{máx}}$ foram desmembrados (Tabela 6.4) e verificou-se que o congelamento foi significativo quando ausente a termorreificação e na temperatura mais branda utilizada (180°C). Nesses casos pode-se observar que o congelamento ocasionou um decréscimo na $\sigma_{\text{máx}}$, chegando a ser de 15,59% entre os tratamentos M e MC.

Em estudo com a espécie *Picea abies*, Szmurku et al. (2013) encontrou redução na resistência máxima à compressão paralela de 4% em taxa de congelamento de $-10^{\circ}\text{C}/\text{h}$, 31% em taxa de congelamento de $-1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ e 37% em ciclos de congelamento natural. As temperaturas máximas de congelamento utilizadas pelos autores supracitados foram de -25°C para os dois primeiros casos e -18°C nos ciclos naturais.

Já para o fator temperatura quando analisado individualmente, verificou-se que a $\sigma_{\text{máx}}$ aumentou após realização das termorretificações. Para madeira de *E. grandis*, a $\sigma_{\text{máx}}$ diferiu nos três tratamentos, em que quanto maior a temperatura utilizada, maior o incremento na propriedade mecânica. Para o tratamento a 180°C o aumento alcançado na $\sigma_{\text{máx}}$ foi de 18,83% e, para o tratamento a 200°C de 30,29%, ambos em comparação com o tratamento controle a 20°C . Para a madeira de *E. cloeziana* não houve diferença significativa na $\sigma_{\text{máx}}$ entre os tratamentos a 180 e 200°C , mas em ambos a propriedade analisada foi superior estatisticamente em comparação com o tratamento controle a 20°C . O aumento na resistência máxima a compressão paralela foi de 22,70% (180°C) e 25,47% (200°C) na madeira de *E. cloeziana*.

O mesmo efeito positivo na resistência máxima a compressão paralela durante a termorretificação foi relatado por Boonstra et al. (2007a), que ao tratar a espécie *Pinus sylvestris* sob condições de hidrotérmólise a 165°C por 3 horas e posterior secagem (cura) a 180°C por 6 horas, encontraram aumento na $\sigma_{\text{máx}}$ de 28%.

Para a madeira da espécie *E. grandis*, Calonego et al. (2012) encontraram aumento na $\sigma_{\text{máx}}$, que variou entre 1,9 a 5,3% para temperaturas entre 140 e 200°C , entretanto não houve diferença significativa entre as médias de madeira tratada e não tratada. Da mesma forma, em estudo com *Fagus sylvatica* com temperatura entre 180 e 190°C por 16 horas, Widmann et al. (2012) concluíram que a resistência máxima a compressão não é afetada durante a termorretificação.

Já Gunduz et al. (2010), ao estudarem a espécie *Abies bornmulleriana* em termorretificações com duração de 4 horas, encontraram redução na $\sigma_{\text{máx}}$ de 7,13% (170°C), 7,47% (190°C) e 14,49% (210°C). Bal e Bektaş (2013), em termorretificações com duração de 4h e temperatura de 180°C em *E. grandis*, também encontraram redução na $\sigma_{\text{máx}}$, de 13,12 e 10,47% para madeira juvenil e adulta respectivamente. Reduções significativas também foram observadas por Korkut e Budakçi (2009) que, para a espécie *Sorbus aucuparia* sob condições de processo de 180°C por 4 horas, apresentaram perda de $\sigma_{\text{máx}}$ de 21,12%.

A falta de tendência nos resultados de resistência máxima a compressão paralela observada na literatura, quando submetida a termorretificação, está relacionada a diferença de

condições de tratamentos e espécies utilizados nas pesquisas. Dessa forma surgem dificuldades na comparação direta de resultados.

Boonstra et al. (2007a) afirmaram que o aumento na resistência a compressão paralela está relacionado com o aumento proporcional de celulose cristalina, que é devido a cristalinização e/ou degradação da celulose amorfa. Os mesmos autores também ressaltaram que a formação de ligações cruzadas na rede de polímeros da lignina pode ocasionar em um reforço nas microfibrilas/fibrilas de celulose, o que evita e/ou limita o movimento perpendicular à grã durante o ensaio de compressão paralela. Por fim, ressaltaram que como a lignina é o principal componente da lamela média, o reforço gerado pelas ligações cruzadas melhora a resistência da lamela média e, conseqüentemente, as propriedades de resistência da parede celular.

6.3.4 Dureza

Para melhor visualização dos resultados obtidos no ensaio de dureza Janka, essa subseção foi dividida em função dos três sentidos anatômicos em que foram realizados o ensaio mecânico: tangencial, radial e longitudinal.

De acordo com a ANOVA fatorial (Apêndice G), verificou-se que a dureza Janka no sentido tangencial (H_{tg}) apresentou significância em razão do fator temperatura para a madeira de *E. grandis* ($F = 4,12$; $p < 0,05$) e *E. cloeziana* ($F = 21,1$; $p < 0,01$), assim pelo menos duas temperaturas diferiram em relação ao efeito sobre a H_{tg} . O fator congelamento individualmente não foi significativo para a H_{tg} , entretanto, a interação entre os fatores foi significativa para a madeira de *E. cloeziana* ($F = 4,13$; $p < 0,05$), indicando que os fatores congelamento e temperatura agiram de modo dependente sobre a H_{tg} .

Para a madeira de *E. grandis* observa-se (Tabela 6.5) que o fator temperatura, quando analisado individualmente, não apresentou tendência para a H_{tg} . Note que a única diferença estatisticamente significativa está presente entre os tratamentos a 180 e 200°C, sendo que ambos não diferiram estatisticamente do tratamento controle a 20°C. A H_{tg} no tratamento a 180°C foi 6,96% superior em relação controle a 20°C e 18,4% superior em relação ao tratamento a 200°C.

Tabela 6.5 - Desmembramento fatorial da dureza Janka no sentido tangencial (H_{tg}) em função dos fatores congelamento e temperatura, para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Congelamento					
Espécie	Propriedade	Sem	Com	-	F
<i>E. grandis</i>	H_{tg}	347,7 ^{±82,9}	339,9 ^{±87,5}	-	0,22 ^{ns}
<i>E. cloeziana</i>	(kgf/cm ²)	757,6 ^{±107,9}	739,0 ^{±143,5}	-	0,55 ^{ns}
Temperatura (°C)					
Espécie	Propriedade	20	180	200	F
<i>E. grandis</i>	H_{tg}	347,6 ^{±104,5} ab	371,8 ^{±71,01} b	314,0 ^{±65,4} a	4,29 [*]
<i>E. cloeziana</i>	(kgf/cm ²)	842,4 ^{±104,4} b	728,1 ^{±98,1} a	683,7 ^{±86,8} a	19,09 ^{**}
Interação					
Temperatura (°C)					
Espécie	Propriedade	Congelamento	20	180	200
<i>E. cloeziana</i>	H_{tg}	Sem	812,4 ^{±119,8} ba	733,2 ^{±54,5} aA	723,1 ^{±111,7} aB
	(kgf/cm ²)	Com	881,0 ^{±65,9} cA	723,8 ^{±125,1} ba	643,6 ^{±118,0} aA

Média^{±desvio padrão}; Congelamento – Sem: engloba os tratamentos M + MT180 + MT200; Com: engloba os tratamentos MC + MCT180 + MCT200; Temperatura – 20°C: engloba os tratamentos M + MC; 180°C: engloba os tratamentos MT180 + MCT180; 200°C: engloba os tratamentos MT200 + MCT200; Para cada interação tem-se um tratamento – M: sem congelamento e 20°C; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C; H_{tg} : dureza Janka no sentido tangencial; F: estatística F; **: significativo em 1% de probabilidade de erro; *: significativo em 5% de probabilidade de erro; ns: não significativo em 5% de probabilidade de erro. Médias com letras iguais, minúsculas na linha e maiúsculas na coluna, não possuem diferença estatisticamente significativa segundo teste de médias LSD de Fisher em 5% de probabilidade de erro.

Para a madeira de *E. cloeziana* o fator temperatura influenciou negativamente na H_{tg} (Tabela 6.5). Para essa espécie houve tendência nos resultados, em que no tratamento a 180°C a H_{tg} apresentou decréscimo de 5,26%, e no tratamento a 200°C de 18,85%, em relação ao tratamento controle a 20°C. A interação entre os fatores congelamento e termorreificação na madeira de *E. cloeziana* foi desmembrada na Tabela 6.5 (Interação), em que constatou-se que o fator congelamento só foi estatisticamente significativo quando presente a temperatura de 200°C, ocasionando um decréscimo de 10,99% na H_{tg} em relação a madeira termorreificada a mesma temperatura sem congelamento.

Da mesma forma, só que analisado individualmente, o fator congelamento não apresentou influência na H_{tg} , sendo que para a madeira das duas espécies foi encontrado um pequeno decréscimo de ~2,30%. De acordo com Szmotku et al. (2013) o congelamento causa

sérios danos na parede celular devido aos cristais formados durante o congelamento, o que leva a perdas na resistência mecânica. Os mesmos autores concluíram, em estudo com a espécie *Picea abies*, que a perda de dureza Janka está relacionada com a taxa de congelamento empregada, em que para experimento semelhante ao desse estudo, com taxa de congelamento de $-1^{\circ}\text{C}/\text{h}$, encontraram perdas de até 17% na seção tangencial.

Já para o fator temperatura, Korkut e Budakçi (2009) encontraram redução de 6,98% na H_{tg} após realização de termorretificação a 180°C por 6h em *Sorbus aucuparia*. Os mesmos autores concluíram que a redução nessa propriedade está relacionada com o aumento da temperatura de termorretificação. Resultados semelhantes de perda da dureza no sentido tangencial após realização de diferentes processos de termorretificação foram relatados anteriormente por outros pesquisadores (UNSAI et al., 2003; KORKUT et al., 2008; BAKAR et al., 2013; PRIADI; HIZIROGLU, 2013).

Para a dureza Janka no sentido radial (H_{rad}), de acordo com a ANOVA fatorial (Apêndice G), verificou-se que o fator congelamento foi significativo para a madeira de *E. cloeziana* ($F = 4,30$; $p < 0,05$). O fator temperatura também apresentou-se significativo apenas para a madeira de *E. cloeziana* ($F = 10,74$; $p < 0,01$), dessa forma pelo menos duas temperaturas diferiram em relação ao efeito sobre a H_{rad} . Para a madeira de *E. grandis*, os fatores não foram significativo na H_{rad} .

A dureza Janka no sentido radial, para a madeira de *E. cloeziana*, apresentou um aumento de 14,64% após realização do congelamento (Tabela 6.6). Para a madeira de *E. grandis* a H_{rad} não variou significativamente em função do congelamento, apresentando valor médio de $297,49 \text{ kgf}/\text{cm}^2$.

Da mesma forma que para a H_{tg} , mas diferentemente do encontrado nessa pesquisa, Szmotku et al. (2013) afirmaram que o congelamento causa redução da H_{rad} , em que taxas de $-10^{\circ}\text{C}/\text{h}$ não afetaram a H_{rad} e taxas de $-1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ diminuíram em 18,38% essa propriedade.

Para o fator temperatura verificou-se que o processo de termorretificação causou decréscimo na H_{rad} na madeira de *E. cloeziana*. Os tratamentos a 180 e 200°C não diferiram estatisticamente entre si, entretanto ambos apresentaram diferença na comparação com o tratamento controle a 20°C . Os decréscimos encontrados foram de 13,50% para o tratamento a 180°C e 16,01% para o tratamento a 200°C .

Tabela 6.6 - Desmembramento fatorial da dureza Janka no sentido radial (H_{rad}) em função dos fatores congelamento e temperatura, para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Congelamento					
Espécie	Propriedade	Sem	Com	-	F
<i>E. grandis</i>	H_{rad}	299,8 ^{±92,6}	295,2 ^{±84,3}	-	0,07 ^{ns}
<i>E. cloeziana</i>	(kgf/cm ²)	683,0 ^{±149,5}	731,4 ^{±99,9}	-	4,30*
Temperatura (°C)					
Espécie	Propriedade	20	180	200	F
<i>E. grandis</i>	H_{rad}	305,0 ^{±93,0}	316,2 ^{±87,9}	271,2 ^{±79,5}	2,61 ^{ns}
<i>E. cloeziana</i>	(kgf/cm ²)	783,9 ^{±84,1} b	678,1 ^{±158,0} a	658,4 ^{±94,9} a	10,74**

Média^{±desvio padrão}; Congelamento – Sem: engloba os tratamentos M + MT180 + MT200; Com: engloba os tratamentos MC + MCT180 + MCT200; Temperatura – 20°C: engloba os tratamentos M + MC; 180°C: engloba os tratamentos MT180 + MCT180; 200°C: engloba os tratamentos MT200 + MCT200; H_{rad} : dureza Janka no sentido radial; F: estatística F; **: significativo em 1% de probabilidade de erro; *: significativo em 5% de probabilidade de erro; ^{ns}: não significativo em 5% de probabilidade de erro. Médias com letras iguais, minúsculas na linha e maiúsculas na coluna, não possuem diferença estatisticamente significativa segundo teste de médias LSD de Fisher em 5% de probabilidade de erro.

Resultados semelhantes para H_{rad} foram relatados por Unsal et al. (2003) em madeira de *E. camaldulensis*, em que para 180°C a 6 horas foram encontrados decréscimos de 14,6%. A mesma tendência de resultados para a H_{rad} submetida a tratamentos térmicos foi relatada anteriormente por outros pesquisadores (KORKUT et al., 2008; ATES et al., 2009; GUNDUZ et al., 2010; CALONEGO et al., 2012).

Para a dureza Janka no sentido longitudinal (H_{long}), de acordo com a ANOVA fatorial (Apêndice G), verificou-se que o fator congelamento foi significativo para a madeira *E. grandis* (F = 4,86; p < 0,05). O fator temperatura apresentou-se significativo para a madeira de *E. grandis* (F = 7,06; p < 0,01) e *E. cloeziana* (F = 10,92; p < 0,01), dessa forma pelo menos duas temperaturas diferiram em relação ao efeito sobre a H_{rad} . A interação entre os fatores não foi significativa (p > 0,05) para a H_{rad} na madeira de ambas as espécies, dessa forma os fatores congelamento e temperatura agiram de modo independente sobre a propriedade analisada.

