# UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA FACULDADE DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL

# PROCESSAMENTO TERMO-HIDRO-MECÂNICO DA MADEIRA DE Eucalyptus benthamii (Maiden e Cambage)

## SABRINA ANDRADE MARTINS

# ORIENTADOR: PROF. DR. CLÁUDIO HENRIQUE SOARES DEL MENEZZI COORIENTADOR: PROF. DR. ANTONIO PIZZI

# TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

PUBLICAÇÃO: PPGEFL.TD – 053/2015 BRASÍLIA/DF: ABRIL/2015

### UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA FACULDADE DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

### "PROCESSAMENTO TERMO-HIDRO-MECÂNICO DA MADEIRA DE Eucalyptus benthamii (MAIDEN E CAMBAGE)"

#### SABRINA ANDRADE MARTINS

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS, DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL, DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A ØBŢENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR.

**APROVADA POR:** 

Prof<sup>o</sup> Dr. CLÁUDIO HENRIQUE SOARES DEL MENEZZI (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB); (Orientador)

Prof<sup>o</sup> Dr. JOAQUIM CARLOS CONÇALEZ (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB); (Examinador Interno)

Prof<sup>o</sup> Dr. AILTON TEIXERA DO VALE (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB); (Examinador Interno)

Prof<sup>a</sup> Dra. SANDRA MARIA DA LUZ (Faculdade do Gama – FGA/UnB); (Examinador Interno/Externo)

Prof<sup>o</sup> Dr. RAFAEL RODOLFO DE MELO (Universidade Federal do Mato Grosso – UFMT/*Campus Sinop*); (Examinador Externo)

Prof<sup>o</sup> Dr. ALEXANDRE FLORIAN DA COSTA (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB). (Examinador Suplente)

Brasília-DF, 30 de abril de 2015.

# FICHA CATALOGRÁFICA

### MARTINS, SABRINA ANDRADE

Processamento termo-hidro-mecânico da madeira de *Eucalyptus benthamii* (Maiden e Cambage) [Distrito Federal] 2015.

xvi, 158 p., 210 x 297 mm (EFL/FT/UnB, Doutor, Ciências Florestais, 2015). Tese de doutorado – Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Florestal.

<ol> <li>Eucalyptus benthamii</li> <li>Tratamento térmico</li> </ol>	<ol> <li>2. Estabilidade dimensional</li> <li>4. Soldagem</li> </ol>
I. EFL/FT/UnB	II. Título (série)

### **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

MARTINS, S. A. (2015). **Processamento termo-hidro-mecânico da madeira de** *Eucalyptus benthamii* (Maiden e Cambage). Tese de Doutorado em Ciências Florestais, Publicação: PPGEFL.TD – 2015, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 158 p.

## **CESSÃO DE DIREITOS**

AUTOR: Sabrina Andrade Martins

TÍTULO: Processamento termo-hidro-mecânico da madeira de *Eucalyptus benthamii* (Maiden e Cambage).

GRAU: Doutor ANO: 2015

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. A autora reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser produzida sem autorização por escrito do autor.

Sabrina Andrade Martins Avenida Papa João XXIII, Bloco C apartamento 203, Bairro Petrópolis 88505-200 Lages – SC – Brasil

### BIOGRAFIA

SABRINA ANDRADE MARTINS, filha de Celso Candido de Andrade e de Ana Marita Andrade, nasceu em Lages (SC) em 04 de abril de 1980. Realizou os estudos de primeiro grau (1987-1994) no Colégio Estadual Rubens de Arruda Ramos localizado no município de Lages (SC). De 1995 a 1997 cursou o segundo grau no Centro Educacional Vidal Ramos Júnior também na cidade de Lages (SC). Em 1998, ingressou no curso de Tecnologia da Madeira da Universidade do Planalto Catarinense, graduando-se em 2000.

Trabalhou como Supervisora de Qualidade na empresa Compensados e Laminados Lavrasul em Canoinhas (SC) de 2002 a 2004. Cursou especialização em Gestão e Análise Ambiental na Universidade do Contestado de 2002 a 2005. Atuou na assistência técnica na área de colagem de madeiras de 2004 a 2005. Em fevereiro de 2006 foi contratada como professora substituta responsável pela disciplina de Adesão e Colagem no Curso de Engenharia Industrial Madeireira da Universidade do Planalto Catarinense. Lecionou também as disciplinas de Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira e Painéis de Madeira até dezembro de 2008. Em dezembro de 2008 juntamente com três sócios fundou a empresa Soluções e Inovações em Tecnologia de Madeiras (SOLUMAD), onde desempenha suas funções até hoje.

Em março de 2009 iniciou seus estudos em nível de mestrado na Universidade de Brasília, obtendo em 2011 o título de mestre em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais após defesa da dissertação "Adequação tecnológica da madeira de *Eucalyptus benthamii* Maiden e Cambage para a produção de painéis colados lateralmente (PCL)". Em março de 2011 ingressou no curso de Pós-graduação em Ciências Florestais da Universidade de Brasília, em nível de doutorado, na área de concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais. De janeiro de 2012 a janeiro de 2013 morou na cidade de Epinal, França onde desenvolveu parte das atividades propostas para o doutorado no *Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois* (LERMAB) da *École Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois* (ENSTIB) dentro do programa Institucional de Bolsas de Doutorado Sanduíche no Exterior. À minha filha

### Joana Andrade Martins

Ao meu esposo

### Gustavo Eduardo Vieira Martins

Aos meus pais,

Ana Marita Andrade e Celso Candido de Andrade

Dedico este trabalho.

### AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, Celso e Marita, por me mostrarem a importância dos estudos e sempre me incentivarem a seguir em frente;
- Em especial, à minha filha Joana, por me proporcionar uma das maiores alegrias da vida durante o período do doutorado, me incentivando a concluir essa etapa;
- Ao meu marido, Gustavo, por me incentivar, me auxiliar em várias etapas do doutorado e principalmente pela compreensão e carinho sempre;
- As minhas queridas irmãs, Elaine, por me apoiar e me auxiliar profissionalmente durante a minha ausência, e Patrícia, pelo exemplo de dedicação, estímulo, apoio e carinho;
- Ao Dr. Cláudio Del Menezzi, pela amizade, atenção, ensinamentos, por ser um exemplo de dedicação à pesquisa e principalmente por acreditar em mim desde o primeiro e-mail;
- Ao coorientador, Dr. Antonio Pizzi, por me aceitar como sua aluna, apesar do grande número de orientados, pelos ensinamentos e exemplos que jamais serão esquecidos;
- A Klabin S.A. unidade de Otacílio Costa, em especial ao Romullo Simão, pela concessão do material utilizado no trabalho;
- Ao Michiel Boonstra, da empresa Plato International, Olivie Dumonceaud, da empresa Oléobois, Marie-France Thevenon, do Cirad e Philippe Gérardin do Lermab por disponibilizar toda a estrutura necessária para a realização de todos os tratamentos desse estudo e pelas valiosas dicas e conselhos;
- A *École Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois* (ENSTIB) pela infraestrutura necessária para a realização de ensaios;
- Ao Laboratório de Produtos Florestais pela infraestrutura disponibilizada para a realização das análises químicas, especialmente ao Marcos Santana e ao Lopes pela colaboração e por estarem sempre dispostos a ajudar;
- Ao Kévin Candelier, Ricardo Faustino Teles, Emanuela Camargo, Raika Araújo, Thibaut Ganier e Jinbo Hu pelo auxilio no desenvolvimento de alguma atividade nas diferentes etapas desse trabalho;
- A amiga e sócia Juliana de Oliveira pelo apoio e pela compreensão nas minhas ausências;
- Ao José Henrique Martins, por me receber sempre de braços abertos em cada viagem à Brasília;
- À amiga Joana Mendes Ferraz, obrigada pela amizade e pela atenção dispensada durante as estadas em Brasília;
- Aos amigos, Flávia Braghiroli, Gisele Labat, Clément Lacoste e Marion Thébault, por me apoiarem e me auxiliarem durante o período de estada na França, fazendo tudo se tornar mais fácil;
- Aos colegas do Programa de Pós-graduação em Ciências Florestais, Mirian Costa, Rafael Rodolfo de Melo, Thiago Oliveira Rodrigues, Marcela Amorim e Patrícia Ribeiro pelo apoio, auxilio e amizade durante o doutorado;
- Ao Curso de Pós-graduação em Ciência Florestais da UnB, por me acolher e permitir que eu alcançasse mais um objetivo na minha vida;
- A Capes pela concessão da bolsa de estudos sem a qual não seria possível a realização deste trabalho;
- A todos, que direta ou indiretamente, contribuíram para a conquista desta etapa tão importante da minha vida, muito obrigada!

### RESUMO

# **PROCESSAMENTO TERMO-HIDRO-MECÂNICO DA MADEIRA DE** *Eucalyptus benthamii* (Maiden e Cambage)

Autor: Sabrina Andrade Martins Orientador: Dr. Cláudio Henrique Soares Del Menezzi Coorientador: Dr. Antonio Pizzi Programa de Pós-graduação em Ciências Florestais Brasília, abril de 2015.

A substituição de materiais não renováveis por aqueles à base de madeira é crucial para o desenvolvimento de uma sociedade sustentável. Assim, o desenvolvimento de técnicas e processos termo-hidro (TH) e termo-hidro-mecânico (THM) para madeira pode ser um fator chave neste contexto. O objetivo desse trabalho foi avaliar o uso e a viabilidade de processos TH e THM da madeira, visando melhorar a estabilidade dimensional e encontrar uma alternativa aos processos convencionais de colagem da madeira de Eucalyptus benthamii. Para tanto foi avaliado o efeito de três diferentes tratamentos térmicos nas propriedades da madeira de E. benthamii e verificada a resistência da soldagem sob diferentes parâmetros. Peças de madeira foram submetidas aos seguintes tratamentos: Plato<sup>®</sup>, Atmosfera inerte e Oléothermie. Para a caracterização do material tratado e não tratado foram determinadas as propriedades físicas (densidade básica, estabilidade dimensional, teor de umidade de equilíbrio, análise física da parede celular e molhabilidade), mecânicas (módulo de ruptura e módulo de elasticidade), colorimétricas (parâmetros colorimétricos L\*, a\*, b\*, C e h\*) e químicas (teor de extrativos, teor de lignina e polissacarídeos). Adicionalmente foi avaliada a resistência da soldagem da madeira, determinada por meio do ensaio de cisalhamento e da avaliação da porcentagem de falha na madeira. Além da resistência foram feitos perfis da densidade na linha de soldagem. O tratamento térmico Plato<sup>®</sup> melhorou a estabilidade dimensional, reduziu a molhabilidade, o módulo de ruptura e o módulo de elasticidade, e tornou a madeira mais escura. As principais alterações na composição química da madeira tratada nesse sistema foram a redução do teor de hemiceluloses e aumento do teor de extrativos. O tratamento térmico em atmosfera inerte melhorou a estabilidade dimensional, reduziu a molhabilidade e o módulo de ruptura, alterou a cor da madeira, tornando-a mais escura, e a composição química da mesma, com a diminuição dos teores de xilose, arabinose e extrativos. O tratamento térmico Oléothermie não afetou a estabilidade dimensional da madeira, no entanto, reduziu o teor de umidade de equilíbrio. Além disso, reduziu a molhabilidade, alterou a cor da madeira, tornando-a mais escura e a sua composição química, reduzindo o teor de xilose e aumentando a proporção de lignina e extrativos. A resistência média obtida na soldagem foi de 10,30 MPa com uma média de 100% de falha na madeira. A densidade na linha de soldagem foi superior ao da madeira, atingindo valores entre 700 e 800 kg/m<sup>3</sup>. Diante dos resultados obtidos, conclui-se que o processo de soldagem se mostrou viável para a junção de madeira de E. benthamii e que o tratamento térmico pode alterar as propriedades da madeira de E. benthamii, porém depende do método empregado. O tratamento térmico que proporcionou melhora na estabilidade dimensional, e o menor impacto no modulo de ruptura foi o tratamento realizado em atmosfera inerte.

# ABSTRACT

# THERMO-HYDRO-MECHANICAL PROCESSING OF *Eucalyptus benthamii* (Maiden e Cambage) WOOD

The replacement of non-renewable material by wood-based material is crucial for the development of a sustainable society. Thus, the development of thermo-hydro and thermohydro-mechanical processing techniques might be a key factor in such a context. The goal of this study was to evaluate the usefulness and the viability of those processes, aiming to improve the dimensional stability and to find an alternative to the conventional *Eucalyptus* benthamii wood bonding processes. In order to accomplish that, the effect of heat treatment on the physical (density, dimensional stability, equilibrium moisture content, cell wall physical analysis and wettability), chemical (extractives, lignin and polysaccharides), mechanical (rupture and elasticity modules) and colorimetric (L\*, a\*, b\*, C e h\*) properties was evaluated by three different methods: Plato<sup>®</sup>, inert atmosphere and Oléothermie. The welding strength was also checked under three different sets of parameters. The strengths of the joints were measured in tension shear and through percentage of wood failure. Moreover, the density profile in welded interfaces was also tested. The Plato<sup>®</sup> treatment improved dimensional stability, decreased wettability, rupture and elasticity modules and made the wood darker. The main changes in chemical composition were the decrease of hemicellulose content and an increase of extractives. The inert atmosphere treatment improved dimensional stability, decreased wettability and the rupture module, changed wood color, making it darker and changed its chemical composition as well, decreasing xylose, arabinose and extractives values. The Oléothermie treatment did not affect dimensional stability. However, it decreased the equilibrium moisture content and wettability, made the wood darker and changed its chemical composition, decreasing the xylose value and increasing the lignin and extractives rates. The mean strength obtained in welding was 10,30 MPa with 100% wood failure. The welding interface density was superior than that of the wood, attaining maximal values between 700 and 800 kg/m<sup>3</sup>. Given the results, we conclude that the welding process proved feasible for E. benthamii wood joining and that the heat treatment can change its physical, mechanical, chemical and colorimetric properties, depending on the method employed.

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE FIGURAS	xiii
INTRODUÇÃO	17
OBJETIVO	
HIPÓTESE	19
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
1 – Eucalyptus benthamii (Maiden e Cambage)	19
2 – INSTABILIDADE DA MADEIRA	
3 – MODIFICAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA	
3.1 – Variáveis do processo	
3.1.1 – O efeito da temperatura e do tempo de tratamento	
3.1.2 – O efeito da atmosfera de tratamento	
3.1.3 – O efeito dos diferentes tipos de sistema	
3.1.4 – O efeito da espécie	
3.2 – Efeitos do tratamento térmico sob as propriedades da madeira	
3.2.1 – Propriedades químicas	
3.2.2 – Higroscopicidade	35
3.2.3 – Perda de massa	
3.2.4 – Propriedades mecânicas	44
3.2.5 – Cor	46
3.2.6 – Outras propriedades	
4 – PROCESSOS INDUSTRIAIS DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA	49
4.1 – ThermoWood <sup>®</sup>	51
4.2 – Perdure <sup>®</sup>	54
4.3 – Retification <sup>®</sup>	56
4.4 – Plato <sup>®</sup>	
4.5 – OHT <sup>®</sup>	59
4.6 – Processo Oléothermie	
4.7 – Outros processos de modificação térmica	63
5 – SOLDAGEM DA MADEIRA	66
5.1 - Histórico	66
5.2 - Tecnologia de soldagem	67
CAPITULO 1	79

# SUMÁRIO

INFLUENCIA DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS PROPRIEDADES DA MADEIRA DE <i>Eucalyptus benthamii</i> (Maiden e Camba	NAS ge) 79
1 – INTRODUÇÃO	79
2 – MATERIAL E MÉTODOS	81
2.1 - LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DO PLANTIO	81
2.2 – DESDOBRO DAS TORAS	82
2.3 – AMOSTRAGEM	83
2.4 – TRATAMENTOS TÉRMICOS	83
2.4.1 – Tratamento térmico pelo sistema Plato <sup>®</sup>	83
2.4.2 – Tratamento térmico em atmosfera inerte	85
2.4.3 – Tratamento térmico Oléothermie	87
2.5 – CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	87
2.5.1 – Análise visual das amostras tratadas	88
2.5.2– Propriedades físicas	88
2.5.2.1 – Determinação da densidade básica	88
2.5.2.2 – Determinação da estabilidade dimensional	88
2.5.2.3 – Determinação do teor de umidade de equilíbrio	90
2.5.2.4 – Análise física da parede celular	90
2.5.2.5 – Molhabilidade	91
2.5.3 – Propriedades mecânicas	91
2.5.3.1 – Determinação do módulo de elasticidade e módulo de ruptura	91
2.5.4 – Propriedades colorimétricas	92
2.5.5 – Propriedades químicas	93
2.5.5.1 – Determinação do teor de extrativos totais	93
2.5.5.2 – Determinação do teor de lignina	93
2.5.5.3 – Determinação do teor de polissacarídeos	95
2.6 – ANÁLISE ESTATÍSTICA	95
3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	95
3.1 – ANÁLISE VISUAL DAS AMOSTRAS	95
3.2 – EFEITO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS PROPRIEDADI MADEIRA	ES DA 97
3.2.1 – Propriedades físicas	97
3.2.1.1 – Determinação da densidade básica	97
3.2.1.2 – Determinação da estabilidade dimensional	98
3.2.1.3 – Determinação do teor de umidade de equilíbrio	102
3.2.1.4 – Análise física da parede celular	104
3.2.1.5 – Molhabilidade	108
3.2.2 – Propriedades mecânicas	112

3.2.2.1 – Determinação do módulo de elasticidade e módulo de ruptura	112
3.2.3 – Propriedades colorimétricas	115
3.2.4 – Propriedades químicas	120
4 - CONCLUSÃO	. 126
CAPITULO 2	. 128
SOLDAGEM DA MADEIRA DE Eucalyptus benthamii (Maiden e Cambage)	128
1 – INTRODUÇÃO	128
2 – MATERIAL E MÉTODOS	. 129
3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	. 133
4 – CONCLUSÃO	. 135
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	. 137
APÊNDICES	. 148
A – ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA AS PROPRIEDADES AVALIADAS ACORDO COM O TRATAMENTO	DE 149
B – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS PROPRIEDADES AVALIADAS ACORDO COM O TRATAMENTO	DE 152
C – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS REGRESSÕES ENTRE PROPRIEDADES AVALIADAS E OS COMPONETES QUÍMICOS	AS 157

# LISTA DE TABELAS

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 1 - Variáveis do processo que afetam a perda de massa	.42
Tabela 2 - Capacidade de produção de madeira tratada termicamente na Europa	. 50
Tabela 3 - Síntese dos processos de modificação térmica empregados industrialmente	no
continente Europeu	. 64

# CAPÍTULO 1

Tabela 1.1 – Identificação dos tratamentos analisados	83
Tabela 1.2 – Média e desvio padrão do ângulo de contato final de cada tratamento 1	09
Tabela 1.3 – Tipos e quantidade de rupturas ocorridas no ensaio de flexão estática 1	14
Tabela 1. 4 - Média e desvio padrão dos parâmetros colorimétricos da madeira de	Е.
benthamii não tratada e tratada termicamente	15
Tabela 1.5 - Média e desvio padrão dos componentes químicos da madeira de E. benthan	nii
não tratada e tratada termicamente	21

# CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 – Parâmetros de soldagem dos tratamentos analisados.	
Tabela 2.2 – Valores médios da resistência ao cisalhamento e da porcentagem	de falha na
madeira da soldagem da madeira de E. benthamii.	