Para o fator congelamento, verificou-se que a madeira de *E. grandis* tratada com congelamento apresentou H_{long} inferior em 8,04% em comparação com a da madeira sem esse tratamento (Tabela 6.7). Para a madeira de *E. cloeziana* os resultados da H_{long} em função do congelamento ficaram em aproximadamente 736,5 kgf/cm², sem variação significativa.

Tabela 6.7 - Desmembramento fatorial da dureza Janka no sentido longitudinal (H_{long}) em função dos fatores congelamento e temperatura, para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

		Congelamento			
Espécie	Propriedade	Sem	Com	-	F
<i>E. grandis</i>	H_{long} (kgf/cm ²)	491,2 ^{±90,6}	451,7 ^{±94,8}	-	4,86 [*]
<i>E. cloeziana</i>		738,8 ^{±148,5}	734,2 ^{±165,6}	-	2,54 ^{ns}
		Temperatura (°C)			
Espécie	Propriedade	20	180	200	F
<i>E. grandis</i>	H_{long} (kgf/cm ²)	434,7 ^{±96,8} a	513,3 ^{±84,3} b	465,7 ^{±86,8} a	7,06 ^{**}
<i>E. cloeziana</i>		825,3 ^{±53,9} b	781,9 ^{±160,0} b	669,7 ^{±188,5} a	10,92 ^{**}

Média^{±desvio padrão}; Congelamento – Sem: engloba os tratamentos M + MT180 + MT200; Com: engloba os tratamentos MC + MCT180 + MCT200; Temperatura – 20°C: engloba os tratamentos M + MC; 180°C: engloba os tratamentos MT180 + MCT180; 200°C: engloba os tratamentos MT200 + MCT200; H_{long} : dureza Janka no sentido longitudinal; F: estatística F; **: significativo em 1% de probabilidade de erro; *: significativo em 5% de probabilidade de erro; ns: não significativo em 5% de probabilidade de erro. Médias com letras iguais, minúsculas na linha e maiúsculas na coluna, não possuem diferença estatisticamente significativa segundo teste de médias LSD de Fisher em 5% de probabilidade de erro.

Para a H_{long} na madeira de *Picea abies* Szmurku et al. (2013) encontraram decréscimos após realização do congelamento variando entre 5 a 34%. Os resultados mais significativos foram encontrados nos tratamentos com taxa de congelamento lento, de -1°C/h. Para taxas de congelamento semelhantes ao presente estudo, o resultado de decréscimo reportado por Szmurku et al. (2013) foi, aproximadamente, 322% superior ao relatado para madeira de *E. grandis*.

Para o congelamento da madeira não foi apresentada uma tendência definida nos resultados para a dureza tangencial, radial e longitudinal. Diferentemente do estudo de Szmurku et al. (2013), na presente pesquisa houveram acréscimo, decréscimos e também a não variação da dureza Janka, demonstrando assim que essa propriedade não definiu a qualidade do tratamento de congelamento.

Analisando o fator temperatura, verificou-se que a H_{long} não apresentou a mesma tendência para as duas espécies. Para madeira de *E. grandis* a H_{long} nos tratamentos a 20 e a 200°C não apresentou diferença. Entretanto para o tratamento a 180°C a H_{long} apresentou um acréscimo de 18,08% em comparação com o tratamento controle a 20°C. Para madeira de *E. cloeziana* houve decréscimo significativo na H_{long} apenas no tratamento mais severo (200°C).

Decréscimos na dureza no sentido longitudinal após realização de processos de termorretrificações foram relatados por outros pesquisadores (UNSAI et al., 2003; KORKUT et al., 2008; KORKUT; BUDAKÇI, 2009). Para esses autores, a diminuição da dureza de uma maneira geral após determinados tratamentos de termorretrificação, com tempos e temperaturas mais elevadas, está relacionada a degradação (devolatilização e depolimerização) de constituintes químicos da madeira, principalmente as hemiceluloses. Essa afirmação pode ser comprovada na presente pesquisa, em que os maiores decréscimos no conteúdo de holocelulose foram verificados nos tratamentos a temperatura de 200°C (Capítulo 4, Figura 4.1), da mesma forma acontecendo para a dureza tangencial, radial e longitudinal quando significativos os resultados.

6.4 Conclusão

Após implementações e análises da influência dos tratamentos realizados sobre as propriedades mecânicas verificou-se que:

- Para o ensaio de flexão estática, o congelamento da madeira ocasionou redução na resistência da madeira de *E. grandis*. O congelamento não ocasionou modificações na rigidez da madeira das duas espécies e também na resistência de *E. cloeziana*. A termorretrificação foi significativa na rigidez apenas na madeira de *E. grandis*, em que a ação da temperatura causou um acréscimo nessa propriedade. A resistência da madeira de ambas as espécies apresentou decréscimo com os tratamentos de termorretrificação;
- Para o ensaio de flexão dinâmica, o congelamento causou redução na resistência máxima ao impacto apenas quando ausente a termorretrificação na madeira de *E. grandis*. Para o fator temperatura, a resistência máxima ao impacto, em ambas as espécies, apresentou os maiores decréscimos dentre as propriedades mecânicas estudadas, em que quanto maiores as temperaturas de termorretrificação, maiores os decréscimos;
- Para o ensaio de compressão paralela, o congelamento causou redução significativa na resistência máxima a compressão na madeira de *E. grandis*. Já para o fator temperatura, a termorretrificação aumentou significativamente a resistência máxima a compressão, em que, quanto maior a temperatura, maior o aumento;
- Para o ensaio de dureza Janka, o congelamento causou acréscimo na dureza no sentido radial e decréscimo no sentido longitudinal. Para o fator temperatura, dos resultados tidos como significativos, a termorretrificação aumentou a dureza no sentido longitudinal na madeira de *E.*

grandis. Nos outros casos de dureza analisados, em ambas as espécies, o processo de termorretificação causou reduções na propriedade nos sentidos tangencial, radial e longitudinal.

CAPÍTULO 7 - PROPRIEDADES SUPERFICIAIS DA MADEIRA DE

***Eucalyptus grandis* E *Eucalyptus cloeziana* SUBMETIDA A**

TRATAMENTOS TÉRMICOS

7.1 Introdução

A alta demanda de madeira associada a política de reflorestamento, em que primordialmente procura-se um alto rendimento em volume ao final de ciclos curtos de produção, tem como consequência a diminuição dos tratos silviculturais e a obtenção de madeira com baixa qualidade para o setor madeireiro. Dessa forma, acréscimos nas propriedades tecnológicas de espécies de rápido crescimento podem ser alcançados por meio de técnicas de modificação da madeira, principalmente com tratamentos de baixo impacto ambiental, denominados mundialmente como tratamentos ecoeficientes (CADEMARTORI et al., 2013b).

O aspecto estético encontrado na madeira pode definir a utilização de determinadas espécies para fins mais nobres, como móveis, painéis decorativos, aberturas e divisórias. Algumas espécies com boas propriedades tecnológicas são consideradas menos apelativas por apresentarem coloração clara, diminuindo seu valor de mercado. Dessa forma, o escurecimento artificial da madeira seria um importante mecanismo para agregar valor ao material, conferindo coloração de aspecto tropical, muito valorizada em diversos países (ESTEVES et al., 2008c; TUONG; LI, 2010).

Tratamentos térmicos de termorretificação na madeira são realizados principalmente para melhorias na estabilidade dimensional (ESTEVES et al., 2008b; DUBEY et al., 2012) e na resistência biológica (WELZBACHER et al., 2007; CALONEGO et al., 2010). Entretanto, para Srinivas e Pandey (2012) uma das alterações mais significativas na madeira após a realização de tratamentos térmicos está associada à coloração do material, em que, para algumas espécies, confere-se uma tonalidade homogênea marrom-escuro. Por outro lado, o tratamento térmico de congelamento caracteriza-se por não afetar significativamente a cor da madeira, em que seus principais efeitos estão relacionados a modificações mecânicas (SZMUTKU et al., 2013), físicas e anatômicas (COOPER et al., 1970; ILIC, 1995).

Entretanto, ambos os tratamentos a altas e baixas temperaturas causam variações nos constituintes químicos da madeira, como a migração de extrativos, degradação das hemiceluloses e condensação da lignina durante a termorretificação (HART, 1984; TJEERDSMA

et al., 1998; NUOPPONEN et al., 2004), e dessa forma são capazes de alterar as propriedades superficiais do material. As propriedades superficiais da madeira caracterizam-se por apresentar um papel fundamental no direcionamento final de produção. Para Tshabalala (2005) os métodos de avaliação da superfície da madeira são divididos em microscópicos, espectroscópicos e termodinâmicos. Os métodos termodinâmicos fornecem informações sobre a energia de superfície da madeira através de ensaios como o ângulo de contato (molhabilidade) e cromatografia gasosa inversa. A técnica do ângulo de contato permite a avaliação de materiais com diferentes formas geométricas e caracteriza-se por apresentar o grau de molhabilidade do sólido por um determinado líquido, em que um ângulo de contato menor significa que a superfície é mais molhável (material hidrofílico) (AYRILMIS et al., 2010).

Nesse contexto, o presente capítulo tem por objetivo avaliar as propriedades superficiais de colorimetria e molhabilidade da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* submetida a tratamentos individualizados e combinados de termorreificação e congelamento da madeira, a fim de obter uma maximização dos benefícios gerados nos tratamentos térmicos.

7.2 Material e métodos

7.2.1 Seleção da matéria prima e tratamentos térmicos

A seleção da matéria prima e os tratamentos térmicos utilizados nesse capítulo, para posterior caracterização das propriedades superficiais da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*, já foram descritos anteriormente no Capítulo 3.

7.2.2 Amostragem

Para realização dos ensaios colorimétricos foram utilizados os corpos de prova de flexão estática com dimensões de 2 x 2 x 35 cm³. Já para os ensaios de molhabilidade, foram confeccionados corpos de prova de cada tratamento com dimensões de 2 x 2 x 5 cm³, que também foram oriundos das peças originais utilizadas nos ensaios de flexão estática.

7.2.3 Ensaio de superfície

7.2.3.1 Colorimetria

Para realização desse ensaio de caracterização foi utilizado um colorímetro portátil Konica Minolta, modelo CR-400, com abertura do sensor de 8 mm. O aparelho foi configurado para o uso de fonte de luz (iluminante) D65 e ângulo de observação de 10° no padrão descrito pela Commission Internationale de L'éclairage (CIE- $L^*a^*b^*$).

Para cada espécie estudada, foram utilizados seis corpos de prova de cada tratamento, sendo que, ao longo do seu comprimento, foram realizadas seis verificações colorimétricas, três na seção tangencial e outras três na seção radial. Assim, obtiveram-se os parâmetros colorimétricos de claridade L^* (preto, 0 – branco, 100), da coordenada cromática a^* (+ vermelho, - verde), da coordenada cromática b^* (+ amarelo, - azul), da saturação de cor C^* e do ângulo de tinta h° . Já a variação de cor ΔE foi calculada conforme a Equação 7.1.

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad \text{Equação 7.1.}$$

Em que: ΔE = variação de cor; ΔL^* = variação dos parâmetros de claridade; Δa^* = variação da coordenada cromática vermelho – verde; Δb^* = variação da coordenada cromática amarelo – azul. Variação dos parâmetros entre corpos de prova tratados termicamente e os de referência.

7.2.3.2 Molhabilidade

O ensaio de molhabilidade foi realizado com o auxílio de um goniômetro Dataphysics, modelo 0CA, por meio do método de gota séssil.

Antes dos ensaios de molhabilidade os corpos de prova foram dispostos em câmara climatizada ($20 \pm 1^\circ\text{C}$ e $65 \pm 5\%$ de UR) até equilíbrio higroscópico. Posteriormente, os corpos de prova foram retirados e permaneceram dentro de um dessecador até o momento do ensaio, a fim de evitar modificações no teor de umidade do material e contaminações na superfície.

Em cada corpo de prova foram dispostas seis gotículas de água deionizada de 5 μl , três na seção tangencial e três na seção radial. O comportamento foi analisado pelo ângulo de contato (θ) em cinco tempos distintos, 5, 25, 45, 65 e 85 segundos após o contato da gotícula com a superfície.

7.2.4 Análise dos dados

A análise estatísticas dos dados foi realizada por meio de análises de tendências, cinética dos dados e análise de variância (ANOVA) fatorial. Primeiramente foram verificadas a normalidade e homogeneidade de variância dos dados, pressupostos antes de qualquer teste paramétrico, respectivamente com os testes White e Shapiro-Wilk. Verificou-se que os conjuntos de dados, em todas as propriedades, apresentaram normalidade ($p > 0,05$) e homogeneidade de variância ($p > 0,05$).

Na ANOVA considerou-se arranjo fatorial 2 x 3, com congelamento (2 níveis, sem e com) e temperatura (3 níveis, 20, 180 e 200°C), sendo as médias comparadas pelo teste F em 5% de probabilidade de erro. Em caso de rejeição da hipótese nula ($p < 0,05$) foi realizado desmembramento dos dados, e as médias dentro de cada tratamento foram comparadas pelo teste de médias LSD (*Least Significant Difference*) de Fisher, em 5% de probabilidade de erro.

7.3 Resultados e discussão

7.3.1 Avaliação colorimétrica

Na Figura 7.1 apresenta-se o escurecimento da madeira após a realização dos tratamentos de termorretificação. Verifica-se que quanto maior a temperatura empregada no processo, maior foi o escurecimento do material. Ressalta-se que a olho nu não foram constatadas modificações colorimétricas entre tratamentos sem e com congelamento.

Analisando a variação colorimétrica por meio dos parâmetros CIE- L^*a^*b , verificou-se que os fatores congelamento e temperatura influenciaram significativamente ($p < 0,05$) na claridade L^* na madeira de *E. grandis* em ambas as seções analisadas. Entretanto, para a mesma espécie, a interação entre os fatores não foi significativa ($p > 0,05$). Para a madeira de *E. cloeziana* na seção tangencial o fator temperatura e a interação entre os fatores foram significativos ($p < 0,05$) para a L^* . Já na seção radial apenas o fator temperatura causou alteração significativa na L^* (Apêndice H).



Figura 7.1 – Avaliação visual dos corpos de prova de referência e os tratados termicamente na seção tangencial na madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*. Tratamentos: 1 = M; 2 = MC; 3 = MCT180; 4 = MT180; 5 = MCT200; 6 = MT200.