### LISTA DE FIGURAS

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Figura 1 - Mapa de distribuição natural de E. benthamii na Austrália (BUTCHER et al., Figura 2 - Curva de desorção e adsorção (FPL, 2010 adaptada)......23 Figura 3 - Modelo estrutural da parede celular em traqueoides e fibras libriformes Figura 4 - Efeito do tempo e da temperatura na perda de massa da madeira de Fagus Figura 5 - Análise termogravimétrica da madeira e seus componentes da parede celular Figura 6 - Relação entre a eficiência anti-inchamento e a perda de massa da madeira Figura 7 - Mudanças no plano transversal em função da perda de massa para três madeiras Figura 8 – Teor de umidade de equilíbrio em função da perda de massa para madeira de Pinus pinaster para umidade relativa de 35, 65 e 85% (ESTEVES et al., 2007 adaptada). 38 Figura 9 - Teor de umidade de equilíbrio em função da perda de massa para madeira de E. Figura 11 - Perda de massa da madeira tratada termicamente em função da temperatura e Figura 12 - Mudança percentual no peso da madeira de Pinus radiata tratada em óleo em Figura 14 - Curva típica do processo ThermoWood<sup>®</sup> (FINNISH THERMOWOOD Figura 15 – Célula compacta, equipamento para produção em pequena escala do processo Figura 16 – Célula de sentido único, equipamento para produção em média escala do Figura 17 – Túnel de tratamento multicelular, equipamento para produção em grande Figura 18 – Modelo do equipamento empregado no processo Perdure<sup>®</sup> (PERDURE, 2014). Figura 20 – Reator industrial para a etapa de hidrotermólise do processo Plato<sup>®</sup> Figura 22 – Esquema do processo OHT<sup>®</sup> (MENZ HOLZ, 2014)......60 Figura 23 – Equipamento empregado no processo OHT<sup>®</sup> (MENZ HOLZ, 2014)......61 Figura 24 – Estação de tratamento do processo Oléothermie (OLÉOTHERMIE, 2014). .. 63 Figura 25 – Movimentos, velocidades e forças nos diferentes tipos de fricção empregados na soldagem de madeira: (a) fricção linear, (b) fricção orbital, (c) fricção circular e (d) 

Figura 27 – Os ciclos de soldagem da madeira (GIESE, 1995 adaptada) 69
Figura 28 - Deslocamento do material fundido para as bordas da peça (STAMM, 2011).70
Figura 29 - Princípio de funcionamento de uma máquina de soldagem por fricção linear
(GERBER e GFELLER, 2000 adaptada)
Figura 30 – Equipamento de soldagem utilizado no Laboratoire d'Etudes et de Recherches
sur le Matériau Bois (KLN ULTRASCHALL, 2014)
Figura 31 - Máquina de soldagem por fricção (FISCHER KUNSTSOFF-
SCHWEIßTECHNIK GMBH, 2014)
Figura 32 - Equipamento Mecasonic - tipo MCR 1 utilizado para soldagem de cavilhas
(CRITT BOIS, 2008)
Figura 33 - Equipamento utilizado para soldagem de cavilhas no Laboratoire d'Etudes et
de Recherches sur le Matériau Bois (CRITT BOIS, 2008)73
Figura 34 - Aumento da temperatura em função do tempo durante o processo de soldagem
(GFELLER et al., 2003)
Figura 35 - Imagens de microscópio eletrônico de varredura de uma célula da madeira
individual e não danificada (a) e um emaranhado de células imersas em uma matriz de
lignina fundida (b) (GFELLER et al., 2003)
Figura 36 - Perfis de densidade relativa para Fagus sylvatica, Picea abies e Quercus robur
(LEBAN et al., 2004)
Figura 37 - Imagem de densitometria de raio-X da madeira soldada de Fagus sylvatica (a)
e Picea abies (b) (LEBAN et al., 2004)

# CAPÍTULO 1

Figura 1.1 – Localização da cidade de Otacílio Costa (ABREU, 2006)
Figura 1.2 - Desdobro tangencial com serra fita simples (A), serra circular múltipla (B),
serra fita horizontal (C) e refiladeira dupla (D)
Figura 1.3 – Etapas do tratamento térmico pelo sistema Plato <sup>®</sup>
Figura 1.4 - Reator industrial para hidrotermólise (a), estufa industrial para secagem e
condicionamento da madeira durante o tratamento térmico (b), e forno industrial para o
estágio de cura (c) (PLATO INTERNATIONAL BV, 2009)
Figura 1.5 - Vista lateral da câmara de tratamento (a), vista frontal (b) e pratos metálicos
no interior da câmara (c)
Figura 1.6 - Ciclo de tratamento térmico utilizado no tratamento em atmosfera inerte 86
Figura 1.7 - Transporte de uma grade de madeira de um recipiente para outro (a), peças de
madeira imersas em óleo (b) (BAILLERES, 2005)
Figura 1.8 – Tipos de ruptura (ASTM, 2011 adaptada)
Figura 1.9 - Amostras da madeira de E. benthamii sem tratamento (Testemunha); da
madeira de E. benthamii tratada pelo sistema Plato <sup>®</sup> (T1); da madeira de E. benthamii
tratada em atmosfera inerte (T2); da madeira de E. benthamii tratada pelo sistema
Oléothermie (T3)
Figura 1.10 – Amostras de E. benthamii tratadas pelo sistema Plato <sup>®</sup> (a), em atmosfera
inerte (b) e pelo sistema Oléothermie (c)
Figura 1.11 - Absorção do óleo de tratamento na madeira de E. benthamii em relação a
porcentagem de alburno97
Figura 1.12 – Média e desvio padrão da densidade básica da madeira de E. benthamii não
tratada e tratada termicamente
Figura 1.13 - Média e desvio padrão das taxas de inchamento tangencial e radial da
madeira de E. benthamii não tratada e tratada termicamente

Figura 1.14 – Média e desvio padrão das taxas de contração tangencial e radial da madeira Figura 1.15 – Eficiência anti inchamento média dos tratamentos térmicos empregados.. 101 Figura 1.16 – Média e desvio padrão do teor de umidade de equilíbrio da madeira de E. Figura 1.17 – Imagens de microscópio eletrônico de varredura da face radial da madeira de *E. benthamii* sem tratamento – Testemunha (a), tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup> – T1 (b), tratada em atmosfera inerte – T2 (c) e tratada pelo sistema Oléothermie – T3 (d) (x500). Figura 1.18 – Imagens de microscópio eletrônico de varredura da face radial da madeira de *E. benthamii* sem tratamento – Testemunha (a), tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup> – T1 (b), tratada em atmosfera inerte T2 (c), e tratada pelo sistema Oléothermie – T3 (d) (x1500). Figura 1.19 - Imagens de microscópio eletrônico de varredura da face tangencial da madeira de *E. benthamii* sem tratamento – Testemunha (a), tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup> – T1 (b), tratada em atmosfera inerte – T2 (c) e tratada pelo sistema Oléothermie – T3 (d) Figura 1.20 – Imagens de microscópio eletrônico de varredura da face transversal da madeira de *E. benthamii* sem tratamento – Testemunha (a), tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup> – T1 (b), tratada em atmosfera inerte – T2 (c) e tratada pelo sistema Oléothermie – T3 (d) Figura 1.21 – Ângulo de contato na face radial da madeira de *E. benthamii* tratada e não Figura 1.22 – Ângulo de contato na face tangencial da madeira de *E. benthamii* tratada e Figura 1.23 – Volume e diâmetro da base da gota na face tangencial da madeira de E. Figura 1.24 – Volume e diâmetro da base da gota na face radial da madeira de E. benthamii Figura 1.25 – Média e desvio padrão do modulo de ruptura da madeira de E. benthamii não Figura 1.26 – Média e desvio padrão do modulo de elasticidade da madeira de E. Figura 1.27 – Rupturas ocorridas no ensaio de flexão estática: Tração (a), Ruptura Figura 1.28 - Comparação dos parâmetros colorimétricos entre os diferentes tratamentos e Figura 1.30 – Reflectância na face radial da madeira de E. benthamii não tratada e tratada Figura 1.31 – Reflectância na face tangencial da madeira de E. benthamii não tratada e Figura 1.32 - Média e desvio padrão do teor de extrativos da madeira de E. benthamii não Figura 1.33 – Correlações significativas entre as propriedades químicas e físicas da 

# CAPÍTULO 2

Figura 2.1 – Esquema de disposição das peças no processo de soldagem. ...... 129

# INTRODUÇÃO

O principal desafio para a humanidade atualmente é o desenvolvimento de uma sociedade sustentável, a qual requer o uso de materiais renováveis, a redução do uso de recursos naturais não renováveis e a redução dos impactos ambientais. A substituição de materiais não renováveis por aqueles à base de madeira é, portanto, crucial para o desenvolvimento desta sociedade.

Poucos materiais de construção possuem os benefícios ambientais da madeira. Tais benefícios podem ser explicados pelo baixo nível de energia incorporada nos produtos em relação a outros materiais como aço, concreto, alumínio e plástico, pela remoção de carbono da atmosfera através do processo de fotossíntese, e principalmente por ser um recurso renovável, que ao contrário dos metais e produtos à base de combustíveis fósseis, com uma gestão adequada, estará disponível por tempo indeterminado (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010). Além desses benefícios a madeira apresenta características que a tornam adequada para uma ampla gama de aplicações, sendo principalmente utilizada em móveis, pisos, painéis e estruturas. Possui ótimas propriedades mecânicas em relação ao seu peso e excelente trabalhabilidade, além do mais tem uma boa aparência proporcionando conforto ao ambiente.

No entanto, novos conhecimentos são necessários para processar a madeira por meio de processos produtivos de baixo impacto ambiental. Assim, o desenvolvimento de técnicas e processos termo-hidro (TH) e termo-hidro-mecânico (THM) para madeira pode ser um fator chave neste contexto. Para que a madeira ou os produtos a base de madeira sejam reutilizados é importante que os aditivos adicionados à mesma nas diferentes etapas do processo não impeçam a sua utilização no ciclo seguinte. Assim sendo, os processos TH e THM apresentam vantagens por adicionar apenas água e energia aos seus processos.

O processo TH da madeira é baseado exclusivamente na água e calor, e um processo THM incorpora uma força mecânica adicional. O propósito da transformação da madeira pelos processos TH ou THM é uma melhora das propriedades intrínsecas da madeira para adquirir uma forma e funcionalidade desejada sem mudar suas características ecológicas ou prejudicar seu uso posterior no ciclo de vida total do material (SANDBERG et al., 2013).

O tratamento térmico da madeira é considerado um processo TH, uma vez que envolve calor e água no seu processo de modificação da madeira. Essa modificação é executada geralmente entre as temperaturas de 180 e 260°C. Como resultado das mudanças químicas induzidas pelo tratamento térmico nos constituintes moleculares, as propriedades físicas e biológicas da madeira são alteradas. Essas mudanças incluem melhoras na estabilidade dimensional, diminuição da higroscopicidade e melhora da resistência aos ataques microbiológicos.

Segundo Sandberg et al. (2013) a soldagem de madeira (wood welding) é considerada um processo THM, pois além do calor envolve também a aplicação de uma força mecânica adicional. As altas temperaturas que são alcançadas na junção das peças promovem a modificação térmica da madeira dando origem à uma camada adesiva de contato (STAMM, 2011). Essa tecnologia que tem origem nas técnicas de soldagem de materiais plásticos e metais é utilizada de maneira similar para a madeira. O baixo custo, a ausência de produtos químicos e a agilidade são algumas das vantagens oferecidas pelo processo.

Inserido no Brasil a pouco mais de 15 anos, o *Eucalyptus benthamii* tem se destacado pela sua resistência às baixas temperaturas e geadas correntes no Sul do Brasil. Além disso, seu rápido crescimento tem despertado interesse por pesquisadores e produtores, aumentando assim a área de plantio nessa região. Pelas características da sua madeira é indicada para usos menos nobres, principalmente pela sua baixa estabilidade dimensional. Com o intuito de melhorar essa propriedade da madeira de *E. benthamii* e desenvolver alternativas aos processos convencionais de colagem, os processos TH e THM podem desempenhar um importante papel para o desenvolvimento de uma sociedade sustentável, seja pelo emprego de processos mais ecológicos, seja pela inserção de espécies de rápido crescimento em substituição as espécies nativas.

### **OBJETIVO**

O objetivo desse trabalho foi avaliar o uso e a viabilidade de processos termo-hidro e termo-hidro-mecânico da madeira visando melhorar a estabilidade dimensional e encontrar uma alternativa aos processos convencionais de colagem da madeira de *E. benthamii*.

# HIPÓTESE

Os processos termo-hidro e termo-hidro-mecânico da madeira são tecnologias viáveis para obter melhoras na estabilidade dimensional da madeira, bem como para colar madeiras de *E. benthamii*.

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### 1 – Eucalyptus benthamii (Maiden e Cambage)

A espécie, que é originaria da Austrália, é encontrada ao Oeste da cidade de Sidney (Figura 1), em áreas limitadas de planícies ao longo do rio Nepean e seus afluentes. Originalmente a espécie ocorria nas partes planas de sedimentação de rios onde os solos eram férteis, com latitude aproximada de 34°S e altitudes inferiores a 100 m. A temperatura média mínima e máxima nessa região é de 4 e 26°C respectivamente, com ocorrência de geadas leves, e precipitação anual de 1100 mm com picos moderados no verão e outono (PRYOR, 1981).



Figura 1 - Mapa de distribuição natural de *E. benthamii* na Austrália (BUTCHER et al., 2005).

Com a construção da represa de Warragamba e com a formação de pastagens, a maior parte da população original foi cortada ou inundada, e por ter preferência por solos férteis, se tornou vulnerável durante a expansão da fronteira agrícola e foi considerada em extinção (PRYOR, 1981). Além disso, três incêndios distintos ocorridos em 1957, 1979 e 1981 afetaram a população natural de *E. benthamii*, sendo que os dois últimos incêndios queimaram diferentes partes da população (BENSON, 1985).

Informações recentes indicam uma pequena população e alguns indivíduos isolados ao longo dessas regiões, sendo 10.000 indivíduos em Kedumba Valley, 400 em Bents Basin e 18 em Camden (SKINNER, 2003). A população existente em Bents Basin está localizada dentro da Área de Recreação Estadual de Bents Basin (*Bents Basin State Recreation Area*), a qual é controlada pelo NPWS (*National Parks and Wildlife Service*). A maior população de Kedumba Valley ocorre nas terras controladas pela Sydney Water. Por ser considerada uma espécie vulnerável na Austrália, o *E. benthamii* recebe cuidados especiais de órgãos governamentais naquele país (NSW, 2000).

O florescimento da espécie nesses locais se dá nos meses de abril a maio, sendo que os botões florais são encontrados durante todo o ano, exceto em fevereiro. De abril a junho e outubro a dezembro frutos maduros podem ser coletados. Tanto a intensidade e a época de florescimento quanto a frutificação variam consideravelmente entre indivíduos. Sob condições naturais, a frutificação pode ser observada em plantas jovens com cerca de 5 m de altura e com idade provável entre 6 e 10 anos (PRYOR, 1981).

Resistente ao frio, a espécie ocorre em áreas com temperaturas mínimas do mês mais frio variando de -1 a 3°C, sendo tolerante a geadas e a secas (JOVANOVIC e BOOTH, 2002). Segundo Paludzyszyn Filho et al. (2006), o *E. benthamii* é indicado para plantios em regiões com temperaturas mínimas absolutas de até -10°C. Sob temperaturas abaixo desse limite podem ocorrer atrasos no desenvolvimento em altura de plantas, porém são pouco expressivos.

Condições favoráveis ao crescimento são encontradas na África do Sul, China e Brasil (PALUDZYSZYN FILHO et al., 2006). Na África do Sul a espécie foi incluída no programa de melhoramento do ICFR (*Institut for Commercial Forestry Research*) por ser considerada potencial para plantios em regiões de ocorrência de geadas (SWAIN, 1997). No Norte da Argentina, a espécie apresentou uma taxa de sobrevivência de 85% e produtividade de 34 m<sup>3</sup> ha/ano aos sete anos de idade (MENDOZA, 1983).

No Brasil a espécie foi introduzida em 1988, pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), a qual importou sementes de *E. benthamii* da Austrália. Foi

estabelecida uma área de produção de sementes e realizado o plantio da espécie em regiões de ocorrência de geadas severas nos três estados da região Sul. Os resultados iniciais mostraram que a espécie é bastante tolerante a geadas, suportando temperaturas negativas na fase inicial de desenvolvimento, sem efeitos negativos às plantas e, além disso, a espécie apresentou também um bom crescimento, atingindo incremento médio anual de 45 m<sup>3</sup> ha/ano.

Nos plantios experimentais no estado de Santa Catarina, o *E. benthamii* tem mostrado crescimento satisfatório, e como esperado, resistência à geadas (HIGA e PEREIRA, 2003). No estado do Paraná, na cidade de Colombo, árvores com 7 anos de idade apresentaram altura média de 21,7 m e diâmetro à altura do peito (DAP) médio de 18,2 cm (PEREIRA et al, 1997). Na cidade de Dois Vizinhos, também no Paraná, as árvores apresentaram altura média de 16 m e DAP médio de 15 cm aos 45 meses de idade (HIGA e CARVALHO, 1990).

Segundo Nisgoski et al. (1998) a madeira de *E. benthamii* apresenta como características gerais: densidade básica de 0,47 g/cm<sup>3</sup>, sendo considerada moderadamente dura. Cerne e alburno distintos – cerne de cor marrom avermelhada e alburno amarelo rosado. Textura fina a média, grã irregular, cheiro e gosto imperceptíveis, superfície levemente brilhante em luz adequada, e anéis de crescimento indistintos. Os principais caracteres anatômicos do xilema secundário do *E. benthamii* são comuns nas Mirtáceas e atestam alto grau de evolução. Os vasos são visíveis a olho nu, solitários e arredondados. Apresenta porosidade difusa quanto à disposição em relação aos anéis de crescimento, e arranjo dos poros em diagonal. As células de parênquima axial são distintas somente sob lente, e surgem no lenho de forma paratraqueal vasicêntrico e vasicêntrico confluente. Os raios são homogêneos, formados apenas por células procumbentes, unisseriados, às vezes localmente bisseriados, e as fibras são libriformes, não septadas de dimensões variando de muito curtas a curtas.

De acordo com Higa e Pereira (2003) a madeira de *E. benthamii* é dimensionalmente instável, com índices elevados de contração volumétrica e de coeficiente de anisotropia, explicando a alta intensidade de defeitos observada na madeira serrada, mesmo em condições amenas de secagem. No entanto, os autores advertem que os estudos foram feitos com um pequeno número de amostras e, portanto, devem ser usados com ressalvas, sendo que futuros programas de melhoramento genético podem resolver em parte esses fatores restritivos.

21

#### 2 – INSTABILIDADE DA MADEIRA

A madeira de uma árvore recém-abatida apresenta grandes porcentagens de água que podem chegar a teores superiores a cem por cento. Ela está presente na madeira sob duas formas; água livre, a qual se encontra no lume da célula, e água higroscópica, depositada na parede celular. A água higroscópica é ligada à parede celular através de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da celulose, da hemicelulose e da lignina com moléculas de água. Entre os principais constituintes da madeira, as hemiceluloses têm a maior capacidade de adsorver água seguida pela celulose e lignina (KOLLMANN e CÔTÉ JR, 1968).