Para madeira de *E. grandis* o valor médio da claridade L^* foi maior nos tratamentos em que houve congelamento (MC, MCT180 e MCT200) em ambas as seções, em comparação com os tratamentos sem congelamento na mesma temperatura (M, MT180, MT200). Já para a madeira de *E. cloeziana*, o congelamento só foi significativo nos tratamentos com termorretificação a 200°C, em que para o tratamento MCT200 os valor médio da L^* foi inferior ao do tratamento MT200 (Figura 7.2).

Para ambas as espécies estudadas, quanto maior a temperatura de termorretificação, maiores foram os decréscimos na L^* . Similarmente para as faces tangencial e radial, os decréscimos na L^* foram de aproximadamente 30 e 50%, respectivamente para temperaturas de termorretificação de 180 e 200°C (Figura 7.2).

Resultados semelhantes de redução na claridade L^* após realização de diferentes tratamentos de termorretificação foram relatados anteriormente (TUONG; LI, 2010; DUBEY et al., 2012; PINCELLI et al., 2012; SRINIVAS; PANDEY, 2012; CADEMARTORI et al., 2013b; CADEMARTORI et al., 2013c). Para esses autores, o decréscimo na L^* está principalmente relacionado com a degradação das hemiceluloses e com a variação do conteúdo de extrativos na madeira, corroborando com os resultados encontrados na presente pesquisa (Capítulo 4, Figura 4.1).

O escurecimento da madeira após a termorretificação favorece o aproveitamento do material em diversas aplicações, em que esteticamente agrega-se valor pela semelhança com as madeiras tropicais mundialmente utilizadas (TUONG; LI, 2010).

Para a madeira de *E. grandis* e *E. cloeziana*, os fatores congelamento, temperatura e a interação entre os fatores foram significativos ($p < 0,05$) para a coordenada cromática a^* , exceto na seção tangencial na madeira de *E. cloeziana* (Apêndice H).

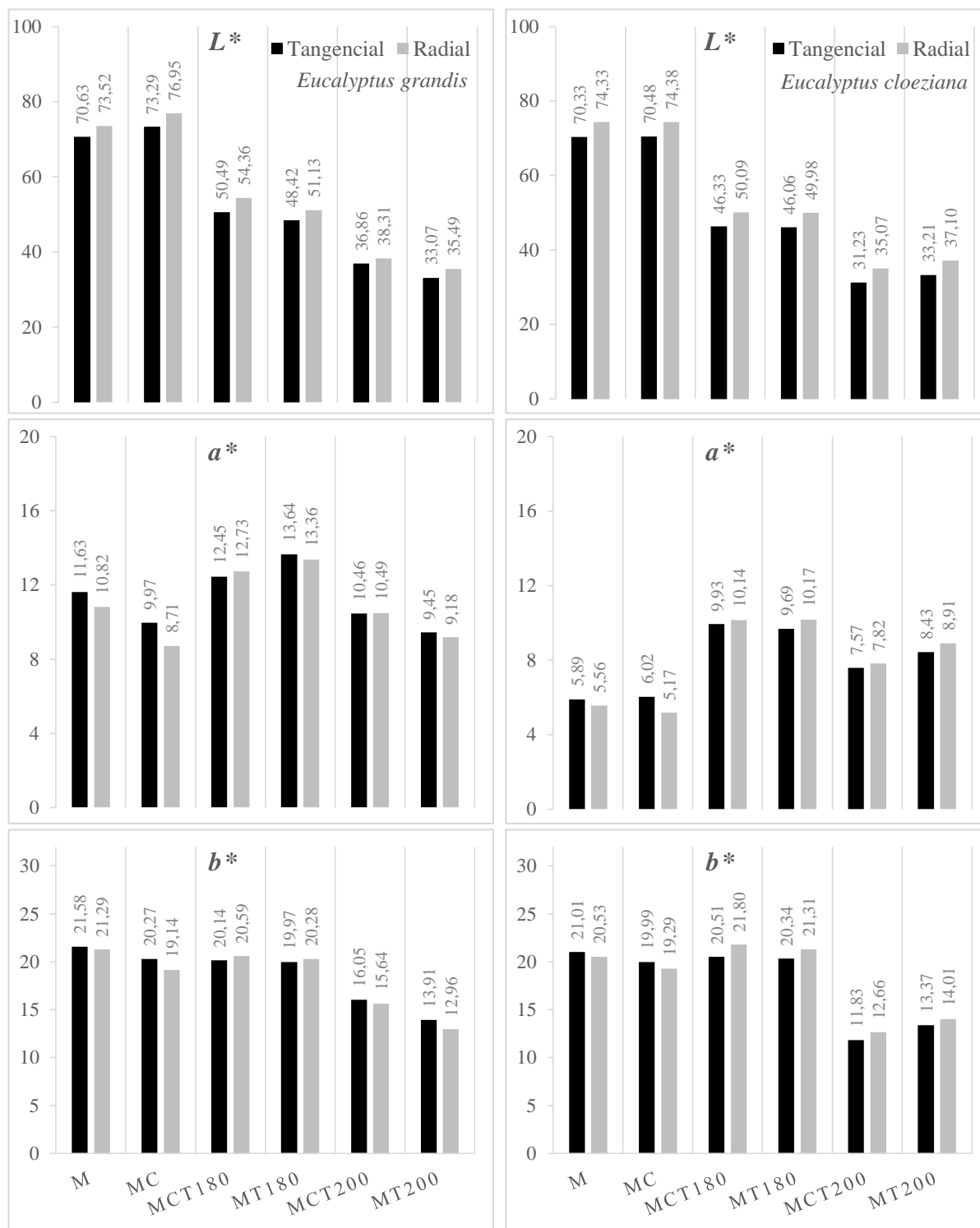


Figura 7.2 - Índices de claridade (L^*), coordenada cromática vermelho-verde (a^*) e coordenada cromática azul-amarelo (b^*) para madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* após realização de diferentes tratamentos térmicos. M: sem congelamento e 20°C; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C.

A coordenada cromática a^* , nas seções tangencial e radial, apresentou de maneira geral um comportamento similar na madeira de *E. grandis* e *E. cloeziana*. Nos tratamentos com

temperatura mais branda de termorretificação (180°C) houve tendência de acréscimo na a^* . Para tratamentos a temperatura de 200°C, na madeira de *E. grandis* a a^* apresentou resultado similar à do tratamento controle e inferior à dos tratamentos a 180°C. Já para madeira de *E. cloeziana* também houveram acréscimos na a^* nos tratamentos a 200°C, entretanto foram inferiores aos com temperatura de 180°C (Figura 7.2). O congelamento causou pequenas reduções na a^* em ambas as espécies, entretanto, para a madeira de *E. cloeziana* apenas nos tratamentos a 200°C houveram diferenças significativas.

Na madeira de *E. grandis* nas seções tangencial e radial, quando não houve congelamento, os menores resultados na a^* foram alcançados para o tratamento MT200. Por outro lado, quando presente o congelamento, os menores resultados na a^* foram obtidos no tratamento sem termorretificação (MC).

O mesmo comportamento de acréscimo na coordenada cromática a^* até 180°C e posterior decréscimo foi relatado por Cademartori et al. (2014) para madeira de *E. grandis* e *E. saligna*. Para Chen et al. (2012) o aumento na coordenada cromática a^* está relacionada a condensação, degradação e/ou oxidação de produtos durante a termorretificação, sendo que já é conhecido que as proantocianidinas, a lignina e outros extrativos são condensados gerando subprodutos. Esses subprodutos formados absorvem luz complementar de cor avermelhada, contribuindo assim para o aumento da coloração vermelha da madeira.

Para a coordenada cromática b^* verificou-se que o fator temperatura e a interação entre os fatores temperatura e congelamento foram significativos ($p < 0,05$) nas duas seções estudadas e em ambas as espécies. Já o fator congelamento só foi significativo ($p < 0,05$) na madeira de *E. cloeziana* (Apêndice H).

A coordenada cromática b^* apresentou, exceto para a seção tangencial de *E. grandis*, decréscimos significativos após o congelamento nos tratamentos a 20 e 200°C (comparação dentro da mesma temperatura). Para os tratamentos a 180°C, com (MCT180) e sem (MT180) congelamento, não foram encontradas variações na coordenada cromática b^* (Figura 7.2).

Analisando a interação entre os fatores temperatura e congelamento para a coordenada cromática b^* , verificou-se para a madeira de *E. grandis* e *E. cloeziana* que os tratamentos a 200°C (MCT200 e MT200) ocasionaram os maiores decréscimos na b^* (Figura 7.2). Tendência a decréscimos na b^* também foram observados nos tratamentos MT180 na madeira de *E. grandis*. Já os tratamentos MCT180 não causaram decréscimos na b^* , sendo que, para a seção radial de *E. grandis* e nas seções tangencial e radial de *E. cloeziana*, o tratamento MCT180 apresentou acréscimo na b^* (Figura 7.2).

Resultados semelhantes de acréscimos na coordenada cromática b^* em temperaturas brandas e posteriores decréscimos em temperaturas maiores que 180°C encontradas de nesse trabalho estão de acordo com pesquisas anteriores (BRISCHKE et al., 2007; GONZÁLEZ-PEÑA; HALE, 2009; PINCELLI et al., 2012; SRINIVAS; PANDEY, 2012; CADEMARTORI et al., 2013b; CADEMARTORI et al., 2013c). De acordo com Falkehag et al. (1966), a lignina na madeira apresenta estruturas que conferem uma coloração amarela no material, dessa forma, para Pincelli et al. (2012) as alterações na coordenada cromática b^* , após a termorreificação, devem estar relacionada a modificações na estrutura e/ou na quantidade proporcional desses componentes na madeira. Para Cademartori et al. (2013b) a redução combinada das coordenadas cromáticas a^* e b^* , que confirmam o aspecto de perda da tonalidade amarela e aumento da tonalidade vermelha, são características de madeiras que passaram pelo processo de termorreificação.

Para a saturação de cor (C^*), da mesma forma que para a coordenada cromática b^* , verificou-se que o fator temperatura e a interação entre os fatores temperatura e congelamento foram significativos ($p < 0,05$) nas duas seções estudadas e em ambas as espécies. Já o fator congelamento individualmente só foi significativo ($p < 0,05$) na madeira de *E. cloeziana* (Apêndice H).

De maneira geral, em ambas as espécies estudadas, a C^* apresentou um ligeiro aumento ou não apresentou variação no valor para tratamentos a 180°C (MCT180 e MT180). Já para tratamentos a 200°C (MCT200 e MT200) ocorreram decréscimos no valor da C^* (Figura 7.3). Para Cademartori et al. (2013c) os decréscimos na saturação estão relacionados com a maior influência de tons cinza escuro nas seções tangencial e radial após as termorreificações.

Na comparação entre os tratamentos M e MC, a fim de avaliar a influência do congelamento, verificou-se para os dois sentidos e ambas as espécies que o tratamento MC apresentou decréscimos na C^* em comparação com o tratamento controle (M) (Figura 7.3). Para madeira de *E. cloeziana*, o congelamento também causou reduções na C^* nos tratamentos a 200°C, em que menores resultados foram encontrados no tratamento MCT200. Para mesma temperatura, mas para madeira de *E. grandis*, verificou-se que o congelamento reduziu a perda na C^* em comparação com o tratamento de apenas termorreificação, isto é, os maiores decréscimos foram apresentados no tratamento MT200. Já para tratamentos a 180°C o congelamento não influenciou no valor da C^* em ambas as espécies.

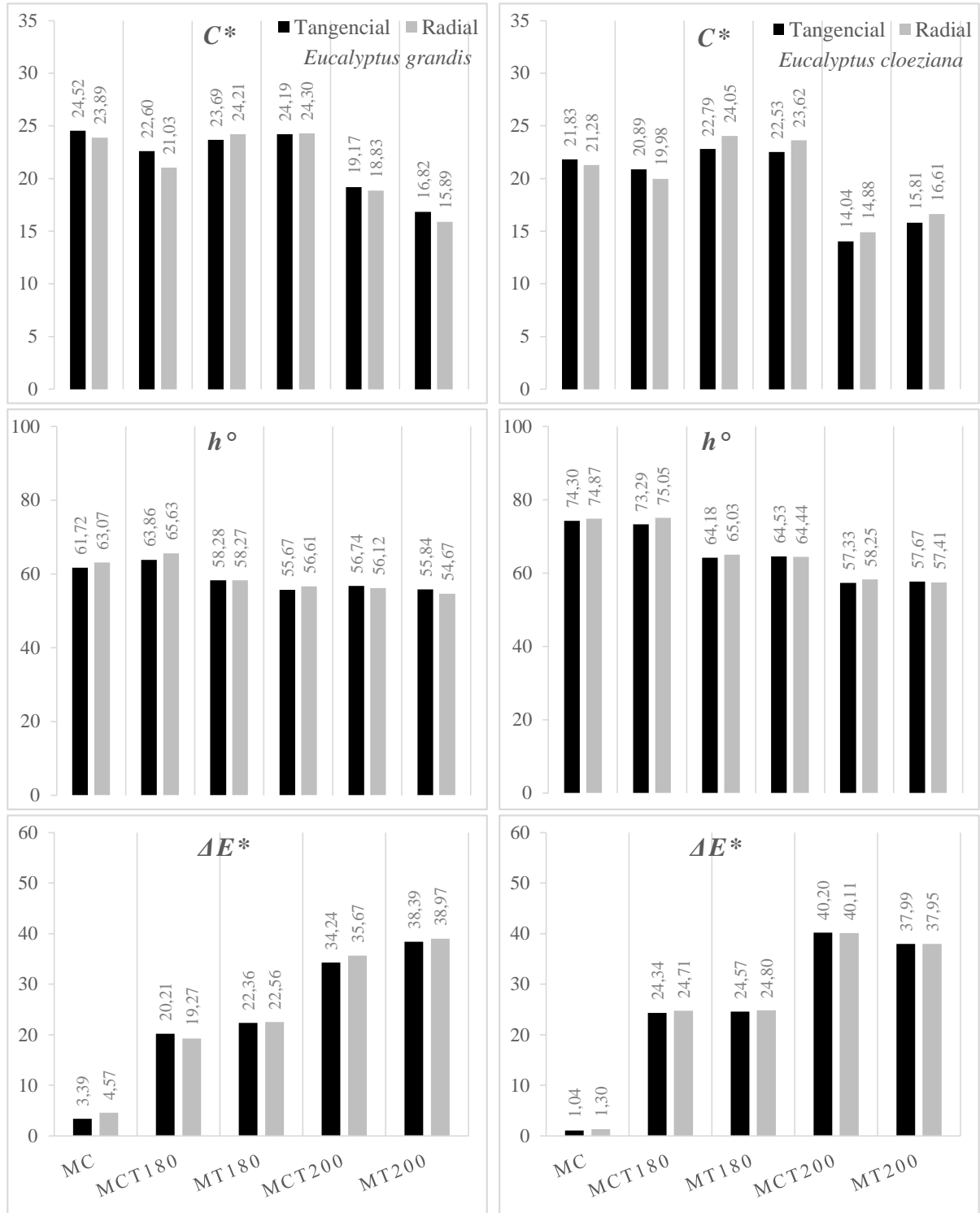


Figura 7.3 – Índices de saturação (C^*), ângulo de tinta (h°) e variação total de cor (ΔE^*) para madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* após realização de diferentes tratamentos térmicos. M: sem congelamento e 20°C; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C.

Para o ângulo de tinta (h°) verificou-se que o fator temperatura foi significativo ($p < 0,05$), isto é, pelo menos uma temperatura diferiu das demais no comportamento do h° nas duas

seções e espécies estudadas. O congelamento só não foi significativo ($p > 0,05$) para a variação do h° na seção tangencial da madeira de *E. cloeziana*. Já a interação entre os fatores foi significativa ($p < 0,05$) para a variação do h° apenas na seção tangencial da madeira de *E. grandis*, em que os fatores agiram de modo dependente sobre a variável.

Para os resultados tidos como significativos, em ambas as seções e espécies, o congelamento da madeira resultou em um acréscimo no h° (Figura 7.3). Ressalta-se o efeito do congelamento na seção radial da madeira de *E. grandis*, em que para todas as temperaturas de termorreificação, os tratamentos em que houve congelamento (MC, MCT180 e MCT200) apresentaram maiores ângulos de tinta quando comparados com os tratamentos sem congelamento (M, MT180 e MT200).

Exceto para a seção tangencial de *E. grandis*, em que não houve diferença significativa entre os tratamentos MT180 e MT200, para as outras seções e espécie estudada, quanto maior a temperatura de termorreificação, independentemente do congelamento, maiores foram os decréscimos no h° . A madeira de *E. cloeziana* apresentou os maiores decréscimos no h° , de 13,58 e 22,85% para os tratamentos MT180 e MT200.

Mesmo com o maiores decréscimos na madeira de *E. cloeziana*, verifica-se que os resultados no h° para os tratamentos a 200°C foram semelhantes em ambas as espécies. Para Pincelli et al. (2012) o processo de termorreificação causa uma homogeneização na tonalidade da madeira de diferentes espécies, o que corrobora com os resultados aqui apresentados.

Para a variação total de cor (ΔE) verificou-se que o tratamento de apenas congelamento (MC), em ambas as seções e espécie, apresentou resultados de baixa ΔE (Figura 7.3). Para a tratamentos combinados, verificou-se para madeira de *E. grandis* que o congelamento reduziu ligeiramente a ΔE , quando comparado com tratamentos de apenas termorreificação. Para madeira de *E. cloeziana* a combinação entre os fatores apresentou resultados diferentes na temperatura de 200°C, em que o tratamento MCT200 apresentou maior ΔE do que o tratamento MT200.

Para as seções e espécies estudadas, quando maior a temperatura de termorreificação, maiores também foram os resultados da ΔE (Figura 7.3). Esses resultados corroboram com os encontrados na literatura, em diferentes processos de termorreificação (GONZÁLEZ-PEÑA; HALE, 2009; CHEN et al., 2012; SRINIVAS; PANDEY, 2012; CADEMARTORI et al., 2013b; CADEMARTORI et al., 2013c).

7.3.2 Molhabilidade

Nas Figuras 7.4 e 7.5 pode-se observar a cinética do comportamento do ângulo de contato (θ) na seção radial da madeira de *E. grandis* e *E. cloeziana* para os diferentes tratamentos aplicados na presente pesquisa.

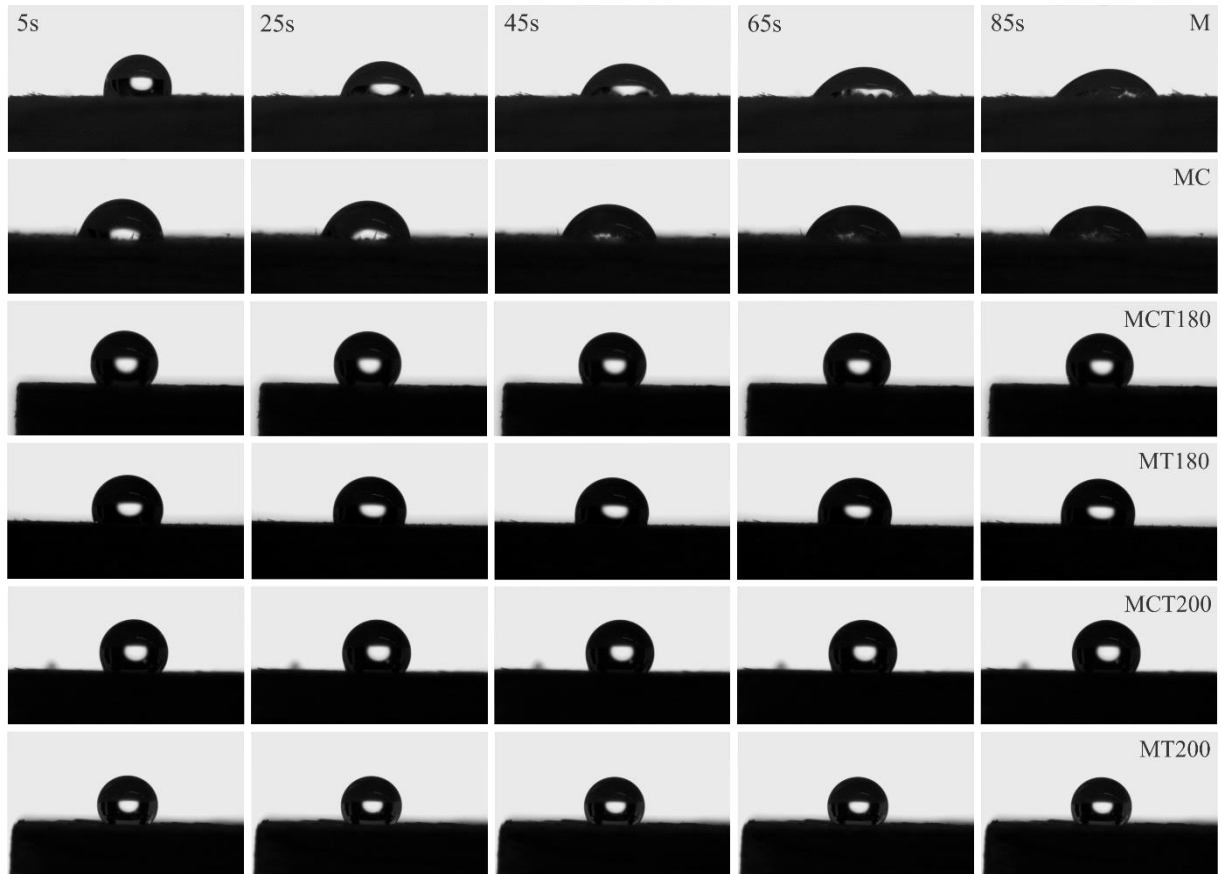


Figura 7.4 – Cinética do comportamento do ângulo de contato ao longo do tempo na seção radial da madeira de *Eucalyptus grandis*. M: sem congelamento e 20°C; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C.

Observa-se para madeira das duas espécies que os tratamentos combinados de congelamento e termorreificação e de apenas termorreificação apresentaram maiores ângulos de contato com a superfície, em comparação com o tratamento controle (Figura 7.6). Para madeira de *E. grandis* observa-se também que o tratamento de apenas congelamento (MC) apresentou ângulos de contato superior ao tratamento controle (M), entretanto o mesmo não foi constatado para madeira de *E. cloeziana*.

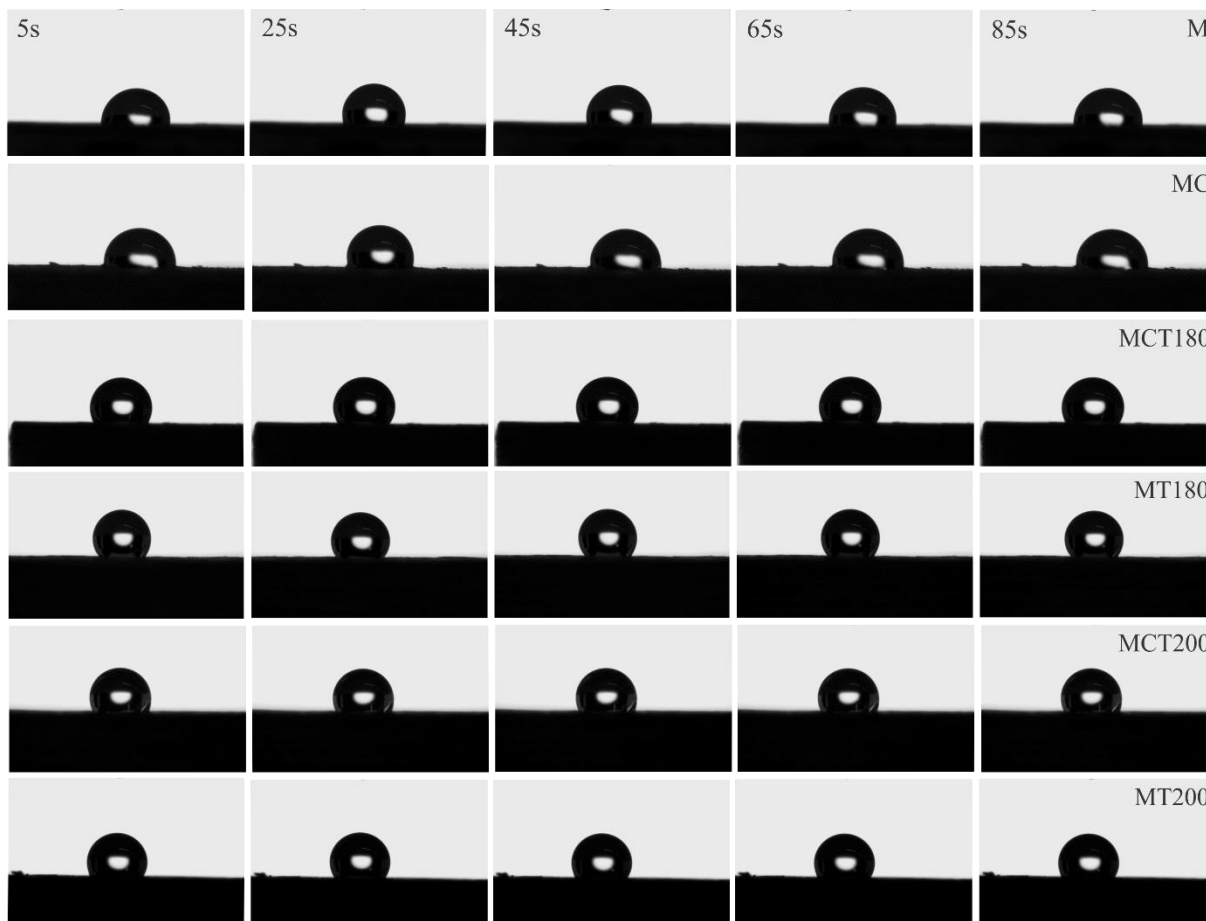


Figura 7.5 – Cinética do comportamento do ângulo de contato ao longo do tempo na seção radial da madeira de *Eucalyptus cloeziana*. M: sem congelamento e 20°C; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C.

Para madeira de *E. grandis* os melhores resultados no ângulo de contato (maiores ângulos) foram apresentados nos tratamentos MT180 e MCT200 ($\theta > 135^\circ$) para seção tangencial e no tratamento MT180 ($\theta > 126^\circ$) para seção radial. Já para madeira de *E. cloeziana* os melhores resultados no ângulo de contato foram obtidos em ambos os tratamentos a 180°C (MCT180 e MT180; $\theta > 132^\circ$) para seção tangencial e no tratamento MT180 ($\theta > 116^\circ$) para seção radial (Figura 7.6).

Para os tratamentos combinados, de modo geral não houveram tendências na mesma temperatura em função do congelamento, isto é, quando em conjunto com a termorretificação o congelamento não foi influente no ângulo de contato. Por outro lado, para tratamentos sem termorretificação, o congelamento influenciou no ângulo de contato. Na seção tangencial, para a madeira de *E. grandis* o tratamento MC causou acréscimos no ângulo de contato, enquanto que para madeira de *E. cloeziana* o mesmo tratamento causou decréscimos na propriedade. Na seção radial, o ângulo de contato foi maior no tratamento MC para madeira de *E. grandis* e,

para madeira de *E. cloeziana*, não apresentou variação quando comparado com o do tratamento controle.