Tanto a água livre quanto a água higroscópica podem ser adsorvidas/adsorvidas pelo ambiente, assim como a água presente no ambiente também poderá ser adsorvida/adsorvida pela madeira. Por essa capacidade de troca com o ambiente a madeira apresenta características de um material higroscópico. Quando exposta ao ambiente a madeira pode perder toda a sua água livre, atingindo assim o ponto de saturação das fibras (PSF), o qual varia de espécie para espécie, mas geralmente admitem-se valores entre 28 e 30% de umidade. A partir desse ponto a madeira sofre significativas alterações nas suas propriedades, pois inicia o processo de perda da água higroscópica. O processo de perda de água permanece até o momento em que a umidade da madeira entra em equilíbrio com as condições atmosféricas do ambiente em que está exposta (temperatura e umidade relativa). Esse ponto é chamado de teor de umidade de equilíbrio da madeira, no qual a madeira não perde nem ganha umidade atingindo assim uma condição de equilíbrio com o ambiente (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010).

No entanto, o teor de umidade de equilibrio da madeira na desorção inicial (a partir da condição inicial verde da árvore) é sempre maior do que em quaisquer desorções subsequentes. Isso porque na madeira ocorre o fenômeno chamado de histerese (Figura 2), em que a quantidade de água adsorvida a partir de uma condição seca em qualquer umidade relativa é sempre menor que a quantidade retirada no processo de secagem a partir de uma condição mais úmida com a mesma umidade relativa. A proporção de adsorção para desorção é constante em cerca de 0,85 (FPL, 2010).

O fenômeno da histerese ocorre porque durante a desorção, muitas ligações de hidrogênio entre a celulose e a água são convertidas em pontes de celulose-celulose, as quais somente podem ser desfeitas pela adsorção de água à pressão de vapor elevada. Tal comportamento provoca a instabilidade dimensional, pois a diferença entre desorção e

adsorção implica em que a madeira se comporte diferente quando entra em contato com água ou quando esta é retirada (KOLLMANN e CÔTÉ JR, 1968).



Figura 2 - Curva de desorção e adsorção (FPL, 2010 adaptada).

As alterações sofridas pela madeira a partir do PSF comentadas anteriormente, influenciam diretamente nas suas propriedades físicas e mecânicas. Com a perda da água higroscópica (desorção) a madeira sofre contração, diminuindo consideravelmente suas dimensões. Do mesmo modo, quando a madeira se encontra abaixo do PSF e adsorve umidade (adsorção) do ambiente atingindo assim valores superiores a 30%, a mesma sofrerá inchamento, aumentando as suas dimensões iniciais. Na desorção ou processo de secagem da madeira, parte da água é removida e as superfícies das cadeias de celulose se aproximam, esse processo continua até que apenas uma camada monomolecular de água permaneça entre as duas superfícies de celulose, e finalmente as ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da água e celulose são quebradas e novas ligações de hidrogênio intermoleculares são estabelecidas. A adsorção de água pela celulose depende do número de hidroxilas livres (FENGEL e WEGENER, 1984).

Em função da disposição das microfibrilas que formam as células da madeira, os três eixos estruturais apresentam comportamentos distintos frente à contração e ao inchamento. A Figura 3 mostra o modelo estrutural da parede celular da madeira. Através dessa figura pode-se observar que a camada S2 é muito mais espessa que as demais, com espessura variando de 1 a 9 µm. Nesta camada as fibrilas estão dispostas num ângulo

praticamente reto em relação ao eixo da célula, podendo variar entre 10 e 30°, enquanto que nas outras camadas elas se apresentam de forma irregular, ou com ângulos superiores. Em função da sua espessura superior (5 a 100 vezes) em relação às demais, há predominância à contração da camada S2 (KOLLMANN e CÔTÉ JR, 1968).

O maior valor de contração é observado no eixo tangencial (3,5-15%) seguido pelo eixo radial (2,4-11%), e finalmente a menor contração é obtida no eixo longitudinal (0,1-1). Uma das hipóteses da quase desconsiderável alteração da dimensão no sentido longitudinal em relação aos demais, é o fato da maioria dos elementos celulares estarem organizados verticalmente, resultando em menor número de paredes celulares neste sentido. O fato de a contração e o inchamento ocorrerem de forma mais acentuada no sentido tangencial em relação ao radial pode se explicada pela presença de células de raios dispostas horizontalmente no fuste da árvore impedindo assim a contração e o inchamento nesse sentido (PANSHIN e DE ZEEUW, 1970), no entanto, existem outras teorias para tentar explicar esse comportamento.



Figura 3 - Modelo estrutural da parede celular em traqueoides e fibras libriformes (FENGEL e WEGENER, 1984).

Nota: ML – lamela média; P – parede primária;  $S_1$  – parede secundária 1;  $S_2$  – parede secundária 2; T – parede terciária; W – camada verrugosa.

Nesse contexto, a instabilidade da madeira pode ser um fator limitante de utilização da madeira, pois pode acarretar problemas graves principalmente em usos mais nobres. Para usos como móveis e instrumentos musicais os problemas gerados pela instabilidade da madeira podem variar entre alterações na forma e descolamento, causando prejuízos e chegando a inviabilizar o produto final. Já para usos como esquadrias e assoalhos, produtos que são utilizados principalmente como vedação de ambientes, a instabilidade da madeira pode comprometer essa função pela formação de fendas, empenamentos, alteração da forma, inviabilizando o uso correto de produtos como portas e janelas.

Essa variação dimensional causada pela instabilidade da madeira pode ser controlada se os constituintes hidrófilos da madeira alterarem sua afinidade pela água. Tal característica pode ser obtida por meio de tratamentos químicos (alteração química e preenchimento) ou térmicos (redução da higroscopicidade termicamente). Esses tratamentos permitem que a madeira tratada seja usada em condições menos favoráveis e competir com madeiras tropicais de custo superior (ESTEVES et al., 2007).

### 3 – MODIFICAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA

Apesar de ser considerado um processo relativamente novo, os efeitos do tratamento à alta temperatura nas propriedades da madeira começaram a ser estudados por volta de 1915 (TIEMANN, 1915). Neste trabalho foram encontradas reduções de 10 a 15% na adsorção de umidade. Outro trabalho mencionado foi realizado pelo Laboratório de Produtos Florestais em 1916, o qual resultou em uma redução na higroscopicidade da madeira (STAMM e HANSEN, 1937). Estudos realizados nas décadas de 30 e 40 levaram ao desenvolvimento de vários processos comerciais como o Lignostone e o Lignifol na Alemanha e Staypak e Staybwood nos Estados Unidos (ESTEVES e PEREIRA, 2009).

Recentemente, preocupações ambientais e escassez de madeiras de alta qualidade incentivaram a pesquisa por novos métodos de preservação sem o uso de produtos químicos e os processos de tratamento térmico têm evoluído em alguns países europeus (ESTEVES et al., 2007). Atualmente existem aproximadamente 10 métodos patenteados e empregados industrialmente. Basicamente eles são divididos em duas categorias: tratamento em banho de óleo e tratamento em atmosfera gasosa. Os tratamentos que utilizam óleo como vetor térmico são o Processo *Oil Heat Treatment* – OHT (*Menz Holz GmbH*, Alemanha) e o Processo *Oléothermie* (CIRAD-FORÊT, França). Os tratamentos empregados em atmosfera gasosa compreendem processos como Plato<sup>®</sup> (*Providing Lasting Advanced Timber Option*, Holanda), ThermoWood<sup>®</sup> (*Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus* – VTT, Finlândia), Perdure<sup>®</sup> (França), Retification<sup>®</sup> (École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne – EMSE, França) dentre outros.

Os processos térmicos de modificação da madeira geralmente são empregados em temperaturas entre 180 e 260°C por períodos que podem variar de poucos minutos a

algumas horas. Segundo Hill (2006) as mudanças provocadas nas propriedades da madeira em temperaturas inferiores a 140°C são consideradas leves, e aquelas provocadas em temperaturas superiores a 300°C são consideradas severas ao material.

Como resultado das mudanças químicas induzidas pelo tratamento térmico nos constituintes moleculares, as propriedades físicas e biológicas da madeira são alteradas. Essas mudanças incluem: melhoras na estabilidade dimensional; diminuição da higroscopicidade (decréscimo do teor de umidade de equilíbrio e redução da molhabilidade); melhora da resistência aos ataques microbiológicos; geralmente um aumento nos módulos durante o estágio inicial de aquecimento, com uma redução a partir desse; uma redução na resistência ao impacto e módulo de ruptura; redução da resistência à abrasão; tendência à formação de fendas, rachaduras e desprendimento de nós mortos; e escurecimento do material (HILL, 2006).

No entanto, essas alterações nas propriedades da madeira tratada termicamente dependem diretamente das variáveis empregadas no processo que incluem tempo e temperatura, atmosfera do tratamento, tipo de sistema (fechado/aberto e seco/úmido), espécie da madeira, dimensões das amostras e uso de catalisador. Tais variáveis devem ser consideradas quando se compara diferentes métodos de tratamento (HILL, 2006).

#### 3.1 – Variáveis do processo

### 3.1.1 – O efeito da temperatura e do tempo de tratamento

A temperatura na madeira pode influenciar seus constituintes químicos em diferentes níveis. À medida que a madeira é aquecida até a temperatura de 100°C, poucas reações químicas ocorrem, porém, por volta desta, toda a umidade presente na madeira é evaporada. A partir disso, pouca degradação dos seus constituintes ocorre até cerca de 200°C, quando as ligações químicas começam a quebrar via desidratação, eliminando água e produzindo gases voláteis. Na ausência de oxigénio, ou na presença de pequenas quantidades, este processo de degradação térmica é chamado de pirólise. Somente por volta de 250°C é que começa a ocorrer a degradação térmica da madeira (ROWELL, 2005).

Essas alterações na composição química da madeira geradas pela alta temperatura influenciam diretamente as propriedades da mesma. Segundo Bodig e Jayne (1993) o

aumento da temperatura da madeira pode gerar mudanças de duas formas distintas. A primeira delas ocasiona uma mudança transitória nos níveis de energia internos, resultando em mudanças temporárias das propriedades mecânicas. Enquanto na segunda ocorre uma reorganização estrutural permanente, ou seja, causa efeitos permanentes às propriedades da madeira.

No entanto, a variável temperatura não pode ser considerada isoladamente, pois dependerá diretamente do tempo em que esta atuará no processo. De acordo com Shafisadeh e Shin (1976) a decomposição térmica da madeira pode ocorrer até mesmo a temperaturas inferiores a 100°C se o tempo for bastante prolongado, quebrando algumas ligações químicas. Considerando as variáveis temperatura e tempo, pesquisas apontam uma maior influencia nas propriedades da madeira pelo fator temperatura (JÄMSÄ e VIITANIEMI, 2001; DEL MENEZZI et al., 2009; GONZÁLEZ-PEÑA et al., 2009; BATISTA e KLITZKE, 2010; CAO et al, 2011). González-Peña et al. (2009) afirmam que a perda de massa das amostras tratadas é mais afetada pela temperatura do que pelo tempo de tratamento, como pode ser observado na Figura 4. Nela pode-se observar que o tratamento a 210°C por 16 horas leva a uma perda de massa de aproximadamente 16,2%, enquanto na temperatura de 230°C a mesma perda de massa ocorre após 1 hora de tratamento.



Figura 4 - Efeito do tempo e da temperatura na perda de massa da madeira de *Fagus sylvatica* tratada termicamente (GONZÁLEZ-PEÑA et al., 2009 adaptada).

#### 3.1.2 – O efeito da atmosfera de tratamento

A atmosfera circundante no interior da câmara varia de acordo com o tipo de tratamento, funcionando apenas como um agente regulador da pirolise ou também como um vetor térmico. Segundo Johansson (2008) o resultado do tratamento térmico é altamente dependente da presença de oxigênio e água. A madeira aquecida em atmosfera com a presença de oxigênio é degradada mais rapidamente que a madeira aquecida em atmosfera livre desse, devido às reações de oxidação (STAMM, 1956), as quais reduzem a resistência mecânica da madeira (CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUEBEC, 2003). No entanto, as reações de oxidação podem ser prevenidas por meio de uma atmosfera inerte obtida pela ausência de ar (vácuo), pela presença de óleo, nitrogênio, água ou vapor. O uso de vapor é uma maneira bastante eficiente e barata de criar uma atmosfera inerte, mas também influencia as reações que ocorrem durante o tratamento (JOHANSSON, 2008). A degradação em função apenas da temperatura é menor que a degradação da madeira na presença de água líquida, porém essa é menos lenta que a degradação ocorrida na presença de vapor (WANGAARD, 1950). Dados obtidos por Boonstra e Tjeerdsma (2006) corroboram com tal afirmação, pois os autores constataram que a etapa de cura, em condições secas, é menos efetiva à despolimerização das hemiceluloses que a etapa de hidrotermólise, em meio aquoso. Isso ocorre porque as hemiceluloses e a celulose são despolimerizadas via hidrólise, na presença da água, sendo esta a principal causa de perda da resistência à degradação (THOMPSON, 1969).

#### 3.1.3 – O efeito dos diferentes tipos de sistema

De acordo com Johansson (2008), diferenças na degradação dos componentes da madeira também têm sido encontradas entre amostras tratadas em sistemas abertos e fechados. Os tratamentos a alta temperatura em um reator fechado permitem o acúmulo de produtos de degradação, os quais podem afetar as mudanças químicas da madeira, além de ocorrer também um aumento na pressão do reator (HILL, 2006). Isso ocorre porque os compostos acumulados, como o ácido acético produzido a partir dos grupos acetilas das hemiceluloses, podem interagir com as reações químicas ocorridas (JOHANSSON, 2008) resultando em degradação acelerada de componentes da parede celular (STAMM, 1956). Isso ocorre porque existem interações não apenas entre os componentes encontrados dentro

da madeira, mas também interações entre a madeira e a atmosfera de tratamento (JOHANSSON, 2008).

Por outro lado, tratamentos térmicos empregados em um sistema aberto permitem a remoção desses produtos. Quando a madeira tratada em um reator fechado encontra-se em estado úmido, o processo ocorre na presença de vapor de alta pressão, enquanto em um sistema aberto a água é removida do sistema. Em alguns processos um sistema de recirculação é empregado, no qual produtos condensáveis (extrativos voláteis e água) e produtos de degradação (por exemplo, ácido acético) são removidos previamente ao retorno da atmosfera de tratamento para o reator (HILL, 2006).

A presença de água e vapor de água ou a ausência desses no sistema de tratamento térmico também pode afetar as alterações químicas da madeira e a transferência de calor dentro da mesma. Em condições secas de tratamento, a madeira é seca antes da modificação térmica, ou a água é removida por meio da utilização de um sistema aberto, ou ainda por um sistema de recirculação equipado com um condensador. Em condições úmidas existem os tratamentos higrotérmicos, quando a madeira é aquecida na presença de vapor, e os tratamentos hidrotérmicos, em que a madeira é aquecida em água. Quando são empregados sistemas fechados, a água evaporada da madeira permanece na forma de vapor de alta pressão durante o processo. Outra forma de se conseguir um sistema úmido é a partir da injeção de vapor no reator, o qual pode atuar como meio de transferência de calor e adicionalmente atuar como limitante dos processos de oxidação (HILL, 2006).

A degradação da madeira em alta umidade relativa é predominantemente por hidrólise ácida, sendo maior que a degradação térmica ou pirolítica. Na hidrólise ácida, a água faz com que os grupos acetilas sejam quebrados e com isso ocorra a formação de ácido acético responsável pela degradação da madeira (SKAAR, 1976). Segundo Fengel e Wegener (1984) ela é bastante dependente do pH e, se a concentração de ácido for alta, a sua velocidade torna-se considerável, mesmo em temperaturas inferiores a 100°C.

### 3.1.4 – O efeito da espécie

Diferenças são observadas entre espécies na forma pela qual elas se comportam ao tratamento térmico, mas especialmente entre coníferas e folhosas (HILL, 2006). Tal comportamento já era esperado, uma vez que existem diferenças na composição química e principalmente na estrutura anatômica de coníferas e folhosas, e sendo assim, essas

propriedades respondem de forma diferente à modificação térmica. De acordo com Esteves et al. (2007), a resposta ao tratamento térmico na madeira de *Eucalyptus* foi maior que na madeira de *Pinus*. Segundo os autores a maior degradação da madeira de *Eucalyptus* pode ser explicada pela diferença na composição química, isto é, em relação à fração de hemicelulose, a qual é menos resistente a degradação térmica que a lignina. No geral, espécies de *Pinus* apresentam menores teores de hemicelulose comparada às espécies de *Eucalyptus*. Além disso, as xilanas de folhosas apresentam uma susceptibilidade maior à degradação térmica que as mananas de coníferas. Outras diferenças também foram encontradas por Yildiz e Gümüşkaya (2007), que observaram que a estrutura cristalina da celulose da madeira de *Picea orientalis* (conífera) foi mais afetada pela modificação térmica que da madeira de *Fagus orientalis* (folhosa).

Além das diferenças no comportamento de coníferas e folhosas em função das suas propriedades químicas diversas, as diferenças na microestrutura também levam à respostas diversas entre os dois grupos. No exaustivo trabalho realizado por Boonstra (2008), os efeitos do tratamento Plato<sup>®</sup> na estrutura anatômica de diferentes espécies de madeiras foram descritos. O tratamento Plato<sup>®</sup> teve efeito sobre a estrutura anatômica da madeira, embora dependa da espécie e das condições empregadas no processo. Espécies de coníferas foram predominantemente sensíveis ao colapso dos vasos e à alguma deformação das fibras libriformes próximas dos vasos. Em Fagus sylvatica e Betula pendula tratadas foram observadas rachaduras radiais próximas aos raios. Com a otimização das condições do processo de tratamento, incluindo a aplicação de vapor na fase de hidrotermólise, tais danos foram reduzidos ao mínimo. Algumas espécies de coníferas como é o caso de *Norway spruce* apresentaram fissuras radiais e tangenciais, as quais foram causadas por algumas particularidades na sua estrutura anatômica. O alburno das espécies do gênero *Pinus* apresentaram danos nas células de parênquima dos raios e das células epiteliais em torno dos canais resiníferos, os quais não foram observados no cerne das mesmas. Isso demonstra que dentro da própria árvore podem ocorrer comportamentos diferentes frente aos tratamentos térmicos empregados. O uso da madeira de Pinus radiata tratada foi limitado por apresentar uma estrutura muito aberta e permeável. Os autores concluíram ainda que a espécie Douglas fir comparada a outras espécies de coníferas foi a que melhor suportou o tratamento térmico.

### 3.2 – Efeitos do tratamento térmico sob as propriedades da madeira

### 3.2.1 - Propriedades químicas

Os compostos químicos da madeira são modificados termicamente por meio da degradação dos componentes da parede celular e dos extrativos. E como ocorre com outras propriedades essas também dependem da duração e da temperatura do tratamento (ESTEVES e PEREIRA, 2009). Na literatura são encontradas diferenças nas taxas de temperatura em que cada componente se degrada, no entanto, de modo geral a hemicelulose é considerada como o componente mais instável termicamente, seguido pela celulose e a lignina sendo o mais estável. Segundo Rowell (2005), entre 300 e 375°C, a maioria dos carboidratos sofre degradação restando apenas a lignina. As hemiceluloses começam a se decompor por volta 225°C e são degradadas quase totalmente por volta de 325°C. Como a celulose é mais estável à degradação térmica, sua degradação ocorre até cerca de 370°C, e em seguida decompõe-se quase por completo ao longo de um intervalo de temperatura muito curto. A lignina se decompõe a cerca de 200°C, mas é muito mais estável à degradação térmica em comparação aos carboidratos. Como cada componente sofre degradação em temperaturas diferentes, a curva de degradação da madeira é representada pelos resultados de cada um dos componentes da parede celular (ROWELL, 2005) como pode ser observado na Figura 5.



Figura 5 - Análise termogravimétrica da madeira e seus componentes da parede celular (ROWELL, 2005 adaptada).

Uma das causas para que as hemiceluloses sejam degradadas mais rapidamente quando expostas ao calor é a sua natureza amorfa e seu peso molecular menor comparado à celulose (GONZÁLEZ-PEÑA et al., 2009). Sua degradação começa pela deacetilação, com isso o ácido acético é liberado e atua como um catalisador da despolimerização que mais a frente aumenta a decomposição dos polissacarídeos. A despolimerização catalisada pelo ácido leva a formação de formaldeído, furfural e outros aldeídos. Sendo que furfural e hidroximetilfurfural são produtos de degradação das pentoses e hexoses respectivamente. As hemiceluloses passam ainda por uma reação de dehidratação com o consequente decréscimo dos grupos hidroxilas (ESTEVES e PEREIRA, 2009). De acordo com Yildiz et al. (2006) o teor de hemiceluloses diminui com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento. Tal comportamento foi observado quando analisaram a composição química da madeira de Picea orientalis tratada a temperaturas de 130, 150, 180 e 200°C por 2, 6 e 10 horas. Sendo que o teor de hemiceluloses reduziu drasticamente a partir de 180°C por um período de 6 horas de tratamento. Resultados semelhantes foram observados na madeira de Scots pine quando a temperatura de tratamento na hidrotermólise foi elevada a 185°C, aumentando a despolimerização das hemiceluloses (BOONSTRA e TJEERDSMA, 2006).

Mburu et al. (2008) confirmaram a susceptibilidade das hemiceluloses a degradação térmica quando trataram madeira de G. robusta a 250°C por diferentes durações (1h, 5h, 7h e 15h). As análises mostraram que os teores de xilose, galactose, manose e arabinose reduziram com o tempo de tratamento. Esses monossacarídeos foram totalmente esgotados da madeira após 7 horas de tratamento térmico. No mesmo trabalho foi avaliada também a acidez da madeira tratada, que segundo os autores, como as hemiceluloses são constituídas de açucares neutros e ácidos urônicos, é interessante investigar a acidez da madeira em relação ao tempo de tratamento para avaliar a degradação dos polissacarídeos não celulósicos. Os resultados mostraram que a acidez inicialmente presente na madeira decresceu com o tempo, atingindo zero após 7 horas de tratamento. Isto pode ser explicado pela decomposição dos ácidos urônicos após a degradação das hemiceluloses. A degradação das hemiceluloses também foi confirmada através da análise de ressonância magnética nuclear (RMN). Brito et al. (2008) observaram a redução no teor de hemiceluloses em madeiras de E. saligna e P. caribaea var. hondurensis tratadas termicamente (120, 140, 160 e 180°C), sendo que a redução para o *Pinus* foi de 22% para 15% e para o Eucalyptus de 16,4% para 10,2%.

A celulose é menos afetada pelo tratamento térmico, provavelmente pela sua natureza cristalina (ESTEVES e PEREIRA, 2009). Como é sabido, as moléculas de

celulose são orientadas aleatoriamente e têm uma tendência para formar ligações de hidrogênio intra e intermolecular. À medida que a densidade de compactação da celulose aumenta, as regiões cristalinas são formadas, sendo que a maior parte da celulose derivada da madeira é altamente cristalina e pode conter aproximadamente 65% dessas regiões. A porção remanescente tem uma densidade de compactação inferior e é referida como a celulose amorfa (ROWELL, 2005). De acordo com Kollmann e Côté Jr. (1968) o grau de cristalinidade refere-se a relação entre essas duas regiões, ou seja, o quanto da celulose é cristalina e quanto é amorfa. No trabalho de Yildiz et al. (2006) citado anteriormente, o conteúdo de celulose da madeira de Picea orientalis não foi alterado com o tratamento térmico (130, 150, 180 e 200°C por 2, 6 e 10 horas), sendo que em alguns casos ele foi aumentado. As condições do processo influenciaram na degradação da celulose da madeira de Scots pine. Durante a etapa de hidrotermólise não ocorreu nenhuma degradação, no entanto, após a etapa de cura houve diminuição do conteúdo da mesma. As condições empregadas na segunda etapa compreendeu aquecimento em atmosfera seca por um período superior (4 horas) ao da primeira (30 minutos) (BOONSTRA e TJEERDSMA, 2006). O conteúdo de celulose em Fagus sylvatica após tratamento térmico permaneceu similar ao da madeira sem tratamento, mudanças perceptíveis ocorreram somente a temperaturas maiores (230°C por 1 horas e 245°C por 4 e 16 horas) (GONZÁLEZ-PEÑA et al., 2009).

Madeira de *G. robusta* tratada apresentou redução gradual no teor de celulose com o tempo de tratamento, contudo, mesmo após 15 horas de tratamento térmico quantidades substanciais ainda foram encontradas na madeira tratada. A degradação da celulose também foi indicada pela presença de produtos adicionais como carbonos alifáticos, aromáticos ou alcenos e grupos carbonila nas amostras tratadas a 250°C por um período de 15 horas analisadas por meio de ressonância magnética nuclear (MBURU et al., 2008). Madeira de *Picea orientalis* e *Fagus orientalis* tratadas sob pressão atmosférica por 6 e 10 horas à temperaturas de 150, 180 e 200°C tiveram suas porções de celulose cristalina aumentada. E essa mudança na cristalinidade foi relacionada não somente a temperatura, mas também ao tempo de tratamento (YILDIZ e GÜMÜŞKAYA, 2007). Segundo Esteves e Pereira (2009) a cristalinidade da celulose aumenta devido a degradação da celulose amorfa resultando em um decréscimo na acessibilidade dos grupos hidroxilas pelas moléculas de água, contribuindo para o decréscimo do teor de umidade de equilíbrio em complemento ao grande efeito causado pela degradação das hemiceluloses.

No geral, o teor de lignina aumenta após o tratamento térmico, comportamento que tem sido observado por vários autores (BOONSTRA e TJEERDSMA, 2006; YILDIZ et al., 2006; BRITO et al., 2008; MBURU et al., 2008; GONZÁLEZ-PEÑA et al., 2009). Porém, segundo Esteves e Pereira (2009) deve-se notar que a lignina determinada usando os métodos padrão em amostras de madeira tratada não é provavelmente uma lignina pura. Como ocorrem reações de policondensação com outros componentes da parede celular resultando em cross-linking, isso pode contribuir para um aumento aparente do conteúdo de lignina. A degradação das hemiceluloses (durante a etapa de hidrotermólise) e da celulose (durante a etapa de cura) foram as principais causas para o aumento do teor de lignina durante o tratamento térmico de *Scots pine*. Reações de condensação da lignina também contribuíram, especialmente quando a temperatura da hidrotermólise foi elevada para 185°C. Assim, uma quantidade maior de produtos da despolimerização das hemiceluloses estará disponível, contribuindo com as reações de polimerização da lignina durante a etapa de cura (BOONSTRA e TJEERDSMA, 2006).

Apesar do conteúdo de lignina ter aumentado com o tratamento térmico em madeiras de coníferas e folhosas, González-Peña et al. (2009) perceberam que o teor de lignina de *Fagus sylvatica* permaneceu quase inalterado para perdas de massa até 6%, e nas coníferas *Scots pine* e *Norway spruce* o teor aumentou constantemente desde o início do tratamento, seguindo um perfil retilíneo.

Durante o tratamento térmico a maioria dos extrativos desaparece ou degrada, especialmente os mais voláteis. No entanto, novos componentes resultantes da degradação dos componentes da parede celular e que podem ser extraídos da madeira surgem (ESTEVES e PEREIRA, 2009). Brito et al. (2008) observaram dois casos distintos no comportamento dos extrativos após tratamento térmico em temperaturas de 120, 140, 160 e 180°C. Enquanto o teor de extrativos aumentou para a espécie de *E. saligna*, principalmente após 180°C, para a espécie *Pinus caribaea* var. *hondurensis* teve uma redução significativa. Esses diferentes comportamentos podem ser explicados pelas diferenças nos constituintes químicos entre coníferas e folhosas, como comentado anteriormente. *Scots pine* submetido ao processo Plato<sup>®</sup> teve suas concentrações de extrativos aumentodas após a etapa de hidrotermólise, tanto a 165°C como a 185°C. O aumento da fração de extrativos polares foi maior que o aumento da fração de não polares, indicando uma despolimerização dos carboidratos, especialmente das hemiceluloses. Quando foi analisada a madeira após a etapa de cura (180°C) o teor de extrativos foi menor do que do produto intermediário (após a hidrotermólise). Segundo os autores isto é causado

34

pela evaporação de alguns produtos clivados e/ou pelas reações de polimerização de tais produtos com os componentes da madeira durante a etapa de cura (reação de condensação com a lignina) (BOONSTRA e TJEERDSMA, 2006). Indícios de aumento no teor de extrativos também foram observados por González-Peña et al. (2009). Quando amostras de coníferas (*Scots pine* e *Norway spruce*) e folhosa (*Fagus sylvatica*) foram analisadas antes do tratamento térmico, nenhuma porcentagem de extrativos foi detectada, apesar disso, componentes extraíveis foram identificados na madeira de folhosas tratada ao atingir aproximadamente 4% de perda de massa. Nas espécies de coníferas um perfil similar foi observado, mas a quantidade de substancias extraível foi menor.

#### 3.2.2 – Higroscopicidade

A disponibilidade e/ou a acessibilidade dos grupos hidroxilas livres dos carboidratos da madeira desempenham um importante papel no processo de adsorção e desorção da água. Com a aplicação do tratamento térmico ocorre a redução dessa acessibilidade, a qual é provocada pela combinação dos seguintes efeitos (BOONSTRA e TJEERDSMA, 2006):

- Despolimerização dos carboidratos, especialmente das hemiceluloses, resultando em uma redução da quantidade total dos grupos hidroxilas, incluindo os grupos hidroxilas livres;
- Aumento na proporção relativa da celulose cristalina, na qual os grupos hidroxilas não são facilmente acessíveis às moléculas de água;
- Cross-linking da lignina, a qual também dificulta a acessibilidade dos grupos hidroxilas às moléculas de água.

No entanto, é difícil concluir qual efeito contribui mais com a redução da adsorção da água (BOONSTRA e TJEERDSMA, 2006). Sendo assim, muitos trabalhos abordam as alterações nas propriedades de higroscopicidade da madeira (BORGES e QUIRINO, 2004; ESTEVES et al., 2005; BRITO et al., 2006; ESTEVES et al., 2007; DEL MENEZZI et al., 2009; BATISTA e KLITZKE, 2010; MODES, 2010; SANTOS et al., 2012). Estes autores são unanimes em afirmar que há uma diminuição dessa propriedade após o tratamento térmico. Embora alguns como Brito et al. (2006) observaram melhora na retratibilidade da madeira somente com temperaturas mais elevadas (200°C). Já Santos et al. (2012), não observaram melhora na estabilidade dimensional da madeira.

Uma forma bastante usual de avaliar melhoras na estabilidade dimensional de madeiras tratadas termicamente é utilizando o cálculo da eficiência anti contração (*ASE – anti-shrinking efficiency*) e eficiência anti inchamento (*ASE – anti-swelling efficiency*). Esses cálculos têm sido usados por muitos pesquisadores e demonstram a eficiência do aumento da estabilidade dimensional (CAO et al., 2011; ESTEVES et al., 2005; ESTEVES et al. (2007; TUONG e LI, 2010). Por meio do cálculo da eficiência anti contração, Cao et al. (2011) observaram que a estabilidade dimensional da madeira tratada termicamente em vapor melhorou cerca de 60%, o mesmo ocorreu na eficiência anti inchamento, que apresentaram valores de aproximadamente 70%. A eficiência anti inchamento da madeira do híbrido de acácia (*Acacia mangium x auriculiformis*) também foi melhorada após tratamento térmico. Perdas de massa entre 8,5 e 12% foram suficientes para alcançar redução máxima no inchamento. E como pode ser observado pela Figura 6, teve uma relação significativa entre a eficiência anti inchamento e a perda de massa (TUONG e LI, 2010).



Figura 6 - Relação entre a eficiência anti inchamento e a perda de massa da madeira tratada termicamente (TUONG e LI, 2010 adaptada).

*Pinus radiata* teve a sua estabilidade dimensional melhorada quando tratado com óleo à temperatura de 180°C. A madeira tratada alcançou eficiência na repelência à água de 28 a 46% indicando menor adsorção que a madeira não tratada. Similarmente o
inchamento volumétrico da madeira tratada também diminuiu em 29 a 31% (DUBEY et al., 2011). No trabalho mais recente realizado pelos mesmos autores também foi observada melhorias na estabilidade dimensional da madeira de *Pinus radiata* tratada com óleo à temperaturas de 210, 180 e 160°C. A eficiência anti inchamento foi de 53 a 60% para as amostras tratadas a 210°C, de 37 a 39% para as amostras tratadas a 180°C e de 31 a 38% para aquelas tratadas a 160°C. A melhora na eficiência anti inchamento foi superior no sentido tangencial em comparação ao radial (DUBEY et al., 2012). Comentários semelhantes foram feitos por González-Peña et al. (2009), que observaram uma redução nas dimensões da madeira tratada em função da perda de massa. Como pode ser observada na Figura 7, a redução no sentido tangencial foi quase duas vezes maior que no sentido radial.



Figura 7 - Mudanças no plano transversal em função da perda de massa para três madeiras modificadas termicamente (GONZÁLEZ-PEÑA et al., 2009 adaptada).

O teor de umidade de equilíbrio, que é uma medida da higroscopicidade da madeira, também é reduzido em madeiras tratadas termicamente (BORGES e QUIRINO, 2004; ESTEVES et al., 2005; ESTEVES et al., 2007; DEL MENEZZI et al., 2009;

BATISTA e KLITZKE, 2010; SANTOS et al., 2012). Madeira de *E. grandis* tratada em estufa laboratorial à diferentes temperaturas (200 e 230°C) e tempos de exposição (1, 2 e 3 horas) tiveram seu teor de umidade de equilíbrio reduzido. O menor teor foi obtido à temperatura de 230°C, no entanto não houve diferença significativa entre as amostras tratadas nos diferentes tempos de exposição dentro dessa temperatura. O mesmo ocorreu para a temperatura de 200°C, onde o teor de umidade de equilíbrio foi menor que ao da testemunha e também não houve diferença entre as amostras tratadas nos diferentes tempos. Mostrando mais uma vez que o efeito da temperatura é maior que o efeito do tempo de exposição. No geral a redução da umidade de equilíbrio da madeira de *E. grandis* foi de 0,67 a 5,35% (BATISTA e KLITZKE, 2010).

Esteves et al. (2007) avaliaram o teor de umidade de equilíbrio da madeira de *Pinus pinaster* e *E. globulus* tratada termicamente a 35, 65 e 85% de umidade relativa. O teor de umidade de equilíbrio de todas as amostras tratadas diminuiu em relação a madeira não tratada, mesmo para o tratamento menos intenso (2 horas a 190°C). A redução deste parâmetro foi relacionada à perda de massa ocorrida durante o tratamento (Figura 8 e 9).



Figura 8 – Teor de umidade de equilíbrio em função da perda de massa para madeira de *Pinus pinaster* para umidade relativa de 35, 65 e 85% (ESTEVES et al., 2007 adaptada).



Figura 9 - Teor de umidade de equilíbrio em função da perda de massa para madeira de *E. globulus* para umidade relativa de 35, 65 e 85% (ESTEVES et al., 2007 adaptada).

O teor de umidade de equilíbrio das amostras tratadas termicamente diminuiu com a temperatura de tratamento alcançando 5,4 e 3,1% a 190°C e 4,5 e 2,8% a 210°C para *P. pinaster* e *E. globulus* respectivamente. O decréscimo do teor de umidade de equilíbrio a 35% de umidade relativa foi superior aos obtidos a 65 e 85%, alcançando 46 e 35% a 85% de umidade relativa e 61 e 46% para 35% de umidade relativa para *Eucalyptus* e *Pinus* respectivamente. Para a mesma temperatura e tempo de tratamento, o decréscimo foi maior na madeira de *E. globulus*.

Um fenômeno que está intimamente ligado a higroscopicidade da madeira é o da molhabilidade. Como comentado anteriormente, os principais componentes da madeira contêm hidroxilas, grupo molecular responsável pela coesão entre esses componentes e consequentemente pela sorção da umidade. Por essa característica a madeira é considerada um material hidrofílico, o que permite à mesma adsorver vapor de umidade do ar e, aliada à porosidade permitem que a madeira absorva também água líquida. Portanto, a hidrofilicidade está diretamente relacionada à molhabilidade, ou seja, o contato molecular entre um líquido e um substrato sólido. Por causa da hidrofilicidade a madeira é molhável por substâncias aquosas e outros adesivos polares. De fato, boa molhabilidade é frequentemente um indicativo da qualidade da adesão do adesivo (PIAO et al., 2010).

Quando uma gota de um líquido é colocada sobre um substrato sólido horizontal, podem-se observar três interações: líquido-vapor, vapor-sólido e sólido-líquido. Em

qualquer posição paralela ao substrato, o perfil da gota aparece formando um ângulo  $\theta$  na linha de contato entre líquido-vapor-sólido (Figura 10) (PIAO et al., 2010).



Figura 10 - Modelo de Young (CRUZ, 2006).

Uma das equações mais amplamente usada para descrever o fenômeno da molhabilidade da superfície é a equação de Young (Equação 1), a qual foi desenvolvida por Thomas Young em 1805 (PIAO et al., 2010).

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \cos \theta_{Young} = 0 \tag{1}$$

Onde:

 $\gamma_{SV}$ = tensão superficial entre o sólido e o vapor;  $\gamma_{SL}$ = tensão superficial entre o sólido e o líquido;  $\gamma_{LV}$ = tensão superficial entre o líquido e o vapor;  $\theta_{Young}$  = ângulo de contato.

Muitos anos depois surgiram outras equações como a equação para calcular o trabalho da adesão (Equação de Dupre, 1869), para calcular o perfil da interface líquido-vapor (Equação Young-Dupre), a Equação de Wenzel (1936) dentre outras (PIAO et al., 2010).

A determinação das tensões interfaciais sólido-vapor e sólido-líquido é de grande importância para as ciências puras e aplicadas. Porém, pelas dificuldades envolvidas na medição direta da tensão superficial envolvendo uma fase sólida, várias abordagens indiretas são utilizadas para estimá-la, sendo que o método mais simples é o da medição do ângulo de contato. Essa medição é facilmente realizada pela determinação do ângulo (tangente) formado pela gota líquida com a base da superfície sólida (KWOK e NEUMANN, 1999).