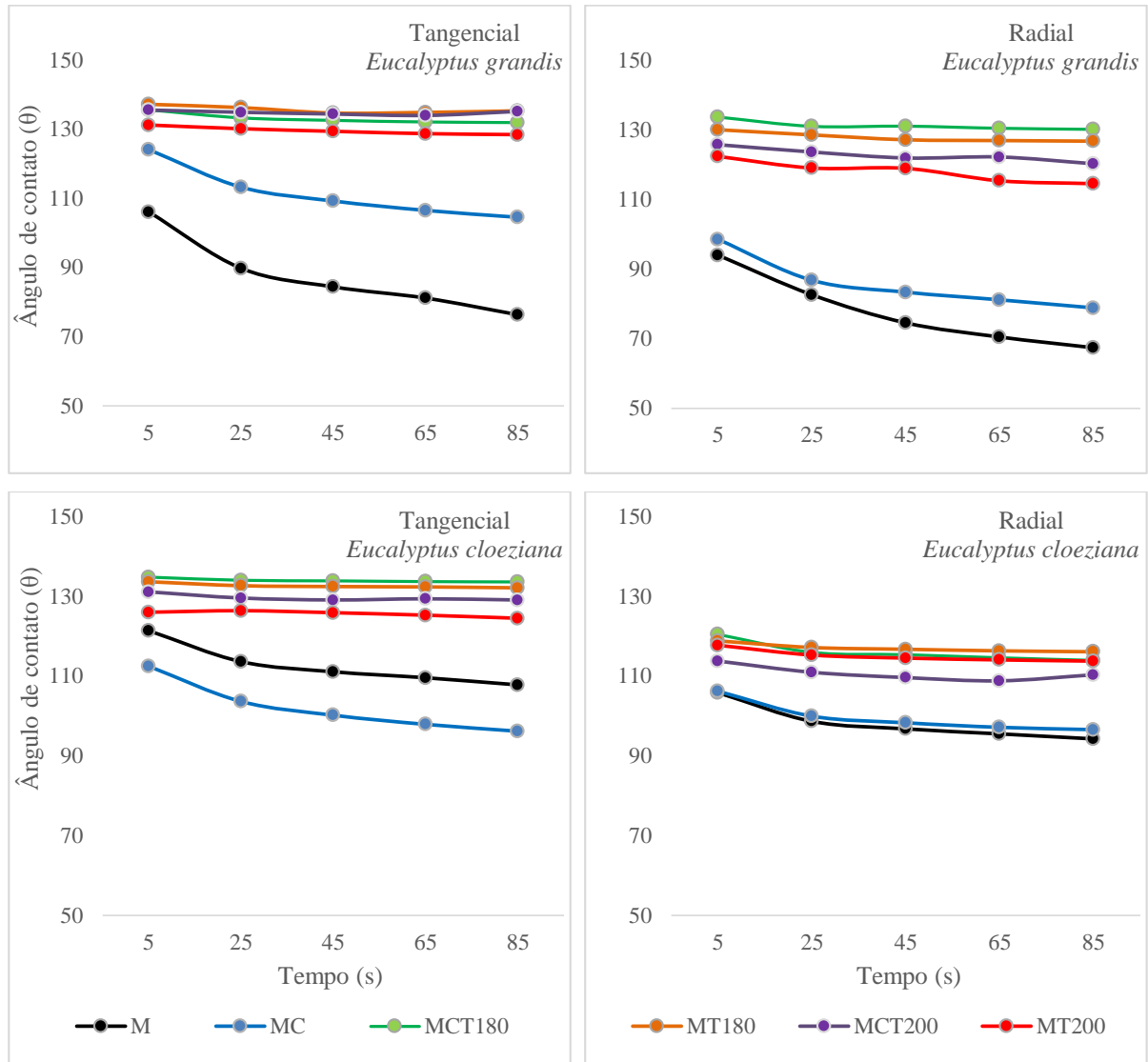


Figura 7.6 – Comportamento do ângulo de contato nas seções tangencial e radial da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* após a realização de diferentes tratamentos térmicos. M: sem congelamento e 20°C; MC: com congelamento e 20°C; MCT180: com congelamento e 180°C; MT180: sem congelamento e 180°C; MCT200: com congelamento e 200°C; MT200: sem congelamento e 200°C.

Para os tratamentos M e MC observou-se que mesmo com diferentes ângulos de contato, o comportamento de absorção de água nesses tratamentos foi semelhante. Comparando os tratamentos M e MC com os em que houve termorretificação, MCT180, MT180, MCT200 e MT200, verificou-se que a madeira após os tratamentos a alta temperatura tornou-se mais hidrofóbica, ocasionando uma maior repelência superficial à água.

Nos tratamentos M e MC notou-se também um comportamento de queda inicial mais brusca do ângulo de contato, o que não ocorreu nos tratamentos com termorreificação (Figura 7.6). Para a seção tangencial da madeira de *E. grandis*, os decréscimos no ângulo de contato entre 5 e 85 segundos de ensaio foram de 28,06%, 15,78%, 2,72%, 1,37%, 0,29% e 2,11% para os tratamentos M, MC, MCT180, MT180, MCT200 e MT200. Da mesma forma, para a seção radial os decréscimos foram de 28,29%, 19,99%, 2,60%, 2,52%, 4,35% e 6,41%. Já para a seção tangencial da madeira de *E. cloeziana*, os decréscimos no ângulo de contato foram de 11,20%, 14,47%, 0,90%, 1,14%, 1,56% e 1,20% e para a seção radial de 10,93%, 9,07%, 5,40%, 2,29%, 3,02% e 3,38%.

De acordo com Wålinder e Gardnerb (1999), quando um líquido é depositado em um material poroso e o ângulo de contato for inferior a 90°, verifica-se uma rápida e espontânea penetração, o que caracteriza um material hidrofílico. Ângulos de contato superiores a 90° são característicos de materiais com alto caráter hidrofóbico (HAKKOU et al., 2005a; HAKKOU et al., 2005b). Transpondo essas afirmações para presente pesquisa, observa-se que para madeira de *E. grandis* os ângulos de contato nos tratamentos controle (M) e de apenas congelamento (MC) foram inferiores a 90° após 25 segundos de ensaio, demonstrando assim a característica hidrofílica do material. Já para todos os tratamentos combinados e de apenas termorreificação, em ambas as espécies após 85 segundos de ensaio, os ângulos de contato sempre foram superiores a 110°, demonstrando o aumento na hidrofobicidade da madeira.

Para Hakkou et al. (2005a) o aumento do ângulo de contato não está ligado com a degradação térmica da madeira durante a termorreificação, mas sim com a variação da energia superficial do material. Essa variação pode ser causada pela rugosidade e/ou evolução química da superfície. Com base nos resultados reportados por esses pesquisadores, as modificações químicas devem ser as principais responsáveis pelo aumento da hidrofobicidade do material, já que a rugosidade não foi alterada no experimento.

De acordo com Cademartori et al. (2013a) a mensuração do ângulo de contato na madeira é difícil, pois o material caracteriza-se por ser altamente heterogêneo, o que influencia diretamente o contato do líquido com a superfície do material. Além disso, as modificações na molhabilidade após a termorreificação estão também relacionadas com a inativação da superfície do material. De acordo com Nussbaum (1999), a inativação superfície induz a uma diminuição na energia de superfície e, conseqüentemente, a uma capacidade de umedecimento pobre do líquido. O fenômeno de inativação é influenciado pela redução das forças atrativas na superfície da madeira, como fechamento de microporos, reorientação molecular, remoção de

grupos hidroxilo na superfície, oxidação da superfície e migração de produtos extraíveis para a superfície (CHRISTIANSEN, 1991).

Resultados semelhantes aos reportados nesse estudo, com aumento e estabilização do ângulo de contato após realização de diferentes tratamentos de termorreificação, foram encontrados anteriormente por outros pesquisadores (PÉTRISSANS et al., 2003; HAKKOU et al., 2005a; HAKKOU et al., 2005b; CADEMARTORI, 2012; HUANG et al., 2012).

7.4 Conclusão

Após implementações e análises da influência dos tratamentos realizados sobre as propriedades superficiais verificou-se que:

- A luminosidade L^* foi afetada pelos tratamentos de congelamento e termorreificação. De modo geral a L^* apresentou acréscimos nos tratamentos com congelamento e decréscimos após a termorreificação;
- As coordenadas cromáticas a^* e b^* apresentaram a mesma tendência nos resultados, com decréscimos nos tratamentos com congelamento, acréscimos após termorreificação com temperatura de 180°C e decréscimos com temperatura de 200°C;
- A saturação de cor C^* apresentou tendência a decréscimos após o congelamento. Já para a termorreificação, de maneira geral os tratamentos a 200°C causaram decréscimos na C^* , enquanto os tratamentos com temperatura mais branda apresentaram pequenos acréscimos na propriedade;
- O ângulo de tinta h° apresentou acréscimos após o congelamento. Para a termorreificação, quanto maior a temperatura, maiores foram os decréscimos no h° ;
- Para ΔE verificou-se que o congelamento foi influente principalmente quando combinado com a temperatura de termorreificação. Quanto maior a temperatura de termorreificação maiores foram os resultados da ΔE e maiores as modificações na coloração da madeira;
- O ângulo de contato apresentou acréscimo na madeira de *E. grandis* após o congelamento, principalmente na seção tangencial. Por outro lado, na madeira de *E. cloeziana* o congelamento causou decréscimos na seção tangencial. Todos os tratamentos em que foram implementados processos de termorreificação, de maneira combinada ou individualmente, apresentaram acréscimo no ângulo de contato.

- O decréscimo na molhabilidade está relacionado com a inativação da superfície após a termorreificação, garantindo a madeira uma característica hidrofóbica, o que conseqüentemente pode aumentar a resistência ao intemperismo e fotodegradação, entretanto diminui a adesão de tintas e vernizes como forma de acabamento.

CAPÍTULO 8 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após a realização dos tratamentos de congelamento e termorretificação da madeira e exposição dos resultados nos Capítulos 4, 5, 6 e 7, faz-se as seguintes considerações:

- As madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* não apresentaram grandes modificações nas propriedades químicas após os tratamentos de congelamento. Verificou-se que os tratamentos de termorretificação foram os responsáveis pelas principais modificações na estrutura química da madeira, mesmo quando realizados de madeira combinada com o congelamento.
- Os acréscimos nas propriedades de estabilidade dimensional e repelência a água foram adquiridos nos tratamentos em que houve termorretificação, sendo a ação das altas temperaturas a responsável pela formação de um material mais hidrofóbico. Ressalta-se que mesmo não ocasionando perdas de massa e ligeiros acréscimos na estabilidade dimensional, o tratamento de congelamento da madeira não apresentou resultados satisfatórios, dessa forma o mesmo não é recomendado para melhoria das propriedades físicas da madeira. Quando combinado com a termorretificação o tratamento de congelamento não agregou qualidade nas propriedades físicas analisadas, sendo as melhorias atribuídas apenas a termorretificação.
- O tratamento de congelamento afetou negativamente as propriedades mecânicas da madeira, principalmente na resistência a flexão estática, compressão paralela e impacto. Positivamente, a termorretificação ocasionou acréscimos na rigidez à flexão estática e resistência a compressão paralela, causando decréscimos nas outras propriedades mecânicas estudadas. Quando combinado com a termorretificação, o congelamento também reduziu algumas propriedades mecânicas, não sendo recomendado como tratamento para madeiras de uso estrutural.
- Para as propriedades superficiais analisadas, o congelamento e a termorretificação causaram alterações na colorimetria e molhabilidade da madeira. Entretanto, as características mais desejáveis, como escurecimento e inativação da superfície, foram adquiridos apenas com os tratamentos de termorretificação.

- De maneira geral, espera-se que estudos subsequentes analisem a influência do congelamento sobre as propriedades químicas e anatômicas da madeira, com parâmetros de processo variando a espécie florestal, temperatura e taxas de congelamento. Acredita-se que a perda de resistência mecânica da madeira após o congelamento possa estar relacionada a modificações químicas e anatômicas sofridas durante o processo. Estudos com análises térmicas já estão sendo conduzidos nesse sentido e pretende-se avaliar a estrutura anatômica através de análises com microscópio de varredura eletrônica.
- Por fim, sugere-se que as madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*, utilizando os parâmetros do presente estudo, possam ser utilizadas em móveis de jardim, molduras e painéis decorativos, devido as características físicas, mecânicas e superficiais adquiridas. A madeira termorretrificada a 180 e 200°C de *Eucalyptus cloeziana* além das finalidades supracitadas, devido a sua alta resistência natural, mesmo apresentando decréscimos em algumas propriedades mecânicas, pode ser utilizada para fins estruturais, com restrições para ambientes que possam requerer alta resistência ao impacto, propriedade muito afetada pelas altas temperaturas. A madeira de *Eucalyptus cloeziana* termorretrificação a 200°C ainda enquadra-se na classe C 60, a com maior resistência a compressão paralela descrita pela normativa da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1997).

REFERÊNCIAS

- ABNT. **Projeto de estruturas de madeira - NBR 7190**: Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT): 107 p. 1997.
- ABRAF. **Anuário estatístico ABRAF 2013 ano base 2012 / ABRAF**. Brasília: 148 p. 2013.
- AKYILDIZ, M. H.; ATES, S. Effect of heat treatment on equilibrium moisture content (EMC) of some wood species in turkey. **Research Journal of Agriculture and Biological Sciences**, v. 4, n. 6, p. 660-665, 2008.
- AKYILDIZ, M. H. et al. Technological and chemical properties of heat-treated Anatolian black pine wood. **African Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 11, p. 2565-2572, 2009.
- ALÉN, R. et al. Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180-250°C. **Wood Science and Technology**, v. 36, n. 2, p. 163-171, 2002.
- ALMEIDA, G. et al. Changes in wood-water relationship due to heat treatment assessed on micro-samples of three *Eucalyptus* species. **Holzforschung**, v. 63, n. 1, p. 80-88, 2009.
- ASSOCIATION, F. T. **ThermoWood Handbook**. Helsink: Finnish ThermoWood Association, 2003. 66 p.
- ASTM. Standards methods of testing small clear specimens of timber: D143-94. In: (Ed.). **Annual Book of ASTM Standard**. West Conshohocken, 2000.
- _____. Standard practice for sampling forest trees for determination of clear wood properties: D5536 - 94. In: (Ed.). **Annual Book of ASTM Standart**. West Conshohocken, 2010.
- ATES, S. et al. Effects of heat treatment on calabrian pine (*Pinus brutia* Ten.) wood. **BioResources**, v. 4, n. 3, p. 1032-1043, 2009.
- AWOYEMI, L. Influence of prefreezing on the drying and shrinkage properties of Birch (*Betula pubescens*) wood. **Journal of the Indian Academy of Wood Science**, v. 2, n. 2, p. 41-44, 2006.
- AWOYEMI, L. et al. Pre-freezing as a pre-treatment for thermal modification of wood. Part 2: surface properties and termite resistance. **Journal of the Indian Academy of Wood Science**, v. 7, n. 1-2, p. 19-24, 2010.

AYDEMIR, D. et al. Investigating changes in the chemical constituents and dimensional stability of heat-treated hornbeam and uludag fir wood. **BioResource**, v. 6, n. 2, p. 1308-1321, 2011.

AYRILMIS, N. et al. Effect of sanding on surface properties of medium density fiberboard. **Drvna Industrija**, v. 31, n. 3, p. 175-181, 2010.

BAKAR, A. B. F. et al. Properties of some thermally modified wood species. **Materials & Design**, v. 43, n. 0, p. 348-355, 2013.

BAL, B. C.; BEKTAS, I. The effects of heat treatment on the physical properties of juvenile wood and mature wood of *Eucalyptus grandis*. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 5117-5127, 2012.

BAL, B. C.; BEKTAŞ, İ. The effects of heat treatment on some mechanical properties of juvenile wood and mature wood of *Eucalyptus grandis*. **Drying Technology**, v. 31, n. 4, p. 479-485, 2013.