O método direto mais utilizado para medidas de ângulo de contato é o método da gota séssil, o qual mede o perfil da gota de líquido ou de uma bolha depositada sobre uma superfície sólida. Nesse método uma gota de um líquido devidamente purificado é depositada sobre a superfície de um sólido por meio de uma micro seringa. A gota é observada com uma lente de baixo aumento, e o ângulo de contato é medido através de um goniômetro. Este tipo de medida é chamado de estática. O valor do ângulo de contato de uma gota de líquido depende da energia de superfície da amostra e da tensão superficial do líquido. Se a gota se esparramar por toda superfície do material seu ângulo de contato será de aproximadamente zero, mas se o espalhamento for parcial o ângulo de contato variará de 0 a 180 graus (BUZETO e CAMPOS, 2004).

Por ser um material higroscópico, poroso, áspero e heterogêneo física e quimicamente, o comportamento de uma gota colocada sobre uma superfície de madeira é diferente do comportamento em uma superfície de um metal ou de outros polímeros. Além de espalhar pela superfície da madeira, o líquido também penetra na madeira, ocorrendo a molhabilidade na superfície e sob a superfície da madeira. A forma e ângulo de contato de uma gota séssil alteram com o tempo tornando-se mais ou menos estáveis ou equilibrados após um determinado período de tempo que o ângulo de contato é medido. A sorção de um líquido na madeira e a sua evaporação são processos contínuos durante a medição do ângulo de contato. O equilíbrio madeira-vapor-líquido é relativamente temporário. Se o ângulo de contato for medido antes desse equilíbrio ser alcançado, ele pode ser maior do que o ângulo de contato real, pois o líquido continua sendo espalhado e absorvido. Da mesma forma, se o ângulo for medido algum tempo após o equilíbrio, ele pode ser menor do que o ângulo real, uma vez que ocorrerá a evaporação e a penetração na madeira (PIAO et al., 2010).

No geral o tratamento térmico reduz a molhabilidade da madeira, tornando-a mais hidrofóbica. No entanto, as mudanças na molhabilidade são observadas a partir de uma taxa de temperatura entre 130 e 160°C (HAKKOU et al., 2005). Este comportamento foi observado para as madeira de *E. grandis* e de *P. caribea* var. *hondurensis* tratadas termicamente, onde verificou-se uma redução da molhabilidade mais pronunciada para temperaturas acima de 160°C (MOURA et al., 2011). Porém, madeira de *Pinus sylvestris* e de *Picea abies* tratadas pelo sistema ThermoWood<sup>®</sup> a temperaturas de 170 e 190°C, tiveram a sua molhabilidade aumentada em comparação as amostras não tratadas. O

tratamento térmico empregado só diminuiu a molhabilidade das duas espécies tratadas quando a temperatura foi elevada a 230°C (METSÄ-KORTELAINEN e VIITANEN, 2012).

Hakkou et al. (2005) não observaram relação direta entre a evolução do ângulo de contato e a perda de massa das amostras de *Fagus sylvatica* tratadas, indicando que a mudança na molhabilidade não é devido as modificações químicas como a decomposição das hemiceluloses. Segundo os autores, dentre as diferentes razões propostas para explicar as mudanças na molhabilidade, a plasticização da lignina, que leva à reorganização dos componentes poliméricos lignocelulosicos da madeira, parece ser a explicação mais provável. Além disso, a migração dos extrativos para a superfície da madeira também são apontados como causa da redução da molhabilidade da madeira tratada termicamente (METSÄ-KORTELAINEN e VIITANEN, 2012). De acordo com os mesmos autores, a molhabilidade da madeira tratada termicamente depende da espécie da madeira, se a porção tratada é composta por cerne ou alburno e pincipalmente da temperatura empregada no tratamento. Contudo, não são observadas diferenças na molhabilidade de madeiras tratadas termicamente entre as faces radial e tangencial (ESTEVES et al., 2007).

#### 3.2.3 – Perda de massa

O aquecimento da madeira resulta em uma redução na sua massa e uma diminuição no seu volume. Tais fatores dependem do método de tratamento, da temperatura e do tempo de exposição (HILL, 2006). Na Tabela 1 são apresentados resumidamente os efeitos dos diferentes parâmetros do tratamento sobre a perda de massa.

Menor taxa de perda de massa	Maior taxa de perda de massa
Atmosfera inerte, condições anaeróbicas, sob vácuo	Ar
Sistema aberto	Sistema fechado
Condições secas	Condições úmidas
Coníferas	Folhosas
Fonte: Hill (2006).	

Tabela 1 - Variáveis do processo que afetam a perda de massa.

De fato, a perda de massa é maior em espécies de folhosas que de coníferas como citado por Esteves et al. (2007). Estes autores observaram que a perda de massa aumentou com o tempo e a temperatura de tratamento para ambas as espécies. No entanto, considerando a mesma temperatura e tempo de tratamento, a perda de massa da madeira de *E. globulus* foi muito maior que a da madeira de *Pinus pinaster*.

Segundo Esteves et al. (2005), apesar da perda de massa ser um dos fatores mais importantes na melhoria das propriedades da umidade de equilíbrio e estabilidade dimensional, ela é considerada como uma desvantagem do tratamento térmico (UNSAL e AYRILMIS, 2005). Segundo Esteves et al. (2008) a temperatura é o fator dominante sobre o tempo de tratamento no aumento da perda de massa, pois a mesma perda de massa pode ser obtida com tempos mais curtos e temperatura maiores assim como com tempo de tratamento mais longo e temperaturas menores. Os resultados obtidos por Tuong e Li (2010) confirmam tal afirmação, uma vez que amostras tratadas à 215°C por 6 horas apresentaram perda de massa de aproximadamente 8,1%, enquanto, para temperatura de 230°C foram requeridas apenas 2 horas de tratamento para obter a mesma perda de massa (Figura 11).



Figura 11 - Perda de massa da madeira tratada termicamente em função da temperatura e do tempo de tratamento (TUONG e LI, 2010 adaptada).

Em tratamentos onde são utilizados óleos como meio de aquecimento o comportamento pode ser diferente daquele com outros tipos de vetores térmicos. Nesse caso pode ocorrer um aumento na massa da madeira tratada (DUBEY et al., 2011; DUBEY et al., 2012), uma vez que o óleo é impregnado na mesma. Madeira de *P. radiata* tratada em banho de óleo de linhaça por 3 horas a 180°C teve sua massa aumentada em 7 a 8,4%. O ganho de peso foi atribuído à absorção do óleo na madeira (DUBEY et al., 2011). O mesmo comportamento foi observado pelos mesmos autores em um trabalho mais recente

(DUBEY et al., 2012). No geral, as amostras de *P. radiata* ganharam massa quando tratadas em óleo de linhaça aquecido a 160, 180 e 210°C por 1, 3 e 6 horas. Esse fato foi atribuido à absorção do óleo na madeira, no entanto esse ganho diminuiu com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento. A uma dada temperatura de tratamento o valor da mudança percentual no peso foi maior para o período de 1 horas e menor para 6 horas de tratamento. Como apresentado na Figura 12, as amostras tratadas por 6 horas à 210°C tiveram uma perda de massa de 1,8%, o que segundo os autores foi devido a degradação da madeira.



Figura 12 - Mudança percentual no peso da madeira de *Pinus radiata* tratada em óleo em diferentes temperaturas e tempos de tratamento (DUBEY et al., 2012 adaptada).

#### 3.2.4 – Propriedades mecânicas

Uma desvantagem apresentada pelo tratamento térmico é a redução nas propriedades mecânicas da madeira tratada, sobre tudo na sua resistência. O decréscimo da resistência depende da espécie, características anatômicas e métodos de tratamento (MBURU et al., 2008). De acordo com Del Menezzi et al. (2009) deve-se empregar temperaturas mais baixas para períodos mais longos, e temperaturas mais elevadas para períodos mais curtos, para que as propriedades mecânicas não sejam afetadas e proporcionem melhorias na estabilidade dimensional.

Para se avaliar as propriedades mecânicas da madeira tratada, geralmente são determinadas as propriedades de resistência por meio do módulo de ruptura (MOR) e as propriedades de rigidez por meio do módulo de elasticidade (MOE), sendo que esses

módulos são determinados por meio de testes de flexão estática. A elasticidade do material indica que a deformação produzida em um corpo sólido abaixo do limite de proporcionalidade tem sua maior parte recuperada após o descarregamento (BODIG e JAYNE, 1993). Enquanto a resistência à flexão ou módulo de ruptura reflete a capacidade máxima de uma peça de madeira suportar uma dada carga (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010).

Quando essas propriedades são avaliadas, existem algumas controvérsias quanto ao comportamento das propriedades de resistência e rigidez do material madeira após o tratamento térmico. Santos (2000) encontrou diferença no valor do módulo de elasticidade (MOE) de *E. globulus*, obtendo uma melhora de 73% na madeira tratada em relação à madeira não tratada termicamente. No entanto, a resistência à tração transversal reduziu em 26% após o tratamento. Tendência de melhorias no módulo de elasticidade também foram observadas por Santos et al. (2012), porém, diferente do trabalho anterior, essa tendência também foi observada para o módulo de ruptura à flexão, resistência à compressão paralela e dureza. Tal comportamento de aumento tanto na rigidez quanto na resistência da madeira tratada pode ser explicado por se tratar de um tratamento térmico aliado à densificação.

O tipo de tratamento térmico empregado influencia diretamente no comportamento das propriedades mecânicas (MODES, 2010). A autora fez essa observação em seu trabalho onde mostrou que o sistema de tratamento térmico combinado (autoclave + estufa) reduziu a resistência mecânica de um número maior de propriedades, enquanto o tratamento em estufa promoveu um acréscimo nos valores de resistência.

As propriedades mecânicas também são fortemente influenciadas pela perda de massa do material, como foi observado por Esteves et al. (2007) e Mburu et al. (2008). Esteves et al. (2007) observaram que o MOE foi menos afetado pelo tratamento térmico que a resistência à flexão (MOR). O MOE decresceu levemente com a perda de massa. Já o MOR, também foi reduzido, mas decresceu a uma taxa mais alta permanecendo aproximadamente constante em maiores perdas de massa. O decréscimo da resistência à flexão da madeira foi de 35% para 6% de perda de massa e alcançou 50% para perda de massa de 9%. Mburu et al. (2008) observaram que o MOE da madeira de *G. robusta* tratada diminuiu insignificativamente para perdas de massa menores que 16%, para perdas de massa de 16% acima a redução nos valores de MOE foram significativos. Sendo que a redução no MOE progrediu com o aumento da temperatura. Estes autores concluíram ainda que a temperatura do tratamento não foi o único fator que contribuiu para a redução no MOR. A perda de massa foi o fator que mais influenciou as propriedades mecânicas, uma

vez que amostras tratadas a 220°C apresentaram valores de MOR semelhantes aquelas tratadas a 240°C com a mesma perda de massa. Unsal e Ayrilmis (2005) também observaram decréscimos na resistência à compressão e cisalhamento com o aumento da temperatura e o tempo do tratamento térmico. Segundo Yildiz et al. (2006) a principal razão para a perda de resistência à compressão é a degradação das hemiceluloses, as quais são menos estáveis ao calor que a celulose e a lignina.

#### 3.2.5 – Cor

A cor da madeira é a alteração mais facilmente notada após o tratamento térmico. Uma vez que pode ser detectada visualmente sem nenhuma técnica especial. No entanto, a metodologia mais eficaz para a medição da cor da madeira é a colorimetria quantitativa. Os dois principais tipos de equipamentos utilizados atualmente para a medição da cor são os colorímetros e os espectrofotômetros (GONÇALEZ et al., 2001), que podem utilizar como base de dados o sistema CIE L\* a\* b\* (*Comission International de L'Eclairage*/Comissão Internacional de Iluminantes), considerado o sistema mais moderno para colorimetria. Neste sistema a definição da sensação da cor é feita com base em três parâmetros: a claridade, a tonalidade e a saturação (CAMARGOS e GONÇALEZ, 2001). Esses parâmetros são definidos pelas distâncias geométricas regulares entre os pontos medidos nos três eixos retangulares: L\*, a\* e b\* (Figura 13).



Figura 13 - Parâmetros colorimétricos do sistema CIE L\* a\* b\* (BARROS, 2002).

A claridade (L\*) define a escala de cinza, variando de 0 (preto total) a 100 (branco absoluto). A tonalidade é definida pelas variáveis a\* e b\*, que encontram-se na faixa de 0 a 60 (unidimensional) e são indicadas pelas cores vermelho, verde, amarelo e azul. A variável a\* posiciona a cor do objeto no eixo verde-vermelho, sendo que se o objeto for refletido no verde e no amarelo a variável a\* será negativa, caso contrario (a\* positivo) o objeto é refletido no laranja e no vermelho. Enquanto a variável b\* descreve a cor do objeto no eixo amarelo-azul. Se b\* é positivo, significa que a cor está próxima do amarelo, e se b\* for negativo indica que a cor está próxima do azul. A tonalidade pode ser dada também pelo ângulo do círculo, interpretada pela variável h\*, a qual informa o ângulo da tinta. Já a saturação (C) é o desvio a partir do ponto correspondente ao cinza no eixo L\*, e quanto mais distante do eixo mais saturada é a cor. Ela varia de 0 a 60 (unidimensional) e também é derivada a partir das variáveis a\* e b\*.

Muitos autores tem utilizado o sistema CIE L\* a\* b\* para determinar a alteração da cor da madeira tratada termicamente (DEL MENEZZI et al., 2009; TUONG e LI, 2010; DUBEY et al., 2011; CADEMARTORI et al., 2013), através do qual, geralmente, é confirmado o escurecimento da mesma. No entanto, a intensidade dessa mudança está relacionada com a temperatura, o tempo e a atmosfera de tratamento. Sendo que tratamentos empregados em ar resultam em uma mudança maior na cor da madeira em comparação aos tratamentos realizados em atmosfera de nitrogênio (HILL, 2006).

Madeira de *Pinus radiata* tratada termicamente em óleo apresentaram um escurecimento, uma vez que a claridade da madeira tratada diminuiu notavelmente, no entanto, os parâmetros a\* e b\* aumentaram. Comparando esses dois parâmetros, observouse que a mudança foi maior para b\*, indicando maior amarelamento da madeira tratada (DUBEY et al., 2011). Quando Cademartori et al. (2013) avaliaram o efeito da temperatura e do tempo de tratamento na cor da madeira de *E. grandis* modificado termicamente, também observaram uma tendência ao escurecimento tanto na seção radial quanto na seção tangencial. Os valores médios de L\*, a\* e b\* diminuiram com o aumento da temperatura e o tempo de aquecimento. A temperatura foi a variável com maior influencia, uma vez que o tempo de exposição foi significativo apenas no tratamento à 200°C. Quando os autores consideraram somente a variável temperatura, observaram que a variação na cor da madeira não foi significativa entre 180 e 200°C e entre 220 e 240°C.

### 3.2.6 – Outras propriedades

Em relação ao efeito do tratamento térmico sobre a maquinabilidade da madeira, poucas informações estão disponíveis. Um dos poucos trabalhos que aborda tal assunto foi realizado por Moura et al. (2011) e avaliou o efeito da retificação térmica na maquinabilidade da madeira de E. grandis e P. caribea var. hondurensis. Os resultados desse trabalho mostraram que o tratamento térmico melhorou a qualidade da superfície, isso em função da menor incidência de defeitos de maquinabilidade e uniformidade da textura nas superfícies aplainadas. Quanto maior a temperatura de tratamento melhor foi a qualidade da superfície para ambas as espécies. Segundo os autores a diferença na qualidade da superfície aplainada pode ter sido fortemente associada com a umidade de equilíbrio da madeira, a qual foi significativamente menor na madeira tratada. A qualidade da superfície das amostras também foi avaliada pela rugosidade das superfícies aplainadas. À medida que a temperatura de tratamento aumentou a rugosidade da superfície também aumentou, tanto para E. grandis quanto para P. caribea var. hondurensis. Para os autores a resistência mecânica da madeira diminuiu com o aumento da temperatura de tratamento, assim, para as amostras tratadas a temperaturas mais altas os grãos abrasivos puderam penetrar ainda mais no substrato devido à menor resistência mecânica da superfície.

Um dos trabalhos mais completos sobre os aspectos microestruturais de madeiras tratadas termicamente foi realizado por Boonstra et al. (2006a) e Boonstra et al. (2006b). Nestes trabalhos os autores fizeram uma minuciosa análise na estrutura anatômica de várias espécies de coníferas e folhosas com a ajuda da microscopia e microscopia eletrônica de varredura. As espécies de coníferas com anéis de crescimento estreitos e/ou transição abrupta do lenho inicial para o lenho tardio foram sensíveis à rachaduras tangenciais na seção do lenho tardio. Rachaduras radiais ocorreram principalmente em espécies de madeira impermeável como é o caso de Norway spruce, e essas foram causadas pela grande tensão na estrutura da madeira durante o tratamento. Além disso, a região do alburno sofreu danos nas células de parênquima dos raios e nas células epiteliais ao redor dos canais resiníferos. Foram observadas algumas alterações, as quais também ocorreram em espécies de folhosas. Essas alterações envolvem quebra das paredes das células perpendiculares à direção das fibras, resultando em rupturas transversais, e maceração, que são pequenas rachaduras entre os traqueoides. Por outro lado, não foram observados danos nas membranas das pontoações dos parênquimas radiais tanto em coníferas quanto em folhosas. Algumas espécies de folhosas, como Fagus sylvatica e

*Populus* apresentaram colapso dos vasos e deformações nas fibras libriformes próximas aos vasos.

Awoyemi e Jones (2011) também fizeram uma explanação sobre as mudanças na anatomia da madeira de *Thuja plicata* durante o tratamento térmico. As amostras foram tratadas em um vaso cilíndrico hermeticamente fechado à uma temperatura de 220°C durante 1 e 2 horas. Segundo os autores o tratamento térmico resultou na destruição da parede dos traqueoides, dos tecidos dos raios e na deaspiração das pontoações. O processo de deaspiração das pontoações resultou em um aumento no tamanho das pontoações, criando assim mais aberturas na madeira. Apesar da abertura das pontoações aspiradas, a absorção de água da madeira após o tratamento térmico diminuiu, mostrando que a relação madeira-água é mais afetada pelas mudanças na composição química do material que da sua estrutura anatômica. Com isso os autores concluíram que o efeito da redução da higroscopicidade na madeira devido a degradação dos componentes químicos prevalece ao aumento esperado na absorção da água em função do provável aumento na permeabilidade causada pela abertura das pontoações.

### 4 – PROCESSOS INDUSTRIAIS DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA

A comercialização de madeira modificada termicamente e produtos derivados vêm crescendo continuamente desde a década de 1990. Sendo que o principal mercado desse produto se encontra na Europa, onde já existem inúmeras empresas atuando sob diferentes processos industriais. Dados de 2012 indicam a existência de aproximadamente 60 empresas de tratamento térmico por toda a Europa com uma capacidade produtiva total superior a 320 mil m<sup>3</sup>/ano (Tabela 2). Os processos empregados nessas empresas variam, no entanto, cinco deles se destacam por serem os mais conhecidos e difundidos, são eles ThermoWood<sup>®</sup>, Perdure<sup>®</sup>, Retification<sup>®</sup>, Plato<sup>®</sup> e o OHT<sup>®</sup>. Existem também outros menos conhecidos que serão sintetizados ao final desse capítulo. Além da Europa, existem relatos de processos distinto em países como Canadá, Estados Unidos, Japão, China e Malásia. No Brasil tem-se conhecimento de um único processo em escala industrial, o VAP HolzSysteme<sup>®</sup>, o qual encontra-se em processo de patenteamento (BATISTA, 2012).

País	Número de empresas	Capacidade de produção (m <sup>3</sup> /ano)
Finlândia	10	145000
Alemanha	09	55000
França	13	30000
Áustria	05	28000
Estônia	02	18000
Holanda	02	15000
Turquia	01	11000
Suíça	04	8000
Croácia	02	5000
Dinamarca	01	4000
Suécia	02	ND
Rússia	01	ND
Letônia	01	ND
Polônia	01	ND
Hungria	01	ND
Eslovênia	01	ND
Romênia	01	ND
Total	57	319000

Tabela 2 - Capacidade de produção de madeira tratada termicamente na Europa.

Nota: ND – não disponível.

Fonte: ABIBOIS, 2012.

De maneira geral, todos os processos industriais da atualidade tem a finalidade de melhorar algumas características da madeira, como sua higroscopicidade, resistência à biodegradação e homogeneização na sua coloração. Além disso, apresentam aspectos em comum como o processamento de madeira de diversas espécies de coníferas e folhosas, a utilização de temperaturas próximas ou superiores a 200°C e a utilização de atmosfera oxidante ou redutora (nitrogênio, vapor, óleo). Entretanto, eles apresentam suas particularidades, como, as condições do processo são variáveis dependendo da espécie utilizada, da qualidade final desejada e a utilização de equipamentos e programas específicos. No geral, poucos detalhes de construção e funcionamento dos equipamentos e dos respectivos programas são revelados pelos respectivos donos das patentes.

A seguir são apresentados brevemente os principais processos de modificação térmica utilizados atualmente na Europa com suas características mais importantes.

## 4.1 – ThermoWood<sup>®</sup>

No início dos anos 90 a indústria florestal finlandesa interessada no tratamento térmico da madeira começou a financiar pesquisas sobre os métodos de tratamento e as propriedades dos produtos tratados. Vários centros de pesquisas se envolveram, dentre eles o VTT - *Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus* (Centro de Pesquisas Técnicas da Finlândia) que patenteou o processo ThermoWood<sup>®</sup> e cedeu a licença de exploração. Já em 2000 os produtores finlandeses de madeira tratada e os fabricantes de unidades de tratamento formaram a *Finnish ThermoWood Association* a fim de promover a produção e a utilização da madeira tratada e de representar os seus interesses (CRIQ, 2003).

O processo de modificação térmica ThermoWood<sup>®</sup> é um dos processos mais conhecidos mundialmente por causa da organização, normalização, desenvolvimento de pesquisa e divulgação por parte do grupo detentor da patente (BATISTA, 2012). Além da União Europeia (EU), esta marca é registrada também na Suíça, Japão, China, EUA e Canadá pela *ThermoWood Associação Internacional* (INTERNATIONAL THERMOWOOD ASSOCIATION, 2014).

Existem duas classes padrão de tratamento, a Thermo-S (*"stability"* ou estabilidade) e a Thermo-D (*"durability"* ou durabilidade). Em ambas as categorias são processadas espécies de coníferas e de folhosas, no entanto elas apresentam uma classificação diferenciada visto que suas propriedades diferem claramente. Os produtos desenvolvidos com a classe Thermo-S são aqueles em que a estabilidade dimensional é uma propriedade fundamental nas aplicações de uso final. Enquanto os produtos desenvolvidos com a classe Thermo-D são aqueles em que a durabilidade biológica é uma propriedade fundamental nas aplicações de uso final (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

O processo ThermoWood<sup>®</sup> (Figura 14) é dividido em três fases principais (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003):

- Secagem: Inicialmente a temperatura é elevada a 100°C utilizando vapor. Posteriormente, temperaturas em torno de 130°C são utilizadas para que o teor de umidade da madeira fique próximo de 0%;
- Tratamento térmico: Nessa etapa a temperatura é elevada entre 185 e 225°C por um período de 2 a 3 horas de acordo com o produto final desejado;
- Condicionamento: A reumidificação da madeira é feita utilizando um sistema com sprays de água a temperaturas entre 80 e 90°C, e a umidade final da madeira fica em torno de 4 e 7%.





Figura 14 – Curva típica do processo ThermoWood<sup>®</sup> (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

Os equipamentos para o processo ThermoWood<sup>®</sup> são produzidos pelas empresas Tekmaheat, Stellac e Valutec, todas finlandesas e membros do *Finnish ThermoWood Association*. A empresa Tekmaheat oferece três unidades de tratamento, sendo um equipamento para produção em pequena escala ou cargas entre 15 e 25 m<sup>3</sup>, chamado Célula compacta (Figura 15). Ele é construído em aço inoxidável, com alimentação elétrica ou a óleo, que atinge uma capacidade anual de 1600 a 3000 m<sup>3</sup>, dependendo do nível de tratamento, umidade inicial, espécie e dimensões da madeira a ser tratada (CRIQ, 2003).



Figura 15 – Célula compacta, equipamento para produção em pequena escala do processo ThermoWood<sup>®</sup> (CRIQ, 2003).

O segundo equipamento, chamado de Célula de sentido único (Figura 16), é um equipamento para a produção em média escala ou cargas entre 40 e 60 m<sup>3</sup>. Oferece uma capacidade de produção anual de 5000 a 10000 m<sup>3</sup> (CRIQ, 2003).



Figura 16 – Célula de sentido único, equipamento para produção em média escala do processo ThermoWood<sup>®</sup> (CRIQ, 2003).

Existe também a opção para produção em grande escala, Túnel de tratamento multicelular (Figura 17). Sua capacidade de produção anual varia de 30000 a 40000 m<sup>3</sup> e é uma opção tecnológica mais complexa. Com um comprimento de 70 m e largura de aproximadamente 4 m, o túnel é composto de seis células independentes, alinhadas e atravessadas por um transportador que move as cargas de madeira de uma célula para outra, a cada 12 horas. A etapa de secagem é realizada nas três primeiras células e o tratamento térmico, na quarta célula. Nas duas últimas células são realizadas as etapas de condicionamento e embalagem da madeira tratada (CRIQ, 2003).



Figura 17 – Túnel de tratamento multicelular, equipamento para produção em grande escala do processo ThermoWood<sup>®</sup> (CRIQ, 2003).

Dados fornecidos pelo grupo *International ThermoWood Association* (2014) informam que no ano de 2013 o grupo comercializou 127.791 m<sup>3</sup> de madeira modificada termicamente. Considerando o ano de 2001 (18799 m<sup>3</sup>), quando iniciou seus trabalhos, a empresa teve suas vendas aumentadas em aproximadamente sete vezes. As principais espécies modificadas termicamente e comercializadas em 2013 foram *Picea abies* (48%), *Pinus sylvestris* (45%) e *Populus tremula* (1%), outras espécies totalizaram 6%. No ano de 2013, a produção foi comercializada majoritariamente na União Europeia (76%), seguida pelo mercado interno finlandês (7%) e o restante da produção foi comercializado a outros países (17%).

# 4.2 – Perdure<sup>®</sup>

Após alguns anos de pesquisa, o grupo francês BCI-MBS desenvolveu o processo de tratamento chamado Perdure<sup>®</sup>. Por volta de 1995 o grupo patenteou um forno de tratamento alimentado por gás propano, que recuperava e queimava os gases emitidos pela madeira durante o tratamento. O primeiro forno experimental foi encomendado em 1996 e a primeira unidade industrial foi vendida em 1997. Já em 2000 a empresa canadense Pluri-Capital (PCI) inc. compra os direitos de propriedade intelectual do grupo francês e dá origem à PCI Industries inc. Desde então a PCI Industries inc. é o fornecedor exclusivo da tecnologia Perdure<sup>®</sup> em todo o mundo (CRIQ, 2003).

A tecnologia Perdure<sup>®</sup> consiste no tratamento da madeira a uma temperatura elevada por um único processo de pirólise realizado sob atmosfera inerte. A madeira é aquecida a temperaturas superiores a 200°C sem o uso de quaisquer produtos químicos (PERDURE, 2014). O tratamento é efetuado em quatro etapas (CRIQ, 2003; PERDURE, 2014):

- Pré-aquecimento: o primeiro passo é um aumento da temperatura até 100-120°C, o que garante a evaporação da água livre. O vetor térmico é ar aquecido por meio de gás natural ou propano. A duração desta etapa varia de 4 a 7 horas, dependendo da espessura das peças, da espécie e do teor de umidade inicial da madeira;
- Secagem: a secagem da madeira é realizada à mesma temperatura da etapa anterior. Turbinas proporcionam a circulação de uma parte do gás proveniente da câmara de tratamento através da câmara de combustão. O tempo de secagem varia entre 2 e 3 horas dependendo da espécie, do teor de umidade inicial e das dimensões das peças;

- Aquecimento: é nessa fase que ocorre o tratamento térmico propriamente dito. A temperatura da madeira seca é elevada à 200-230°C durante um período que varia de 1 a 5 horas. O vapor de água e os gases emitidos durante o tratamento são transportados por meio de chaminés de extração, sendo injetados na câmara de combustão. Tais gases contribuem para a redução no consumo de gás natural ou propano, diminuindo os custos com energia;
- Resfriamento: o resfriamento é realizado com a injeção de água no interior da câmara, a qual será transformada em vapor. Esta etapa dura de 15 a 45 minutos.

Os equipamentos desenvolvidos para o processo Perdure<sup>®</sup> são comercializados pela empresa PCI Industries inc.. São dois modelos especiais, o PC 5 com capacidade de produção de 8,75 m<sup>3</sup> e o PC 6 com capacidade de 10 m<sup>3</sup> por ciclo de tratamento. Na Figura 18 pode ser visualizado um modelo do equipamento utilizado no processo Perdure<sup>®</sup>.



Figura 18 – Modelo do equipamento empregado no processo Perdure<sup>®</sup> (PERDURE, 2014).

Atualmente, a pesquisa e o desenvolvimento do processo Perdure<sup>®</sup> vêm sendo desenvolvidos em parceria entre a empresa PCI Industries e a Universidade de Quebec (UQAC) em Chicoutimi (PERDURE, 2014).

# 4.3 – Retification<sup>®</sup>

Retification<sup>®</sup> foi o primeiro processo de modificação térmica da madeira a ser produzido em escala industrial no mundo (BATISTA, 2012). Por volta de 1976, em plena crise do petróleo, a *École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne* (França) iniciou as pesquisas sobre o tratamento térmico de madeira fragmentada, e em 1985 foram obtidas as primeira patentes do novo material. Os trabalhos prosseguiram agora com madeira sólida e em 1995 várias solicitações de patentes em relação ao material e ao processo foram realizadas. O primeiro protótipo do forno de tratamento em escala industrial (2 m<sup>3</sup>) foi projetado e construído em 1997 pela empresa *Fours & Brûleurs Rey*, a qual é a fabricante oficial dos fornos até hoje. A *New Option Wood* (NOW SA), proprietária de todas as licenças e patentes relacionadas a este tratamento, juntamente com a *École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne* e o fabricante de fornos *Fours & Brûleurs Rey* criaram a entidade Rétibois. Tal entidade foi comprada pela empresa Retitech, a qual é a detentora dos direitos de comercialização do produto, que é comercializado sob o nome de Retiwood – bois rétifié<sup>®</sup> (CRIQ, 2003; GUYONNET, 2009).

O método consiste no cozimento da madeira em atmosfera inerte, a qual é obtida pela injeção de nitrogênio ou outro gás. Esta pirólise é chamada de retificação (contração de reticulação e torrefação), devido ao fato de que a pirolise provoca o fenômeno da reticulação do material lignocelulosico, ou seja, o rearranjo de algumas cadeias moleculares sob a ação do calor. A gestão dos níveis de temperatura durante a fase vítrea da madeira é um elemento essencial no presente processo. A temperatura de transição vítrea da madeira corresponde ao intervalo de temperatura na qual os elementos que conferem rigidez à madeira perdem essa característica se tornando flexíveis e consequentemente liberando suas tensões internas (CRIQ, 2003).

O processo Retification<sup>®</sup> utiliza tanto coníferas, tais como *Pinus* sp. e *Picea abies*, quanto folhosas, *Fraxinus* sp., *Fagus* sp. e *Populus* sp. (RETIWOOD, 2014). A espessura máxima das peças para o tratamento deve ser de 70 a 80 mm para as coníferas e de 45 a 50 mm para as folhosas. O teor de umidade inicial ideal é de 10 a 12% para as folhosas e até 18% para as coníferas.

O processo Retification<sup>®</sup> é basicamente dividido em três fases (BATISTA, 2012; RETIWOOD, 2014):

- Secagem: utilizando-se temperaturas de 160 a 180°C, a madeira é seca até 12% de umidade. Nesta etapa não ocorre nenhuma modificação, apenas a remoção da água capilar e higroscópica. Em todas as literaturas consultadas não é informado se esta etapa ocorre em uma câmara de secagem ou no próprio equipamento em que é realizada a retificação.
- Retificação: nesta etapa ocorre a retificação propriamente dita. Ela ocorre por meio do aquecimento da madeira em um forno específico chamado reator de retificação. A temperatura máxima do processo varia entre 210 e 240°C de acordo com a espécie, em uma atmosfera de nitrogênio com menos de 2% de oxigênio.
- Resfriamento: na última fase ocorre o resfriamento da carga, utilizando-se um sistema de aspersão de água até a temperatura ambiente.

Ao contrário dos processos finlandês e holandês que oferecem unidades de processamento muito maiores, os reatores do processo Retification<sup>®</sup> são menores. O fabricante *Fours & Brûleurs Rey* comercializa fornos com diferentes capacidades (Figura 19). O R3, R4 e R5 têm capacidade de 4, 6 e 8 m<sup>3</sup> por carga e capacidade de produção anual de 1760, 2640 e 3520 m<sup>3</sup> respectivamente (CRIQ, 2003).



Figura 19 – Forno industrial de Retification<sup>®</sup> (RETIWOOD, 2014).

# 4.4 – Plato<sup>®</sup>

O processo Plato<sup>®</sup> foi desenvolvido nos anos 1980 por cientistas da petrolífera Shell, que elaboraram um método de produção de combustíveis a base de madeira. Os resultados dessa pesquisa indicaram que o tratamento da madeira à alta temperatura em um meio aquoso, aumenta sua resistência à degradação biológica e sua estabilidade dimensional. Em 1993, um centro de experimentação foi construído em Wageningen (Holanda) e posteriormente em 1994 a empresa Plato (*Proving Lasting Advanced Timber Option*) International BV, empresa independente da Shell, foi fundada para prosseguir o desenvolvimento dessa tecnologia e sua comercialização (CRIQ, 2003).

O tratamento térmico Plato<sup>®</sup> envolve basicamente 2 estágios sob condições relativamente moderadas (menor que 200°C). Na tecnologia inicial condições extremas eram utilizadas (250 – 400°C). Entretanto, o conhecimento da química da madeira e de tratamentos de madeira sob condições menos extremas proporcionaram a base para a ideia do emprego de um processo de 2 estágios para melhorar as propriedades de diferentes espécies de madeira. Desde 2001 o Plato<sup>®</sup> tem sido utilizado comercialmente para uma variedade de aplicações como madeira para jardim, construções na água e indústria da construção em geral (BOONSTRA, 2008).

A empresa Plato International BV é a detentora da patente do processo. Toda a madeira utilizada é proveniente de florestas manejadas, sendo que as principais espécies processadas são *Pseudotsuga menziesiii, Picea abies, Populus* sp., dentre outras (PLATOWOOD, 2014).

De acordo com Boonstra (2008) atualmente cinco etapas distintas do processo podem ser distinguidas incluindo as duas fases de tratamento térmico efetivo:

- Pré-secagem: essa etapa é realizada em uma estufa convencional industrial para que a madeira alcance uma umidade de 14 a 18%;
- Hidrotermólise: em um reator de aço inoxidavel a madeira é aquecida a 150 180°C em meio aquoso sob uma pressão de 6 a 8 bar (Figura 20);
- Secagem: a madeira é seca em uma estufa convencional de secagem industrial utilizando procedimentos comuns para o teor de umidade de 8 a 9%;
- Cura: em um forno de aço inoxidável a madeira é aquecida mais uma vez a 150 190°C, mas agora sob condições normais de umidade e pressão atmosférica. Ao final desta etapa, a madeira está com cerca de 1% de umidade;

Condicionamento: o teor de umidade da madeira é elevado a um nível o qual é necessário para a manufatura (4 – 6%). O condicionamento é feito na mesma estufa da etapa de secagem, incluindo o uso de vapor saturado para aumentar o teor de umidade da madeira tratada.



Figura 20 – Reator industrial para a etapa de hidrotermólise do processo Plato<sup>®</sup> (PLATOWOOD, 2014).

# $4.5 - OHT^{(B)}$

Em 1998, o *Federal Research Centre for Forestry* (Centro Federal de Pesquisas Florestais) em Hamburgo (Alemanha) juntamente com a empresa *Menz Holz GmbH* (Ehrenberg-Reulbach, Alemanha) realizaram um projeto de pesquisa visando o aumento da durabilidade e da estabilidade dimensional da madeira. Foi durante esse projeto que o processo OHT<sup>®</sup> foi desenvolvido (CRIQ, 2003).

De acordo com Hill (2006), as espécies comumente processadas nesse processo são *Pinus* sp. e *Picea abies*. Os óleos mais utilizados são derivados das sementes de girassol, linhaça e colza, porém este último é o mais utilizado atualmente. Os óleos vegetais possuem maior densidade e condutividade térmica do que o vapor de água, permitindo maior controle da temperatura durante o processamento (MENZ HOLZ, 2014). Além disso, a imersão da madeira em óleo garante a total ausência de oxigênio, o que não pode ser garantido por outros métodos. Os óleos empregados devem apresentar alta resistência à temperaturas elevadas, visto que a temperatura do tratamento pode chegar até 230°C (CRIQ, 2003).

O processo OHT<sup>®</sup> é realizado em três etapas, envolvendo aquecimento, modificação térmica propriamente dita e resfriamento, conforme Figura 21.



Figura 21 – Programa do processo OHT<sup>®</sup> (MENZ HOLZ, 2014).

A madeira é carregada no cilindro de tratamento e em seguida a porta é fechada e o óleo é bombeado para o interior do cilindro. Sendo que a madeira permanece completamente imersa em óleo. Uma vez que o processo é completado, o óleo retorna para o reservatório (Figura 22) (CRIQ, 2003). O método é ajustado de acordo com a temperatura no interior da madeira, a qual é controlada por meio de termopares. O aumento da temperatura deve ser gradual, mantendo a diferença entre a temperatura do óleo e da madeira menor possível, impedindo o desenvolvimento de rachaduras no produto final (CRIQ, 2003).



Figura 22 – Esquema do processo OHT<sup>®</sup> (MENZ HOLZ, 2014).