BATISTA, D. C. **Modificação térmica da madeira de *Eucalyptus grandis* em escala industrial pelo processo brasileiro VAP HolzSysteme**. 2012. 339 p. (Doutorado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

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

BHUIYAN, T. R.; HIRAI, N. Study of crystalline behavior of heat-treated wood cellulose during treatments in water. **Journal of Wood Science**, v. 51, n. 1, p. 42-47, 2005.

BODIG, J.; JAYNE, B. A. **Mechanics of wood and wood composites**. New York: Krieger Publishing Company, 1982. 736 p.

BODÎRLĂU, R. et al. Chemical modification of beech wood: Effect on thermal stability. **BioResource** v. 3, n. 3, p. 789-800, 2008.

BOONSTRA, M. **A two-stage thermal modification of wood**. 2008. 297 p. (Doutorado). Universidade de Henry Poincaré, Nancy.

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

BOONSTRA, M. J. et al. Optimisation of a two-stage heat treatment process: durability aspects. **Wood Science and Technology**, v. 41, n. 1, p. 31-57, 2007b.

BOONSTRA, M. J.; TJEERDSMA, B. Chemical analysis of heat treated softwoods. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 64, n. 3, p. 204-211, 2006.

BRISCHKE, C. et al. Quality control of thermally modified timber: Interrelationship between heat treatment intensities and CIE L*a*b* color data on homogenized wood samples. **Holzforschung**, v. 61, n. 1, p. 19, 2007.

BRITO, J. O. Estudo preliminar de retificação térmica da madeira de eucalipto., Congresso Florestal Brasileiro, 1993, Curitiba - PR. p.774.

BRITO, J. O. et al. Densidade básica e retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis*, submetida a diferentes temperaturas de termoretificação. **Cerne**, n. 002, p. 182-188, 2006.

BRITO, J. O. et al. Chemical composition changes in eucalyptus and pinus woods submitted to heat treatment. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 18, p. 8545-8548, 2008.

BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da Madeira**. São Paulo: Editora Nobel, 1991. 154 p.

CADEMARTORI, P. H. G. **Propriedades tecnológicas da madeira termoretificada de três espécies de *Eucalyptus***. 2012. 132 p. (Mestrado). Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

CADEMARTORI, P. H. G. et al. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of Gympie messmate wood. **Industrial Crops and Products**, v. 45, n. 0, p. 360-366, 2013a.

CADEMARTORI, P. H. G. et al. Modification of Static Bending Strength Properties of *Eucalyptus grandis* heat-treated wood. **Material Research**, v. 15, n. 6, p. 922-927, 2012.

CADEMARTORI, P. H. G. et al. Colour responses of two fast-growing hardwoods to two-step steam-heat treatments. **Material Research**, v. Aceito para publicação, 2014.

CADEMARTORI, P. H. G. et al. Physical and mechanical properties and colour changes of fast-growing Gympie messmate wood subjected to two-step steam-heat treatments. **Wood Material Science & Engineering**, p. 1-9, 2013b.

CADEMARTORI, P. H. G. et al. Thermal modification of *Eucalyptus grandis* wood: Variation of colorimetric parameters. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 15, n. 1, p. 57-64, 2013c.

CALONEGO, F. et al. Physical and mechanical properties of thermally modified wood from *E. grandis*. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 4, p. 453-460, 2012.

CALONEGO, F. W. et al. Decay resistance of thermally-modified *Eucalyptus grandis* wood at 140°C, 160°C, 180°C, 200°C and 220°C. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 23, p. 9391-9394, 2010.

CAMPEAN, M. et al. Considerations on drying frozen spruce wood and effects upon its properties. **Drying Technology**, v. 26, n. 5, p. 596-601, 2008.

CHEN, P. Y. S.; COOPER, G. A. The effect of prefreezing on permeability of Black Walnut to water. **Wood Science**, v. 6, n. 4, p. 389-393, 1974.

CHEN, Y. et al. The effect of heat treatment on the chemical and color change of black locust (*Robinia pseudocacia*) wood flour. **BioResources**, v. 7, n. 1, p. 1157-1170, 2012.

CHRISTIANSEN, A. W. How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives : a critical review of the literature. Part II, Chemical reactions. **Wood and Fiber Science**, v. 23, n. 1, p. 69-84, 1991.

COLOM, X. et al. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 3, p. 543-549, 2003.

COOPER, G. A. **The effect of prefreezing on hygroscopicity and shrinkage of black walnut**. 1970. 182 p. (Doutorado). University of Minnesota, Minneapolis.

COOPER, G. A. Black walnut extractives availability is influenced by thawing-to-extraction time. **Forest Product Journal**, v. 21, n. 10, p. 44-45, 1971.

COOPER, G. A. et al. Drying behaviour of prefrozen black walnut. **Forest Product Journal**, v. 20, n. 1, p. 30-35, 1970.

COSTA, A. **Anatomia da madeira**. 13 p., 2008. Disponível em: <
<http://www.joinville.udesc.br/sbs/professores/arlindo/materiais/Macroscopia.pdf>>. Acesso em: 14 janeiro de 2014.

DEL MENEZZI, C. H. S.; TOMASELLI, I. Contact thermal post-treatment of oriented strandboard to improve dimensional stability: A preliminary study. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 64, n. 3, p. 212-217, 2006.

DING, T. et al. Influence of steam pressure on chemical changes of heat-treated mongolian pine wood. **BioResources**, v. 6, n. 2, p. 1880-1889, 2011.

DIROL, D.; GUYONNET, R. Durability by rectification process. International Research Group Wood Pre, 1993.

DUBEY, M. K. **Improvements in stability, durability and mechanical properties of radiata pine wood after heat-treatment in a vegetable oil**. 2010. 211 p. (Doutorado). Universidade de Canterbury, Canterbury.

DUBEY, M. K. et al. Changes in chemistry, color, dimensional stability and fungal resistance of *Pinus radiata* D. Don wood with oil heat-treatment. **Holzforschung**, v. 66, n. 1, p. 49-57, 2012.

ERICKSON, R. W. Drying of prefrozen redwood - fundamental and applied considerations. **Forest Product Journal**, v. 18, n. 6, p. 49-56, 1968.

_____. Effect of prefreezing upon hygroscopicity and shrinkage of thin cross sections of California redwood. **Forest Product Journal**, v. 19, n. 5, p. 55-56, 1969.

ERICKSON, R. W. et al. Drying prefrozen redwood with limited data on other species **Forest Product Journal**, v. 16, n. 8, p. 57-65, 1966.

ERICKSON, R. W.; PETERSON, H. D. The influence of prefreezing and cold water extraction on the shrinkage of wood. **Forest Product Journal**, v. 19, n. 4, p. 53-57, 1969.

ESTEVEES, B. et al. Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. **Holzforschung**, v. 62, n. 3, p. 344-351, 2008a.

ESTEVEES, B. et al. Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. **Wood Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 193-207, 2007.

ESTEVEES, B. E. et al. Pine wood modification by heat treatment in air. **BioResource**, v. 3, n. 1, p. 142-154, 2008b.

ESTEVEES, B. E. et al. Heat-induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. **Wood Science and Technology**, v. 42, n. 5, p. 369-384, 2008c.

ESTEVEES, B. M.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: A Review. **Bioresources**, v. 4, n. 1, p. 370-404, 2009.

EVANS, P. Emerging technologies in wood protection. **Forest Product Journal**, v. 53, n. 1, p. 14-22, 2003.

FALK, R. H. Wood as a sustainable building material. In: LABORATORY, F. P. (Ed.). **Wood handbook - Wood as an engineering material**. Madison: General Technical Report FPL-GTR-190. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2010. cap. 1, p.1-6.

FALKEHAG, S. I. et al. Chromophores in Kraft Lignin. In: (Ed.). **Lignin Structure and Reactions**: American Chemical Society, v.59, 1966. cap. 7, p.75-89. (Advances in Chemistry).

FEIST, W. C.; SELL, J. Weathering behavior of dimensionally stabilized wood treated by heating under pressure of nitrogen gas. **Wood and Fiber Science**, v. 19, n. 2, p. 183-195, 1987.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin: Walter De Gruyter, 1989. 613 p.

FUNAOKA, M. et al. Condensation of lignin during heating of wood. **Wood Science and Technology**, v. 24, n. 3, p. 277-288, 1990.

GIOVANELLA, R.; MUNIZ, G. I. B. Congelamento de madeira - Avaliação preliminar de sua utilização. **Floresta**, v. 40, n. 2, p. 311-318, 2010.

GLOSSOP, B. R. Effect of hot-water soaking or freezing pre-treatments on drying rates of two eucalypts. **Forest Product Journal**, v. 44, n. 10, p. 29-32, 1994.

GONZÁLEZ-PEÑA, M. M.; HALE, M. D. C. Colour in thermally modified wood of beech, Norway spruce and Scots pine. Part 2: Property predictions from colour changes. **Holzforschung**, v. 63, n. 4, p. 394-401, 2009.

GRAF, N. et al. **Gaseous emissions from thermal wood modification as a source for fine chemicals recovery**. 4 p., 2005. Disponível em: < http://www.joanneum.at/uploads/tx_publicationlibrary/img2264.pdf >.

GRØNLI, M. G. et al. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4201-4208, 2002.

GÜNDUZ, G.; AYDEMIR, D. Some Physical Properties of Heat-Treated Hornbeam (*Carpinus betulus* L.) Wood. **Drying Technology**, v. 27, n. 5, p. 714-720, 2009.

GUNDUZ, G. et al. The effect of heat treatment on some mechanical properties and color changes of uludag fir wood. **Drying Technology**, v. 28, n. 2, p. 249-255, 2010.

GÜNDÜZ, G. et al. Changes in specific gravity and equilibrium moisture content in heat-treated fir (*Abies nordmanniana* subsp. *bornmülleriana* Mattf.) Wood. **Drying Technology**, v. 26, n. 9, p. 1135-1139, 2008.

HAKKOU, M. et al. Wettability changes and mass loss during heat treatment of wood. **Holzforschung**, v. 59, n. 1, p. 35-37, 2005a.

HAKKOU, M. et al. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n. 1, p. 1-5, 2005b.

HART, C. A. Relative humidity, EMC, and collapse shrinkage in wood. **Forest Product Journal**, v. 34, n. 11/12, p. 45-54, 1984.

HILL, C. A. S. **Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes**. 1st. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 260 p. Disponível em: <
<http://www.amazon.ca/dp/0470021721>>.

HILLIS, W. E.; ROZSA, A. N. High temperature and chemical effects on wood stability. **Wood Science and Technology**, v. 19, n. 1, p. 57-66, 1985.

HOMAN, W. J.; JORISSEN, A. J. M. Wood modification developments. **Heron**, v. 49, n. 4, p. 361-386, 2004.

HUANG, X. et al. Effect of surface preparation on the wettability of heat-treated jack pine wood surface by different liquids. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 5, p. 711-717, 2012.

HUR, J. Y.; KANG, H. Y. Measurement of longitudinal liquid permeability using pressure bomb method. **Journal of the Korean Wood Science and Technology**, v. 25, n. 3, p. 66-74, 1997.

ILIC, J. Advantages of prefreezing for reducing shrinkage-related degrade in eucalypts: General considerations and review of the literature. **Wood Science and Technology**, v. 29, n. 4, p. 277-285, 1995.

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

JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. Heat treatment of wood - Better durability without chemicals. Proceedings of special seminar held in Antibes, 2001, France.

KAČÍKOVÁ, D. et al. Effects of thermal treatment on chemical, mechanical and colour traits in Norway spruce wood. **Bioresource Technology**, n. 0, 2013.

KARTAL, S. et al. Water absorption of boron-treated and heat-modified wood. **Journal of Wood Science**, v. 53, n. 5, p. 454-457, 2007.

KAYGIN, B. et al. Some physical properties of heat-treated paulownia (*Paulownia elongata*) wood. **Drying Technology**, v. 27, n. 1, p. 89-93, 2009.

KIM, D.-Y. et al. Thermal Decomposition of Cellulose Crystallites in Wood. **Holzforschung**, v. 55, n. 5, p. 521-524, 2001.

KOLLMANN, F. **Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe**. Berlin: Springer Verlag, 1936. 764 p.

KORKUT, S. et al. The effects of heat treatment on some technological properties of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) wood. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1861-1868, 2008.

KORKUT, S.; BUDAKÇI, M. Effect of high-temperature treatment on the mechanical properties of rowan (*Sorbus aucuparia* L.) wood. **Drying Technology**, v. 27, n. 11, p. 1240-1247, 2009.

KRETSCHMANN, D. E. The influence of juvenile wood content on shear parallel, compression, and tension perpendicular to grain strength and mode I fracture toughness of loblolly pine at various ring orientation. **Forest Product Journal**, v. 58, n. 7/8, p. 89-96, 2008.

_____. Mechanical Properties of Wood. In: LABORATORY, F. P. (Ed.). **WoodHandbook**. Madison: General Technical Report FPL-GTR-190. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory., 2010. p.508.

KUO, M.-L. et al. Applications of infrared photo-acoustic spectroscopy for wood samples. **Wood & Fiber Science**, v. 20, n. 1, p. 132-145, 1988.

LEBOW, S. T. Wood preservation. In: LABORATORY, F. P. (Ed.). **WoodHandbook**: General Technical Report FPL-GTR-190. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory., 2010. p.508.

LEPAGE, E. S. **Manual de preservação da madeira**. 1986. p.

MANNINEN, A.-M. et al. Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated Scots pine wood. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 11, p. 1763-1768, 2002.

MENZ. **Menz OHT: The future of wood treatment**. 2013. Disponível em: < <http://www.menz-holz.de/de/flash/catalog/oht/#/0> >. Acesso em: 16 julho de 2013.

MILITZ, H. Heat Treatment Technologies in Europe: Scientific Background and Technological State-of-Art. Enhancing the durability of lumber and engineered wood products, 2002, Forest Products Society, 2002.

MISHIRO, A. Effect of freezing treatments on the bending properties of wood. **Bulletin of the Tokyo University Forests**, v. 82, p. 177–189, 1990.

MISSIO, A. L. et al. Ultrasonic method for estimation of modulus of elasticity of *Eucalyptus grandis* wood. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 8, n. 1, p. 102-107, 2013.

MORESCHI, J. C. **Propriedades da Madeira**. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal da UFPR. 2005

MOROHOSHI, N. Chemical characterization of wood and its components. In: HON, D. N. S. e SHIRAISHI, N. (Ed.). **Wood and cellulosic chemistry**. New York, USA: Marcel Dekker, v.1, 1991. p.331-392.