A cada ciclo de tratamento o óleo se torna mais viscoso em função dos produtos gerados a partir da decomposição da madeira, mudando sua composição. A duração total do ciclo de tratamento varia em função da dimensão das peças tratadas podendo variar em ciclos de 6 a 8 horas à ciclos de 18 a 24 horas (CRIQ, 2003).

A temperatura do tratamento depende da aplicação do produto final, sendo que existem 3 faixas para o processo OHT<sup>®</sup>. Para produtos que exigem alta durabilidade biológica são utilizadas temperaturas de 215 à 220°C, durante aproximadamente 4 horas. Os produtos que demandam além de uma boa durabilidade biológica, uma excelente estabilidade dimensional, são tratados em temperaturas de aproximadamente 200°C. Já os produtos em que a resistência mecânica é mais importante, o processo permite manter a temperatura de tratamento menor, em torno de 190°C. Ao final do tratamento é aplicada uma pressão permitindo a impregnação do óleo na madeira. O material resultante é hidrofóbico e resistente à degradação biológica, além disso, sua resistência mecânica é sensivelmente menos alterada em função da baixa temperatura de tratamento (CRIQ, 2003).

Na Figura 23 encontra-se um modelo do cilindro em que ocorre a modificação térmica utilizado no processo OHT<sup>®</sup>. Esses cilindros são produzidos pela empresa alemã Scholz Ltda., a qual é responsável pela construção dos equipamentos e automação do processo. Os principais produtos comercializados pela empresa Menz Holz são *decks*, pisos, janelas, móveis externos, cercas, persianas, saunas e elementos construtivos externos, como componentes de fachadas (MENZ HOLZ, 2014).



Figura 23 – Equipamento empregado no processo OHT<sup>®</sup> (MENZ HOLZ, 2014).

### 4.6 – Processo Oléothermie

O processo Oléothermie é um método de preservação de madeira simples, barato e sem danos ao meio ambiente. Foi desenvolvido por volta de 1998 pelo CIRAD (*Centre International de Recherche en Agronomie pour le Développement*). Atualmente o CIRAD juntamente com o CTBA (*Centre technique du bois et de l'ameublement*) estão trabalhando para ampliar o alcance e melhorar a eficácia desse método de preservação de madeira (CRIQ, 2003; BAILLERES, 2005). Esse processo é comercializado pela empresa Oleobois, fundada em 2004, e já podem ser encontradas três empresas francesas que comercializam produtos de madeira tratada pelo processo Oléothermie (OLÉOTHERMIE, 2014).

O método envolve a imersão das peças de madeira em dois banhos de óleo (BAILLERES, 2005):

- ✤ O primeiro banho é feito a uma temperatura entre 110 e 210°C que eleva a temperatura da madeira e reduz o teor de umidade da mesma;
- O segundo ocorre a uma temperatura entre 20 e 90°C, a qual permite a impregnação do óleo na madeira.

A transferência da madeira do primeiro banho para o segundo é efetuada rapidamente, a fim de promover uma melhor penetração do produto, e é durante a segunda fase que as peças são colocadas em contato com o óleo de preservação. Óleos naturais, de preferência secantes, como o óleo de linhaça ou óleo de canola, formulados ou não, modificado ou reciclado, podem cumprir essa função. A estação de tratamento do processo Oléothermie (Figura 24) é composta basicamente pelos seguintes elementos: um tanque de aquecimento; um elemento que mantém as peças imersas; uma bomba de circulação do banho; uma esteira transportadora específica que permite o transporte rápido de um banho para o outro; e um tanque de tratamento que contem o produto de tratamento (BAILLERES, 2005).

62



Figura 24 – Estação de tratamento do processo Oléothermie (OLÉOTHERMIE, 2014).

# 4.7 – Outros processos de modificação térmica

Na Tabela 3 são sintetizados os processos supracitados bem como outros processos menos conhecidos, mas que já são empregados comercialmente, principalmente no continente europeu.

Processo	Fabrica nte	Secagem artificial prévia	Energia utilizada <sup>1</sup>	Tipo de instalação	Temperatura de tratamento	Vetor térmico	Agente controlador da pirolise	Utilização de pressão	Duração do ciclo <sup>2</sup>	Capacida de produção
ThermoWood®	Tekmahe at/Valute c/Stellac	Preferíve l	Eletricidade/óleo/ gás natural/biomassa	Forno	185 à 225°C	Ar+vapo r	Vapor	Não	25 à 72h	6 à 240 m <sup>3(3)</sup>
<b>Perdure</b> ®	PCI Industrie s	Preferíve 1	Gás (natural/propano) + gases emitidos durante o processo	Forno	200 à 240°C	Ar	Reinjeção de gases emitidos durante o processo na câmara de combustão	Não	7 à 18h	9 à 23 m <sup>3(3)</sup>
Retification®	Rey	Sim	Eletricidade Gás (natural/propano)	Forno	220 à 280°C	Ar	Nitrogênio (injeção) Gás emitido durante o processo	Não	7 à 14h	4 à 20 m <sup>3(3)</sup>
Plato®	-	Sim	Vapor	Autoclave + secador + forno	190 à 200°C	Ar+vapo r	Vapor	Sim	84 à 108h	Alta
ОНТ	Scholz Ltda	Sim	Eletricidade/óleo térmico/vapor	Cilindro de impregnaç ão	210 a 220°C	Óleo vegetal	Óleo vegetal	Sim	20 a 40h	-
Thermoholz Austria	-	Sim	Óleo térmico	Forno	160 à 220°C	Ar	Gás emitido durante o processo/Vapor	Não	25 – 27h	Baixo à médio
Intemporis®	-	Sim	Gás	Forno	200°C	Ar	Vapor	Sim	20 - 25h	Baixo
Iwotech	-	Preferíve l	Vapor	Cilindro de impregnaç ão	210°C	Ar+vapo r	Vapor	Sim	3 – 6h	Baixo
Méritek	-	-	Eletricidade	Autoclave	-	-	-	Sim	-	Baixo
Oléothermie	-	Não	Eletricidade/óleo térmico/vapor	Banho de óleo	110 a 210°C	Óleo vegetal	Óleo vegetal	Não	1,5h	Baixo
Stabilprocess®	Sotralenz SAS	Sim	-	-	180 à 230°C	-	-	-	24h	15m <sup>3(3)</sup>
Besson	SPCM	Sim	Gás natural	Forno	200°C	-	Reinjeção de gases emitidos durante o processo na câmara de combustão	-	20 à 25h	8 à 10m <sup>3(3)</sup>

Tabela 3 - Síntese dos processos de modificação térmica empregados industrialmente no continente Europeu.

Processo	Fabrica nte	Secagem artificial prévia	Energia utilizada <sup>1</sup>	Tipo de instalação	Temperatura de tratamento	Vetor térmico	Agente controlador da pirolise	Utilização de pressão	Duração do ciclo <sup>2</sup>	Capacida de produção
WTT	WTT A/S	Sim	Eletricidade/óleo combustível	Autoclave	140 à 210°C	Vapor/ól eo vegetal	Vapor/óleo vegetal	Sim 14 à 23 bar	12 à 24h	6 à 30m <sup>3(3)</sup>
Moldrup/IWT	MSL	Sim	-	-	-	-	Vapor	Sim 12 bar	12 à 30h	8 à 30m <sup>3(3)</sup>
Baschild	-	Sim	Biomassa/gás	-	180 à 210°C	-	Vapor	-	24 à 72h	$20m^{3(3)}$
Maspell	Maspell/ WDE	Sim	Eletricidade	-	220°C	-	Gás e umidade emitidos durante o processo	-	-	25m <sup>3(3)</sup>

Nota: <sup>1</sup>Para o aquecimento; <sup>2</sup>Exceto acondicionamento; <sup>3</sup>Capacidade do forno.

Fonte: CRIQ, 2003; ABIBOIS, 2012.

#### 5 – SOLDAGEM DA MADEIRA

### 5.1 - Histórico

O termo soldagem da madeira ou *Wood Welding Technologies* (WWT) apareceu pela primeira vez em 1993 para designar um conjunto de tecnologias baseadas na junção da madeira por intermédio de um material termoplástico fundido por meio de uma tecnologia de soldagem (GERBER e GFELLER, 2000). Essa tecnologia foi desenvolvida pela *Haute Ecole Spécialisée Bernoise* (chamada de SWOOD até 2004) e apresentada como uma nova alternativa para os adesivos convencionais permitindo a realização de junções extremamente rápidas. Vários materiais termoplásticos e termofixos foram testados em madeira de coníferas e de folhosas. As soldagens foram feitas por ultrassom, por fricção linear e, finalmente, por fricção rotativa. Trata-se de junções superficiais pela aplicação de um filme termoplástico ou de junções pontuais pela introdução de uma cavilha termoplástica (OMRANI, 2009).

Aproximadamente três anos depois surgia a soldagem da madeira sem nenhum agente adesivo, a qual foi comprovada pelas patentes de Sutthof et al. (1996, 1997) (STAMM et al., 2005; PROPERZI et al., 2006). Estas patentes propõem um método que permite a junção de peças de madeira sob uma pressão simultânea à uma fricção ativada pelo movimento relativo das peças, e também a junção por meio de uma cavilha de madeira superdimensionada ou de forma cônica, que é inserida em orifícios pré-perfurados por pressão e movimento de rotação (OMRANI, 2009).

A partir de 2000, pesquisadores do Instituto Federal de Tecnologia (EPFL) em Lausanne, Suíça, analisaram e desenvolveram esse método (GLINIORZ et al, 2001). Eles definiram dois tipos de soldagem de madeira: a soldagem com cola quente e a soldagem por pirólise, sem adesivo. Os autores dão poucas informações sobre os ensaios e, essencialmente, citam a soldagem por ultrassom para cola quente e soldagem por fricção para pirólise como tecnologia empregada (OMRANI, 2009).

Outros institutos de pesquisa de madeira têm estudado ativamente esta tecnologia com diferentes tipos de máquinas de soldagem. Os primeiros estudos detalhados publicados sobre a soldagem da madeira sem adesivo por fricção linear e por fricção rotativa são respectivamente Gfeller et al. (2003) e Pizzi et al. (2004). No primeiro deles o processo de soldagem na ausência de compostos termoplásticos foi chamado de "fusão da

madeira induzida mecanicamente" (*mechanically-induced wood fusion*), pois o termo soldagem da madeira (*wood welding*) vinha sendo empregado para a soldagem com uso de termoplásticos (GFELLER et al., 2003). Apesar disso, atualmente o termo soldagem da madeira é empregado para a soldagem de madeira na ausência de qualquer composto termoplástico.

### 5.2 - Tecnologia de soldagem

De acordo com Buxton (2005) os métodos de soldagem podem ser cassificados em três categorias principais. Aquelas que utilizam uma fonte de calor externa, como por exemplo, a soldagem por placas ou barras aquecidas, por impulsão, com gás aquecido, por extrusão, dentre outras. As técnicas utilizando eletromagnetismo, que incluem a soldagem por resistência, por indução, por alta frequência, à laser, infravermelho e micro-ondas. E por último, as técnicas onde o calor é gerado por um movimento mecânico, que envolvem a soldagem por vibração ou por fricção linear, por fricção rotativa (*spin welding*), por fricção orbital e por ultrassom.

Como particularmente nos processo de soldagem de madeira as técnicas empregadas são aquelas em que o calor é gerado por movimentos mecânicos, a seguir serão discutidos os diferentes movimentos mecânicos envolvidos nessa técnica. Segundo Sandberg et al. (2013) os movimentos de fricção empregados na soldagem são divididos em 4 tipos (Figura 25). A soldagem linear é caracterizada por um movimento de oscilação linear. O movimento para e muda de direção quando alcança a amplitude máxima de oscilação. Nesse momento, a velocidade e sua força friccional correspondente (paralela à superfície) não são uniformes e sim sinusoidais (Figura 25a). Os movimentos friccionais na soldagem orbital e circular são similares. Na soldagem por fricção orbital o movimento é elíptico, o que leva a uma força e a uma velocidade sinusoidal (Figura 25b) e na soldagem por fricção circular, o movimento é circular e a velocidade e a força são uniformes (Figura 25c). Na soldagem por fricção rotacional a conecção entre as peças é feita por cavilhas. Nesse método, a cavilha cilíndrica ou cônica é pressionada em um orifício enquanto gira em torno de seu próprio eixo (Figura 25d).



Figura 25 – Movimentos, velocidades e forças nos diferentes tipos de fricção empregados na soldagem de madeira: (a) fricção linear, (b) fricção orbital, (c) fricção circular e (d) fricção rotacional (SANDBERG et al., 2013 adaptada)

Na madeira especificamente dois desses movimentos são os mais utilizados. A junção plana, que é obtida por uma fricção linear realizada com uma máquina de soldagem por fricção. E a junção de cavilhas de madeira em uma peça sólida, que é obtida por uma fricção rotacional (GANNE-CHEDÉVILLE, 2008; OMRANI, 2009). Em ambos os casos, as soldagens são obtidas em poucos segundos e sem o uso de adesivos, fazendo com que o processo seja de baixo custo e ambientalmente correto, pois são produzidos unicamente por um processo termomecânico. Além dessas vantagens, pode-se citar ainda a sua resistência mecânica, a qual é comparável àquelas obtidas com adesivos, e dessa resistência ser obtida imediatamente após a operação de soldagem, diferente das colagens convencionais em que são necessárias até 24 horas para ocorrer a cura total do adesivo.

A soldagem por fricção linear é uma das técnicas nas quais o calor é gerado pelo movimento mecânico (atrito) das peças. As duas peças a serem soldadas são colocadas em contato sobre uma certa pressão, sendo que uma delas permanece fixa enquanto a outra executa um movimento linear na superfície de soldagem. O calor gerado pela fricção das duas superfícies cria uma zona de fusão local. Depois a vibração é parada, as peças são alinhadas e a junção é resfriada sobre pressão para consolidar a soldagem (GANNE-CHEDÉVILLE, 2008; OMRANI, 2009). A soldagem por fricção linear pode ser realizada sobre todos os materiais termoplásticos, podendo também ser utilizada para os materiais compostos de madeira, mas eles precisam de pressões mais elevadas e a degradação das fibras que ocorre na interface pode causar problemas (BUXTON, 2005).

O método de soldagem por fricção linear se caracteriza pelos seguintes parâmetros: tempo de soldagem (ts); pressão de soldagem (ps) que é igual a razão entre a força aplicada (F) e a superfície da junta (S); tempo de aplicação da força após a soldagem (tm); pressão aplicada após a soldagem (pm); amplitude (a); e frequência (f) (Figura 26).



Figura 26 - Princípio da soldagem por fricção linear (GIESE, 1995).

Na soldagem por fricção, o deslocamento de material (ds) na interface de soldagem (Figura 28), independentemente da geometria das amostras, do material e dos parâmetros, segue um curso de tempo que se divide em quatro zonas características (Figura 27).



Figura 27 – Os ciclos de soldagem da madeira (GIESE, 1995 adaptada).

Na fase 1, chamada de fricção do material seco, as peças são unidas e uma força axial é aplicada. O atrito interfacial começa, mas inicialmente não há fluxo de material. Na fase 2 ou fusão instável o material da zona de soldagem começa a fundir e o mesmo começa a ser deslocado para as bordas da peça (Figura 28). Na fase 3, a qual é chamada de fusão quase estacionária, o material é empurrado para fora da soldagem a um ritmo constante. E finalmente, a fase 4 também conhecida como parada da vibração e resfriamento, é quando o atrito interfacial é parado mas a força continua a ser aplicada para consolidar a soldagem.



Figura 28 – Deslocamento do material fundido para as bordas da peça (STAMM, 2011)

A qualidade de uma junta soldada está diretamente relacionada aos parâmetros de soldagem. Se o processo é parado na fase 1 ou na fase 2 a resistência obtida geralmente é considerada insuficiente. No entanto, se a fase 3 é atingida a resistência obtida é superior, a qual não é dependente da amplitude, mas sim da pressão de soldagem. Na soldagem por vibração linear, existem duas possibilidades de direção da fricção em relação ao posicionamento das peças; a fricção no sentido do comprimento e a fricção no sentido da largura. A junção obtida pela soldagem por fricção no sentido da largura é muito mais cisalhada e a pressão exercida na interface varia periodicamente, consequentemente a velocidade de fricção é mais elevada. Em relação a resistência mecânica das juntas, essa será maior no caso da soldagem no sentido do comprimento (GIESE, 1995).

Na Figura 29 é apresentado o princípio de funcionamento de um equipamento de soldagem por vibração. Esses equipamentos transmitem um movimento oscilatório gerado por um sistema de frequência constante ou variável e de amplitude dada sobre uma ou ambas as peças a serem soldadas.



Figura 29 – Princípio de funcionamento de uma máquina de soldagem por fricção linear (GERBER e GFELLER, 2000 adaptada).

A seguir são apresentados alguns equipamentos de soldagem de madeira utilizados pelos principais centros de pesquisa. O equipamento alemão da marca KLN Ultrashall (Figura 30) permite soldagem de superfícies com até 200 cm<sup>2</sup>, e movimento vibracional linear.



Figura 30 – Equipamento de soldagem utilizado no *Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois* (KLN ULTRASCHALL, 2014).

Outro equipamento está disponível na *École Polytechnique Fédérale de Lausanne* e foi desenvolvido pela empresa alemã Fischer Kunststoff-Schweisstechnik (Figura 31). Ele

permite utilizar movimentos lineares e circulares e soldagens de superfícies superiores a 500 cm<sup>2</sup>.



Figura 31 – Máquina de soldagem por fricção (FISCHER KUNSTSOFF-SCHWEIßTECHNIK GMBH, 2014).

A soldagem por fricção rotativa como a soldagem por fricção linear é também uma das técnicas em que o calor é gerado pelo movimento mecânico entre a cavilha e a peça a ser soldada, a qual é chamada de suporte. Ela pode ser obtida inserindo a cavilha em um orifício de diâmetro inferior ao diâmetro da mesma ou ainda, a cavilha previamente cortada em forma cônica, não necessitando de perfuração previa do suporte. O suporte é fixado sobre a mesa de uma furadeira de coluna com a ajuda de uma morsa para evitar seu movimento, uma vez que a cavilha efetua um movimento rotativo. O calor gerado pelo atrito entre a cavilha e o suporte cria uma zona de fusão, a rotação é então interrompida, a peça e a cavilha são soldadas e a junção resfriada sobre pressão para consolidar a soldagem. A vantagem desse tipo de soldagem é que ela pode ser realizada mesmo com uma furadeira manual simples diferente da soldagem linear, a qual necessita de uma máquina específica de soldagem linear de plásticos de grandes dimensões e de custo elevado (OMRANI, 2009).

Como o processo de soldagem por fricção rotativa é realizado por meio de uma furadeira manual ou de coluna, a maioria desses equipamentos só permite ajuste de alguns parâmetros, como velocidade, profundidade da solda e ângulo de inserção das cavilhas no suporte a ser soldado. Sendo assim, a velocidade de descida da cavilha, a força aplicada, a pressão durante a soldagem, a pressão mantida após a soldagem e o tempo de soldagem são
parâmetros que não podem ser definidos automaticamente no equipamento. No entanto, pode-se estimar aproximadamente usando um acelerômetro para medir a velocidade de descida da cavilha ou um cronômetro para medir o tempo de soldagem e também o tempo de espera após a soldagem. As Figuras 32 e 33 apresentam alguns modelos de equipamentos empregados em laboratórios para soldagem de madeira por fricção rotativa.