MOURA, L. F. et al. Effect of thermal treatment on the chemical characteristics of wood from *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden under different atmospheric conditions. **Cerne**, v. 18, n. 3, p. 449-455, 2012.

NASSAR, M.; MACKAY, G. Mechanism of Thermal Decomposition of Lignin. **Wood and Fiber Science**, v. 16, n. 3, p. 441-453, 1984.

NUOPPONEN, M. et al. Thermal Modifications in Softwood Studied by FT-IR and UV Resonance Raman Spectroscopies. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 24, n. 1, p. 13-26, 2004.

NUOPPONEN, M. et al. The effects of a heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. **Wood Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 109-115, 2003.

NUSSBAUM, R. M. Natural surface inactivation of Scots pine and Norway spruce evaluated by contact angle measurements. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 57, n. 6, p. 419-424, 1999.

PANDEY, K. K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 12, p. 1969-1975, 1999.

PANDEY, K. K.; PITMAN, A. J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 52, n. 3, p. 151-160, 2003.

PERDURE. Le Bois Perdure. 2013. Disponível em: < <http://www.perdure.com/> >. Acesso em: 29 mar. 2013.

PEREIRA, H.; ESTEVES, B. Novos métodos de protecção da madeira. Congresso Florestal Nacional - A floresta num mundo globalizado, 2009, Ponta Delgada. p.421-428.

PÉTRISSANS, M. et al. **Wettability of Heat-Treated Wood**. *Holzforschung*. 57: 301 p. 2003.

PETTERSEN, R. C. The chemical composition of wood. In: ROWELL, R. M. (Ed.). **The Chemistry of Solid Wood**: American Chemical Society, 1984. cap. 2, p.57-126. (Advances in Chemistry Series 20).

PFRIEM, A. et al. Comparative analysis of thermally modified and native spruce loaded perpendicular to the grain. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 68, n. 3, p. 267-270, 2010.

PINCELLI, A. L. P. S. M. et al. Effect of thermal rectification on colors of *Eucalyptus saligna* and *Pinus caribaea* woods. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 14, n. 2, p. 239-248, 2012.

PLATO. The Plato Technology. p. 2, 2009. Disponível em: < <http://www.platowood.nl/afbeeldingen/Infobladen/Engels/The%20Plato%20Technology.pdf> >.

POLETTI, M. et al. Thermal decomposition of wood: influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 148-153, 2012.

PONCSAK, S. et al. Evolution of extractive composition during thermal treatment of Jack Pine. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 29, n. 3, p. 251-264, 2009.

PRIADI, T.; HIZIROGLU, S. Characterization of heat treated wood species. **Materials & Design**, v. 49, n. 0, p. 575-582, 2013.

RANA, R. et al. FTIR spectroscopy, chemical and histochemical characterisation of wood and lignin of five tropical timber wood species of the family of Dipterocarpaceae. **Wood Science and Technology**, v. 44, n. 2, p. 225-242, 2009.

RETIWOOD. Retiwood: retified wood process. 2013. Disponível em: < <http://www.retiwood.com/en/processes.html> >. Acesso em: 29 mar. 2013.

ROSADO, S. C. S. et al. Avanços genéticos na obtenção de sólidos de *Eucalyptus* de qualidade superior. SEMINÁRIO SÓLIDOS DE EUCALIPTO: AVANÇOS CIENTÍFICOS E TECNOLÓGICOS, 2002, Lavras - MG. p.114-124.

ROWELL, R. M.; BANKS, W. B. **Water repellency and dimensional stability of wood.** Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison. 1985

ROWELL, R. M. et al. Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat-treated and acetylated wood. **Wood Material Science & Engineering**, v. 4, n. 1-2, p. 14-22, 2009.

ROWELL, R. M. et al. Cell Wall Chemistry. In: ROWELL, R. M. (Ed.). **Handbook of wood chemistry and wood composites:** CRC Press, 2005.

SANDERMAN, W.; AUGUSTIN, H. Chemical investigations on the thermal decomposition of wood-Part III: chemical investigation on the course of decomposition. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 22, n. 10, p. 377-386, 1964.

SANTOS, S. R.; SANSÍGOLO, C. A. Influência da densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* na qualidade da polpa branqueada. **Ciência Florestal**, v. 17, n. 1, p. 53-63, 2007.

SARNI, F. et al. Effect of Heat Treatment of Oak Wood Extractable Compounds. **Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood**, v. 44, n. 6, p. 461, 1990.

SEBORG, R. et al. Heat-stabilized compressed wood. Staypak. **Mechanical Engineering**, v. 67, p. 25-31, 1945.

SEVERO, E. T. D. Qualidade da secagem de madeira serrada de *Eucalyptus dunnii*. **Ciência Florestal**, v. 10, n. 1, p. 109-124, 2000.

SEVERO, E. T. D. et al. Physical and chemical changes in juvenile and mature woods of *Pinus elliottii* var. *elliottii* by thermal modification. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 5, p. 741-747, 2012.

SHEBANI, A. N. et al. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. **Thermochimica Acta**, v. 471, n. 1-2, p. 43-50, 2008.

SIAU, J. F. **Transport processes in wood.** Springer Berlin Heidelberg, 1984. p.

SILVA, M. R. **Efeito do tratamento térmico nas propriedades químicas, físicas e mecânicas em elementos estruturais de *Eucalipo citriodora* e *Pinus taeda***. 2012. 223 p. (Doutorado). Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SILVA, M. R. et al. Strength and stiffness of thermally rectified *Eucalyptus* wood under compression. **Material Research**, v. 15, n. 5, p. 1077-1083, 2013.

SRINIVAS, K.; PANDEY, K. K. Effect of heat treatment on color changes, dimensional stability, and mechanical properties of wood. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 32, n. 4, p. 304-316, 2012.

STAMM, A. et al. Stayb-wood-A heat stabilized wood. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 6, p. 630-634, 1946.

SUNDQVIST, B. **Colour changes and acid formation in wood during heating**. 2004. 154 p. (Doutorado). Division of Wood Material Science, Lulea University of Technology, Skelleftea.

SUNDQVIST, B.; MORÉN, T. The influence of wood polymers and extractives on wood colour induced by hydrothermal treatment. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 60, n. 5, p. 375-376, 2002.

SURINI, T. et al. Physical properties and termite durability of maritime pine (*Pinus pinaster* Ait.) heat-treated under vacuum pressure. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 487-501, 2012.

SWEET, M. S.; WINANDY, J. E. Influence of degree of polymerization of cellulose and hemicellulose on strength loss in fire-retardant-treated southern Pine. **Holzforschung**, v. 53, n. 3, p. 311-317, 1999.

SZMUTKU, M. B. et al. Strength reduction of spruce wood through slow freezing. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 71, n. 2, p. 205-210, 2013.

TAPPI. Solvent extractives of wood and pulp - TAPPI T 204 cm-97. In: (Ed.). **Technical Association of the Pulp and Paper Industry** Atlanta, USA, 1997.

_____. Acid-insoluble lignin in wood and pulp - TAPPI 222 om-98. In: (Ed.). **Technical Association of the Pulp and Paper Industry. Test Methods 2000-2001**. Atlanta, USA, 1998.

_____. One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp - TAPPI 212 om-98. In: (Ed.). **Technical Association of the Pulp and Paper Industry** Atlanta, USA, 2002.

TEAM, R. C. R: **A Language and Environment for Statistical Computing**. COMPUTING, R. F. F. S. Vienna, Austria. 3.0.1 2013.

THEANDER, O. et al. Increase in the content of low-molecular carbohydrates at lumber surfaces during drying and correlations with nitrogen content, yellowing and mould growth. **Wood Science and Technology**, v. 27, n. 5, p. 381-389, 1993.

TJEERDSMA, B. F. et al. Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 56, p. 149-153, 1998.

TJEERDSMA, B. F.; MILITZ, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 63, n. 2, p. 102-111, 2005.

TODARO, L. et al. Effect of combined steam and heat treatments on extractives and lignin in sapwood and heartwood of Turkey oak (*Quercus cerris* L.) wood. **BioResource**, v. 8, n. 2, p. 1718-1730, 2013.

TODOROVIC, N. et al. Estimation of heat-treated beechwood properties by color change. **BioResources**, v. 7, n. 1, p. 799-815, 2012.

TRUGILHO, P. F. et al. Qualidade da madeira de clones de espécies e híbridos naturais de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, v. 73, n. 1, p. 55-62, 2007.

TRUGILHO, P. F. et al. Efeitos da idade e classe diamétrica na deformação residual longitudinal em árvores de *Eucalyptus dunnii* maiden. **Revista Árvore**, v. 28, n. 5, p. 725-731, 2004.

TSHABALALA, M. A. Surface characterization. In: ROWELL, R. M. (Ed.). **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton: CRC Press, v.1, 2005. p.487.

TUMEN, I. et al. Changes in the chemical structure of thermally treated wood. **BioResources**, v. 5, n. 3, p. 1936-1944, 2010.

TUONG, V. M.; LI, J. Effect of heat treatment on the change in color and dimensional stability of acacia hybrid wood. **BioResources**, v. 5, n. 2, p. 1257-1267, 2010.

UNSAI, O. et al. The effect of heat treatment on some properties and colour in eucalyptus (*Eucalyptus camaldulensis* Dehn.). **Maderas: Ciencia y Tecnología**, v. 5, n. 2, p. 145-152, 2003.

VIDAURRE, G. et al. Lenho juvenil e adulto e as propriedades da madeira. **Floresta e Ambiente**, v. 18, n. 4, p. 469-480, 2011.

WÅLINDER, M. E. P.; GARDNERB, D. J. Factors influencing contact angle measurements on wood particles by column wicking. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 13, n. 12, p. 1363-1374, 1999.

WEILAND, J. J.; GUYONNET, R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 61, n. 3, p. 216-220, 2003.

WELZBACHER, R. C. et al. Influence of treatment temperature and duration on selected biological, mechanical, physical and optical properties of thermally modified timber. **Wood Material Science & Engineering**, v. 2, n. 2, p. 66-76, 2007.

WIDMANN, R. et al. Mechanical properties of thermally modified beech timber for structural purposes. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 6, p. 775-784, 2012.

WINANDY, J. E.; LEBOW, P. K. Modeling strength loss in wood by chemical composition. PartI. An individual component model for southern pine. **Wood and Fiber Science**, v. 33, n. 2, p. 239 - 254, 2001.

WINDEISEN, E. et al. Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. **Wood Science and Technology**, v. 41, n. 6, p. 523-536, 2007.

WISE, L. E. et al. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on the hemicelluloses. **Pap. Trade J.**, v. 122, n. 2, p. 35-43, 1946.

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

YILDIZ, S. et al. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. **Building and Environment**, v. 41, n. 12, p. 1762-1766, 2006.

APÊNDICES

Apêndice A - Análise de variância fatorial para a massa específica básica da madeira (ρ_b) em função dos fatores congelamento e temperatura para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Propriedade	Fonte	SQ	GL	QM	F
<i>Eucalyptus grandis</i>					
ρ_b (g/cm ³)	Congelamento (A)	0,00004	1	0,00004	0,03 ^{ns}
	Temperatura (B)	0,00271	2	0,00135	0,96 ^{ns}
	A x B	0,00055	2	0,00028	0,20 ^{ns}
	Resíduo	0,19003	135	0,00141	
<i>Eucalyptus cloeziana</i>					
ρ_b (g/cm ³)	Congelamento (A)	0,00011	1	0,00011	0,08 ^{ns}
	Temperatura (B)	0,00774	2	0,00387	2,81 ^{ns}
	A x B	0,00614	2	0,00307	2,23 ^{ns}
	Resíduo	0,17048	124	0,00137	

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: estatística F; ^{ns}: não significativo em 5% de probabilidade de erro.

Apêndice B - Análise de variância fatorial para teor de umidade de equilíbrio (TU_{eq}) em função dos fatores congelamento e temperatura para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Propriedade	Fonte	SQ	GL	QM	F
<i>Eucalyptus grandis</i>					
TU_{eq} (%)	Congelamento (A)	6,73006	1	6,73006	20,43**
	Temperatura (B)	977,856	2	488,928	1484,15**
	A x B	8,40006	2	4,20003	12,75**
	Resíduo	54,6860	166	0,32943	
<i>Eucalyptus cloeziana</i>					
TU_{eq} (%)	Congelamento (A)	15,7289	1	15,7289	64,11**
	Temperatura (B)	1277,99	2	638,995	2604,59**
	A x B	8,34761	2	4,17381	17,01**
	Resíduo	40,9709	167	0,24533	

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: estatística F; **: significativo em 1% de probabilidade de erro.

Apêndice C - Análise de variância fatorial para os inchamentos tangencial (α_t), radial (α_r) e longitudinal (α_i), variação volumétrica (ΔV) e anisotropia da madeira em função dos fatores congelamento e temperatura para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Propriedade	Fonte	SQ	GL	QM	F
<i>Eucalyptus grandis</i>					
α_t	Congelamento (A)	11,9000	1	11,9000	10,54**
	Temperatura (B)	245,229	2	122,615	108,60**
	A x B	25,7019	2	12,8509	11,38**
	Resíduo	151,288	134	1,12902	
α_r	Congelamento (A)	1,36708	1	1,36708	1,71 ^{ns}
	Temperatura (B)	82,0045	2	41,0022	51,20**
	A x B	8,04858	2	4,02429	5,02**
	Resíduo	108,117	135	0,80087	
α_i	Congelamento (A)	0,14208	1	0,14208	10,06**
	Temperatura (B)	5,05128	2	2,52564	178,88**
	A x B	0,12191	2	0,06095	4,32*
	Resíduo	1,90609	135	0,01412	
ΔV	Congelamento (A)	23,6094	1	23,6094	6,79**
	Temperatura (B)	796,558	2	398,279	114,59**
	A x B	64,9799	2	32,4899	9,35*
	Resíduo	469,212	135	3,47564	
Anisotropia	Congelamento (A)	1,95E ⁻⁶	1	1,95E ⁻⁶	0,00 ^{ns}
	Temperatura (B)	0,07985	2	0,03992	0,62 ^{ns}
	A x B	0,10486	2	0,05243	0,82 ^{ns}
	Resíduo	8,48238	132	0,06424	
<i>Eucalyptus cloeziana</i>					
α_t	Congelamento (A)	0,13216	1	0,13216	0,08 ^{ns}
	Temperatura (B)	336,512	2	168,256	108,00**
	A x B	2,29338	2	1,14669	0,74 ^{ns}
	Resíduo	191,627	123	1,55794	
α_r	Congelamento (A)	1,14949	1	1,14949	1,92 ^{ns}
	Temperatura (B)	74,2895	2	37,1448	62,18**
	A x B	1,58850	2	0,79425	1,33 ^{ns}
	Resíduo	73,4714	123	0,59733	
α_i	Congelamento (A)	0,06879	1	0,06879	4,48*
	Temperatura (B)	1,40704	2	0,70352	45,80**
	A x B	0,17379	2	0,08689	5,66**
	Resíduo	1,78200	116	0,01536	
ΔV	Congelamento (A)	0,15592	1	0,15592	0,05 ^{ns}
	Temperatura (B)	911,049	2	455,524	141,61**
	A x B	11,1521	2	5,57605	1,73 ^{ns}
	Resíduo	395,971	123	3,21683	
Anisotropia	Congelamento (A)	0,51815	1	0,51815	6,29*
	Temperatura (B)	1,08187	2	0,54093	6,57*
	A x B	0,04381	2	0,02190	0,27 ^{ns}
	Resíduo	9,96221	121	0,08233	

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: estatística F; ^{ns}: não significativo em 5% de probabilidade de erro; * e **: significativo em 5% e 1% de probabilidade de erro, respectivamente.

Apêndice D - Análise de variância fatorial para o módulo de elasticidade (MOE) e ruptura (MOR) em função dos fatores congelamento e temperatura para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Propriedade	Fonte	SQ	GL	QM	F
<i>Eucalyptus grandis</i>					
MOE (GPa)	Congelamento (A)	0,13631	1	0,13631	0,10 ^{ns}
	Temperatura (B)	23,4744	2	11,7372	8,19 ^{**}
	A x B	0,16017	2	0,08009	0,06 ^{ns}
	Resíduo	234,981	164	1,43281	
MOR (MPa)	Congelamento (A)	3346,20	1	3346,20	13,36 ^{**}
	Temperatura (B)	5265,31	2	2632,65	10,51 ^{**}
	A x B	315,439	2	157,720	0,63 ^{ns}
	Resíduo	42063,00	168	250,375	
<i>Eucalyptus cloeziana</i>					
MOE (GPa)	Congelamento (A)	1,35461	1	1,35461	0,53 ^{ns}
	Temperatura (B)	11,3869	2	5,69347	2,22 ^{ns}
	A x B	0,24379	2	0,12189	0,05 ^{ns}
	Resíduo	420,864	164	2,56625	
MOR (MPa)	Congelamento (A)	257,340	1	257,340	0,83 ^{ns}
	Temperatura (B)	18169,0	2	9084,48	29,32 ^{**}
	A x B	395,226	2	197,613	0,64 ^{ns}
	Resíduo	51122,2	165	309,832	

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: estatística F; ^{ns}: não significativo em 5% de probabilidade de erro; ^{**}: significativo em 1% de probabilidade de erro, respectivamente.

Apêndice E - Análise de variância fatorial para a resistência máxima ao impacto (F_{\max}) em função dos fatores congelamento e temperatura para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Propriedade	Fonte	SQ	GL	QM	F
<i>Eucalyptus grandis</i>					
F_{\max} (kJ/cm ²)	Congelamento (A)	164,796	1	164,796	1,22 ^{ns}
	Temperatura (B)	16948,3	2	8474,13	62,86 ^{**}
	A x B	1252,48	2	626,241	4,65 [*]
	Resíduo	18198,3	135	134,803	
<i>Eucalyptus cloeziana</i>					
F_{\max} (kJ/cm ²)	Congelamento (A)	2,96141	1	2,96141	0,02 ^{ns}
	Temperatura (B)	44660,1	2	22330,1	131,24 ^{**}
	A x B	116,775	2	58,3874	0,34 ^{ns}
	Resíduo	22459,0	132		

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: estatística F; ^{ns}: não significativo em 5% de probabilidade de erro; ^{*} e ^{**}: significativo em 5% e 1% de probabilidade de erro, respectivamente.

Apêndice F - Análise de variância fatorial para a resistência máxima a compressão ($\sigma_{\text{máx}}$) em função dos fatores congelamento e temperatura para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Propriedade	Fonte	SQ	GL	QM	F
<i>Eucalyptus grandis</i>					
$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	Congelamento (A)	359,767	1	359,767	12,42**
	Temperatura (B)	2814,59	2	1407,30	48,57**
	A x B	378,493	2	189,247	6,53**
	Resíduo	2810,81	102	28,9774	
<i>Eucalyptus cloeziana</i>					
$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	Congelamento (A)	2,44754	1	2,44754	0,06 ^{ns}
	Temperatura (B)	4892,61	2	2446,3	64,71**
	A x B	100,467	2	50,2334	1,33 ^{ns}
	Resíduo	3557,81	94	37,8015	

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: estatística F; ^{ns}: não significativo em 5% de probabilidade de erro; **: significativo em 1% de probabilidade de erro, respectivamente.

Apêndice G - Análise de variância fatorial para a dureza tangencial, radial e longitudinal em função dos fatores congelamento e temperatura para as espécies *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*.

Dureza	Fonte	SQ	GL	QM	F
<i>Eucalyptus grandis</i>					
Tangencial (kgf/cm ²)	Congelamento (A)	1586,07	1	1586,07	0,24 ^{ns}
	Temperatura (B)	54423,0	2	27211,5	4,12 [*]
	A x B	36374,4	2	18187,2	2,75 ^{ns}
	Resíduo	654603	99	6612,15	
Radial (kgf/cm ²)	Congelamento (A)	584,273	1	584,273	0,08 ^{ns}
	Temperatura (B)	39558,0	2	19779,0	2,62 ^{ns}
	A x B	24304,3	2	12152,2	1,61 ^{ns}
	Resíduo	769597	102	7545,07	
Longitudinal (kgf/cm ²)	Congelamento (A)	41743,8	1	41743,8	5,53 [*]
	Temperatura (B)	112765	2	56382,4	7,47 ^{**}
	A x B	28837,5	2	14418,8	1,91 ^{ns}
	Resíduo	761976	106	7544,32	
<i>Eucalyptus cloeziana</i>					
Tangencial (kgf/cm ²)	Congelamento (A)	1148,82	1	1148,82	0,10 ^{ns}
	Temperatura (B)	469451	2	234725	21,1 ^{**}
	A x B	92002,9	2	46001,5	4,13 [*]
	Resíduo	1,06x10 ⁶	95	11125,9	
Radial (kgf/cm ²)	Congelamento (A)	56639,3	1	56639,3	4,30 [*]
	Temperatura (B)	299392	2	149696	11,37 ^{**}
	A x B	56356,1	2	28178,1	2,14 ^{ns}
	Resíduo	1,24x10 ⁶	94	13162,8	
Longitudinal (kgf/cm ²)	Congelamento (A)	67243,6	1	67243,6	3,21 ^{ns}
	Temperatura (B)	465959	2	232980	11,13 ^{**}
	A x B	12922,9	2	6461,45	0,31 ^{ns}
	Resíduo	2,03x10 ⁶	97	20934,1	

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: estatística F; ^{ns}: não significativo em 5% de probabilidade de erro; * e **: significativo em 5% e 1% de probabilidade de erro, respectivamente.

Apêndice H - Análise de variância fatorial para os índices de claridade (L^*), coordenada cromática vermelho-verde (a^*) e coordenada cromática azul-amarelo (b^*) em função dos fatores congelamento e temperatura para a espécie *Eucalyptus grandis*.

Propriedade	Fonte	SQ	GL	QM	F
Tangencial					
L^*	Congelamento (A)	216,778	1	216,778	37,64**
	Temperatura (B)	25016,4	2	12508,2	2172,04**
	A x B	13,7775	2	6,88730	1,20 ^{ns}
	Resíduo	587,393	102	5,75876	
a^*	Congelamento (A)	10,0956	1	10,0956	10,84**
	Temperatura (B)	183,845	2	91,9226	98,68**
	A x B	36,5936	2	18,2968	19,64**
	Resíduo	95,0107	102	0,93148	
b^*	Congelamento (A)	2,95682	1	2,95682	1,49 ^{ns}
	Temperatura (B)	742,963	2	371,481	187,79**
	A x B	53,6573	2	26,8286	13,56**
	Resíduo	201,779	102	1,97822	
Radial					
L^*	Congelamento (A)	269,643	1	269,643	79,74**
	Temperatura (B)	26723,4	2	13361,7	3951,37**
	A x B	1,72504	2	0,86252	0,26 ^{ns}
	Resíduo	344,916	102	3,38153	
a^*	Congelamento (A)	6,23521	1	6,23521	9,17**
	Temperatura (B)	253,052	2	126,526	186,01**
	A x B	53,1281	2	26,5640	39,05**
	Resíduo	69,3804	102	0,68020	
b^*	Congelamento (A)	2,10003	1	2,10003	1,91 ^{ns}
	Temperatura (B)	872,370	2	436,185	395,95**
	A x B	104,732	2	52,3661	47,54**
	Resíduo	112,366	102	1,10162	

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: estatística F; ^{ns}: não significativo em 5% de probabilidade de erro; **: significativo em 1% de probabilidade de erro, respectivamente.

Apêndice H - Análise de variância fatorial para os índices de claridade (L^*), coordenada cromática vermelho-verde (a^*) e coordenada cromática azul-amarelo (b^*) em função dos fatores congelamento e temperatura para a espécie *Eucalyptus cloeziana*.

Propriedade	Fonte	SQ	GL	QM	F
Tangencial					
L^*	Congelamento (A)	7,36333	1	7,36333	2,84 ^{ns}
	Temperatura (B)	26875,9	2	13438,0	5185,80 ^{**}
	A x B	28,7988	2	14,3994	5,56 ^{**}
	Resíduo	264,312	102	2,59130	
a^*	Congelamento (A)	0,69922	1	0,69922	1,87 ^{ns}
	Temperatura (B)	267,418	2	133,709	356,70 ^{**}
	A x B	6,64818	2	3,32409	8,87 ^{**}
	Resíduo	38,2351	102	0,37485	
b^*	Congelamento (A)	17,0726	1	17,0726	14,38 ^{**}
	Temperatura (B)	1485,07	2	742,534	625,58 ^{**}
	A x B	13,8668	2	6,9334	5,84 ^{**}
	Resíduo	121,069	102	1,1869	
Radial					
L^*	Congelamento (A)	10,4969	1	10,4969	2,13 ^{ns}
	Temperatura (B)	27012,6	2	13506,3	2734,53 ^{**}
	A x B	26,5335	2	13,2667	2,69 ^{ns}
	Resíduo	503,795	102	4,93916	
a^*	Congelamento (A)	6,76000	1	6,76000	16,43 ^{**}
	Temperatura (B)	422,281	2	211,140	513,14 ^{**}
	A x B	5,31570	2	2,65785	6,46 ^{**}
	Resíduo	41,9695	102	0,41147	
b^*	Congelamento (A)	13,3352	1	13,3352	7,73 ^{**}
	Temperatura (B)	1362,88	2	681,441	395,00 ^{**}
	A x B	19,3714	2	9,68572	5,61 ^{**}
	Resíduo	175,966	102	1,72516	

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: estatística F; ^{ns}: não significativo em 5% de probabilidade de erro; ^{**}: significativo em 1% de probabilidade de erro, respectivamente.

Apêndice H - Análise de variância fatorial para os índices de saturação (C^*), ângulo de tinta (h°) em função dos fatores congelamento e temperatura para a espécie *Eucalyptus grandis*.

Propriedade	Fonte	SQ	GL	QM	F
Tangencial					
C^*	Congelamento (A)	0,01920	1	0,01920	0,01 ^{ns}
	Temperatura (B)	798,148	2	399,074	154,29 ^{**}
	A x B	84,8878	2	42,4439	16,41 ^{**}
	Resíduo	263,818	102	2,58646	
h°	Congelamento (A)	95,5981	1	95,5981	42,27 ^{**}
	Temperatura (B)	918,080	2	459,040	202,99 ^{**}
	A x B	14,0928	2	7,04641	3,12 [*]
	Resíduo	230,663	102	2,26140	
Radial					
C^*	Congelamento (A)	0,00021	1	0,00021	0,00 ^{ns}
	Temperatura (B)	921,227	2	460,613	305,59 ^{**}
	A x B	151,628	2	75,8139	50,30 ^{**}
	Resíduo	153,745	102	1,50731	
h°	Congelamento (A)	96,1634	1	96,1634	50,09 ^{**}
	Temperatura (B)	1584,23	2	792,116	412,56 ^{**}
	A x B	6,32540	2	3,16270	1,65 ^{ns}
	Resíduo	195,838	102	1,91998	

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: estatística F; ^{ns}: não significativo em 5% de probabilidade de erro; ^{**}: significativo em 1% de probabilidade de erro, respectivamente.

Apêndice H - Análise de variância fatorial para os índices de saturação (C^*), ângulo de tinta (h°) em função dos fatores congelamento e temperatura para a espécie *Eucalyptus cloeziana*.

Propriedade	Fonte	SQ	GL	QM	F
Tangencial					
C^*	Congelamento (A)	17,9259	1	17,9259	13,15**
	Temperatura (B)	1234,34	2	617,170	452,79**
	A x B	18,6385	2	9,31927	6,84**
	Resíduo	139,031	102	1,36305	
h°	Congelamento (A)	8,69268	1	8,69268	5,02*
	Temperatura (B)	4817,86	2	2408,93	1390,35**
	A x B	2,68503	2	1,34251	0,77 ^{ns}
	Resíduo	176,727	102	1,73261	
Radial					
C^*	Congelamento (A)	20,2973	1	20,2973	10,76**
	Temperatura (B)	1195,10	2	597,552	316,88**
	A x B	23,5130	2	11,7565	6,23**
	Resíduo	192,346	102	1,88574	
h°	Congelamento (A)	7,91105	1	7,91105	3,70 ^{ns}
	Temperatura (B)	5348,79	2	2674,40	1249,31**
	A x B	2,01565	2	1,00782	0,47 ^{ns}
	Resíduo	218,352	102	2,14070	

SQ: soma de quadrados; GL: graus de liberdade; QM: quadrado médio; F: estatística F; ^{ns}: não significativo em 5% de probabilidade de erro; * e **: significativo em 5% e 1% de probabilidade de erro, respectivamente.