Figura 32 – Equipamento Mecasonic – tipo MCR 1 utilizado para soldagem de cavilhas (CRITT BOIS, 2008)



Figura 33 – Equipamento utilizado para soldagem de cavilhas no *Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois* (CRITT BOIS, 2008)

O primeiro estudo sobre a soldagem por fricção linear da madeira sem adesivo foi realizada por Gfeller et al. (2003). Amostras de *Fagus sylvatica* e de *Picea abies* foram soldadas com diferentes combinações de parâmetros. As peças soldadas foram então testadas mecanicamente por meio de ensaios de cisalhamento e observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). Uma análise do material na interface soldada foi realizada por ressonância magnética nuclear (RMN) assim como uma análise termomecânica da junta soldada. A resistência máxima à tração chegou a valores superiores a 10 MPa, os quais satisfazem os requisitos da norma EN 205D1. Por outro lado, as junções não foram capazes de satisfazer as especificações para uso exterior, consequentemente, o seu uso deve ser restringido a aplicações internas.

Os autores observaram que a temperatura na interface aumenta com a soldagem da madeira alcançando aproximadamente 210°C (Figura 34). O aumento inicial da temperatura ocorre durante a fricção e o subsequente decréscimo da temperatura ocorre principalmente durante o tempo de manutenção da pressão quando a fricção é parada.



Figura 34 – Aumento da temperatura em função do tempo durante o processo de soldagem (GFELLER et al., 2003)

A análise de RMN do material presente na interface apontou como principais alterações químicas a demetoxilação da lignina, leve aumento da proporção de carboidratos amorfos, reação de autocondensação da lignina, produção de furfural e autopolimerização e/ou reação (cross-linking) com a lignina e a deacetilação das hemiceluloses. Com as alterações observadas em RMN aliadas as análises feitas nas imagens de MEV os autores concluíram que o mecanismo de soldagem da madeira é devido principalmente a fusão e escoamento dos polímeros amorfos da madeira. Eles observaram ainda que as células não são danificadas (Figura 35a), ocorre principalmente a fusão do tecido intercelular (lamela média). A linha de soldagem é então composta de uma rede de células entrelaçadas imersas em uma matriz de polímeros amorfos (material intercelular fundido – lignina e hemiceluloses) (Figura 35b).



Figura 35 – Imagens de microscópio eletrônico de varredura de uma célula da madeira individual e não danificada (a) e um emaranhado de células imersas em uma matriz de lignina fundida (b) (GFELLER et al., 2003).

Análises de densitometria de raio-X em madeiras de *Fagus sylvatica*, *Picea abies* e *Quercus robur* mostraram que as superfícies das madeiras soldadas por vibração foram acompanhadas por um aumento considerável da densidade da madeira na interface soldada. A principal causa considerada para esse aumento foi a perda da estrutura intercelular da madeira na interface e o decréscimo dos espaços vazios na sua estrutura celular. A densidade máxima medida para uma junção entre duas peças de *Picea abies* corresponde a 190% da densidade natural da madeira. Essa diferença entre a densidade interfacial e a da madeira foi menos pronunciada para *Fagus sylvatica* e *Quercus robur* (Figura 36).



Figura 36 – Perfis de densidade relativa para *Fagus sylvatica*, *Picea abies* e *Quercus robur* (LEBAN et al., 2004).

De acordo com Leban et al. (2004) a linha interfacial também pode indicar a qualidade da soldagem. Como pode ser observado nas Figuras 37a e 37b, as junções de duas peças de *Fagus sylvatica* (Figura 37a) apresentaram uma zona interfacial mais estreita que aquela observada para as juntas de *Picea abies* (Figura 37b). Ao mesmo tempo, a resistência média da soldagem da madeira de *Fagus sylvatica* foi superior a da madeira de *Picea abies*. Com isso os autores estabeleceram que quanto mais estreita e regular é essa zona melhor é o desempenho da junção. Além disso, as diferenças de densidade resultante, por exemplo, da alternância entre madeira de lenho inicial e de lenho tardio são fatores limitantes da tecnologia.



Figura 37 – Imagem de densitometria de raio-X da madeira soldada de *Fagus sylvatica* (a) e *Picea abies* (b) (LEBAN et al., 2004).

As diferentes orientações da madeira foram comparadas durante a soldagem por vibração linear da madeira de *Couratari oblongifilia*. As soldagens realizadas nas faces transversais da madeira não resistiram sequer ao corte dos corpos de prova para o teste mecânico. Enquanto a resistência da soldagem no sentido perpendicular à grã foi aproximadamente 24% superior a das juntas produzidas no sentido paralelo à grã. Imagens de MEV das juntas permitiu observar que o material intercelular fundido estava reunido e distribuído uniformemente na superfície da face tangencial da madeira soldada. No entanto, a estrutura e a composição do material fundido era bastante diferente dos outros dois casos, pois não foram encontradas células ou traqueoides da madeira inteiros emaranhados ao material intercelular fundido. Além disso, foram observadas também rachaduras nessa superfície, causadas pela pressão e pela força de fricção produzida durante a soldagem, dificultando a junção das peças (ZHANG et al., 2014).

Apesar de soldagens de madeira nas faces transversais, ou seja, de topo não apresentarem bons resultados, Omrani et al. (2009) conseguiu obter resistências significativas em soldagens de topo em madeiras de *Fagus sylvatica* e de *Quercus* sp. Os autores afirmaram que a orientação das peças de madeira influencia na resistência da soldagem, no entanto a densidade da madeira é um fator determinante. O estudo mostrou que madeiras com densidades superiores produzem juntas mais resistentes, assim, quanto maior a densidade da madeira menor será o efeito da orientação da grã da madeira.

Em relação a soldagem por rotação, o primeiro estudo mais aprofundado foi realizado por Pizzi et al. (2004). Nesse trabalho madeiras de *Fagus sylvatica* e *Picea abies* foram utilizadas como substrato e as cavilhas (lisas e com ranhuras) produzidas de madeira de *Fagus sylvatica*. Foi observado que os parâmetros espécie da madeira, diferenças de diâmetro entre a cavilha e o orifício e o tempo de pressão influenciaram na resistência da soldagem, enquanto, a orientação da grã da cavilha em relação a grã do substrato, a taxa de rotação e o uso de cavilhas lisas e com ranhuras não tiveram influencia significativa.

A resistência da soldagem obtida na madeira de *Fagus sylvatica* foi superior à da *Picea abies*. A explicação para esse comportamento é que se a madeira da cavilha ou do substrato for muito macia e propensa ao colapso da célula, como é o caso da madeira de *Picea abies*, a pressão exercida sobre as duas superfícies será inferior. Dessa forma, uma temperatura inferior será alcançada, ou a temperatura de amolecimento será atingida mais lentamente, ou ambas, e o resultado será uma soldagem menos resistente. Em relação ao diâmetro do orifício do substrato, aquele que apresentou as condições ideais foi o de menor diâmetro, ou seja, 8 mm para uma cavilha de 10 mm de diâmetro. Surpreendentemente, as

soldagens mais resistentes foram produzidas no menor tempo. Para explicar esse resultado são apresentadas duas razões: quanto maior o tempo de soldagem sob altas temperaturas, maior será a possibilidade de ocorrer a queima da madeira na interface e produzir uma junção de baixa resistência, e ainda, se o tempo de soldagem for prolongado a ligação formada entre as superfícies se romperá e formará uma nova ligação parcial. Com isso fica claro que para soldagem rotacional a ligação entre as superfícies soldadas é continuamente formada e rompida (PIZZI et al., 2004).

A microdensitometria de raio-X e a microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para determinar os limites da soldagem de cavilhas de madeira. Os valores de resistência obtidos, embora muitas vezes elevados, representam apenas a resistência de uma parte limitada da cavilha soldada no substrato, pois foi verificado pela microdensitometria de raio-X que a soldagem não foi homogênea em toda a extensão da cavilha. Apesar disso, as propriedades mecânicas da junta são comparáveis ou levemente superiores àquelas obtidas em colagens com adesivos PVAc. O uso de cavilhas secas inseridas no substrato pré-aquecidas (100°C) produziu resultados superiores aos obtidos por colagens com PVAc (PIZZI et al., 2004).

## **CAPITULO 1**

## INFLUENCIA DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS PROPRIEDADES DA MADEIRA DE *Eucalyptus benthamii* (Maiden e Cambage)

## 1 – INTRODUÇÃO

Apesar de possuir muitas características favoráveis, a madeira apresenta algumas propriedades que podem limitar o seu uso para determinadas aplicações. Dentre essas propriedades, pode-se citar a instabilidade dimensional devido a sua higroscopicidade natural, propriedades mecânicas não homogêneas, degradação biológica, descoloração e degradação por exposição aos raios UV (MORSING, 2000).

A modificação térmica da madeira é um meio de alterar o material para minimizar essas limitações melhorando uma ou mais das suas propriedades. Uma vez que muitas das propriedades da madeira são originadas por seus constituintes químicos, a modificação da madeira frequentemente pretende fazer alterações neste nível. O objetivo do tratamento térmico geralmente baseia-se em conseguir uma melhoria na resistência à deterioração e/ou na estabilidade dimensional da madeira por meio da redução da adsorção de água (HILL, 2006).

Segundo Hill (2006), a modificação da madeira pode envolver modificações ativas, o que resulta numa alteração da natureza química do material, ou modificações passivas, em que uma modificação das propriedades é alcançada, mas sem alteração da química do material. De acordo com o mesmo autor, ela pode ser classificada como modificação química, térmica, da superfície e por impregnação. De todos esses processos, a modificação térmica é o mais comercialmente avançado e vem sendo estudado a pelo menos 90 anos na Europa e nos EUA.

No Brasil, o tratamento térmico de madeiras tem sido pouco pesquisado (PINCELLI et al., 2002; BRITO et al., 2006; DEL MENEZZI et al., 2009; MODES, 2010; SANTOS et al., 2012), embora já existam alguns processos isolados sendo empregados comercialmente. Uma das explicações para que o tratamento térmico não seja empregado

79

em grande escala no Brasil é a grande oferta de madeira tropical. O país é o terceiro maior produtor de madeiras tropicais do mundo, ficando atrás apenas da Malásia e Indonésia (HUMMEL et al., 2010). No entanto com o aumento das preocupações ambientais, cada vez mais são necessárias alternativas para substituir o uso de madeiras nativas por madeiras de florestas plantadas. Nesse contexto, destacam-se os diferentes tratamentos de modificação da madeira para tornar o uso das madeiras oriundas de florestas plantadas mais eficientes e aumentar o seu campo de aplicação.

Os plantios de *Pinus* e *Eucalyptus* no Brasil atingiram em 2012 mais de 6 milhões de hectares, apresentando um crescimento de 2,2% em relação ao ano anterior. Dessa área total 76,6% são de plantios de *Eucalyptus* e 23,4% de *Pinus*. Isso mostra o crescimento das florestas plantadas no Brasil, principalmente do gênero *Eucalyptus* o qual teve um crescimento em relação ao ano anterior, enquanto a área de *Pinus* teve uma pequena queda (ABRAF, 2013). Esse cenário pode ser explicado pela grande capacidade de adaptação, rápido crescimento, produtividade e inúmeras aplicações do *Eucalyptus* em diferentes setores.

Dentre as diferentes espécies de *Eucalyptus*, o *E. benthamii* e o *E. dunnii* se destacam para plantios na região sul do país por apresentarem alta resistência à geada. Considerado de rápido crescimento, o *E. benthamii* apresenta incremento médio anual (IMA) superior a 45 m<sup>3</sup>/ha/ano, destacando-se também em função da forma e capacidade de rebrota (LIMA, 2007). Os resultados referentes à qualidade da madeira indicam o uso potencial da espécie como lenha, carvão e celulose por apresentar características que podem limitar a sua utilização para serraria. Tais limitações estão associadas com as propriedades higroscópicas da madeira dessa espécie, a qual é dimensionalmente instável, com índices elevados de contração volumétrica e de coeficiente de anisotropia (HIGA e PEREIRA, 2003). Por outro lado, a madeira de *E. benthamii* tem apresentado propriedades tecnológicas adequadas para a produção de produtos de madeira sólida, como bom desempenho de colagem e na aderência de produtos de acabamento para a produção de painel colado lateralmente (MARTINS, 2011).

Nesse contexto, acredita-se que a espécie *E. benthamii* apresenta potencialidade para utilização como madeira sólida, sendo que sua instabilidade dimensional poderá ser minimizada com o emprego do tratamento térmico. Pelo grande potencial que essa espécie apresenta em plantios no Sul do Brasil, essa pesquisa torna-se essencial, esperando obter resultados que possam torna-la como uma alternativa promissora para o setor industrial madeireiro.

O objetivo desse capítulo é avaliar o efeito do tratamento térmico nas propriedades físicas, químicas, mecânicas e colorimétricas da madeira de *E. benthamii* quando tratada termicamente por meio de três métodos diferentes.

## 2 – MATERIAL E MÉTODOS

## 2.1 - LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DO PLANTIO

O material utilizado no trabalho foi fornecido pela empresa Klabin SA, e é proveniente de área de plantio experimental no município de Otacílio Costa, Santa Catarina (Figura 1.1), situado a 884 m de altitude, com coordenadas geográficas 27°28'58"S e 50°07'19"O. Segundo Köppen o clima na região é mesotérmico úmido, com verões frescos, apresentando temperatura média de 15,9°C e uma precipitação total entre 1.300 a 1.400 mm. A área de coleta do material foi implantada no ano de 1995, com sementes de procedência geográfica de Dorrigo – Austrália, e o espaçamento do povoamento era de 2,5 m x 3,0 m. No momento do corte as árvores apresentavam 12 anos de idade.



Figura 1.1 – Localização da cidade de Otacílio Costa (ABREU, 2006).

#### 2.2 – DESDOBRO DAS TORAS

Foram abatidas 50 árvores de *E. benthamii*, dessas foram utilizadas toras da base para o processo de desdobro, as quais apresentavam em média três metros de comprimento. As toras apresentaram duas distribuições diamétricas, sendo as toras mais finas com DAP (diâmetro a altura do peito) de 20 a 25 cm e as toras mais grossas com DAP de 26 a 30 cm. Na Figura 1.2 é apresentado o diagrama de desdobro, de onde foram obtidas tábuas de faces tangenciais. As tábuas resultantes do processo de desdobro foram gradeadas e depositadas em um pátio aberto e coberto onde permaneceram até atingir um teor de umidade de aproximadamente 15%. Posteriormente, as mesmas foram estocadas em galpão fechado onde permaneceram por aproximadamente três anos.



Figura 1.2 – Desdobro tangencial com serra fita simples (A), serra circular múltipla (B), serra fita horizontal (C) e refiladeira dupla (D).

#### 2.3 – AMOSTRAGEM

A partir de tábuas de aproximadamente 3 metros de comprimento foram seccionadas peças de 500 mm de comprimento para facilitar o transporte das mesmas. Foram selecionadas aproximadamente 20 peças com espessuras variando entre 20 e 25 mm e larguras entre 70 e 140 mm que apresentavam menor incidência de defeitos como empenamentos, rachaduras e nós. As peças foram distribuídas igualitariamente em quatro lotes, correspondentes aos quatro tratamentos. Na Tabela 1.1 encontram-se os três tratamentos avaliados na madeira de *E. benthamii*.

Tratamento	Tratamento térmico	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Atmosfera
Testemunha	Madeira sem tratamento	-	-	-
T1	Plato <sup>®</sup> -	165	0,5	Vapor
		180	5,0	Ar/vapor
T2	Atmosfera inerte	180	5,0	Vácuo
		200	3,5	Vácuo
Т3	Oléothermie -	120	0,5	Óleo de soja
		60	0,3	Óleo de linhaça

Tabela 1.1 – Identificação dos tratamentos analisados.

Os métodos Plato<sup>®</sup> e Oléothermie correspondem àqueles comumente utilizados pelas empresas na geração de seus produtos. Decidiu-se não fazer alterações nas variáveis e metodologia do processo, para que os resultados da pesquisa correspondessem ao máximo à realidade dos produtos que são comercializados pelas empresas. O tratamento térmico em atmosfera inerte foi realizado conforme Chaouch et al. (2010).

## 2.4 – TRATAMENTOS TÉRMICOS

### 2.4.1 – Tratamento térmico pelo sistema Plato®

Para a realização desse tratamento peças de madeira de *E. benthamii* nas dimensões de 500 mm x 140 mm x 25 mm (comprimento x largura x espessura) com aproximadamente 10% de umidade foram enviadas para a empresa Plato International BV

(Arnhem, Países Baixos). As amostras foram então colocadas em uma grade comercial e submetidas às etapas descritas abaixo e apresentadas esquematicamente pela Figura 1.3.



Figura 1.3 – Etapas do tratamento térmico pelo sistema Plato<sup>®</sup>.

1) Hidrotermólise em um reator de aço inoxidável (Figura 1.4a), onde a madeira foi aquecida à 165°C em um meio aquoso a pressão superatmosférica (aproximadamente 8 bar). Vapor saturado foi utilizado como meio de aquecimento. O tempo efetivo de tratamento foi de 30 minutos e o tempo total de 5 horas, considerando aquecimento e resfriamento a uma velocidade de aproximadamente 0,8°C/minuto a 1°C/minuto;

 2) Secagem em uma estufa convencional para madeira (Figura 1.4b) a uma temperatura de 50°C a 60°C por aproximadamente 7 dias. O teor de umidade final das amostras foi de 8 a 9%.

3) Cura em um forno especial de aço inoxidável (Figura 1.4c), no qual a madeira foi aquecida mais uma vez à 180°C, mas agora sob condições secas e atmosféricas. A partir de 110°C, vapor superaquecido foi adicionado para eliminar o oxigênio. Essa etapa teve duranção de 5 horas, porém o tempo total foi de 14 horas, considerando o aquecimento e o resfriamento a uma taxa de 0,3°C/minuto a 1°C/minuto;

4) No condicionamento, o teor de umidade da madeira foi elevado a 4% - 6%. Essa etapa foi realizada na mesma estufa da etapa de secagem (Figura 1.4b), empregando temperaturas baixas e vapor saturado durante 2 a 3 dias.



Figura 1.4 – Reator industrial para hidrotermólise (a), estufa industrial para secagem e condicionamento da madeira durante o tratamento térmico (b), e forno industrial para o estágio de cura (c) (PLATO INTERNATIONAL BV, 2009).

#### 2.4.2 – Tratamento térmico em atmosfera inerte

O referido tratamento térmico foi realizado em um equipamento do *Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur le Matériau Bois* da *Université Henri Poincaré Nancy I*. Esse equipamento consiste de uma câmara fechada (Figuras 1.5a e 1.5b), onde no interior da mesma encontram-se três placas metálicas (Figura 1.5c). Esse sistema é controlado por uma balança de precisão durante todo o ciclo de tratamento, permitindo acompanhar a perda de massa em função do tempo e da temperatura. O equipamento permite o uso de atmosfera inerte produzida por vácuo ou por nitrogênio. Para o presente trabalho foi utilizado uma atmosfera inerte produzida por vácuo. O aquecimento das peças, feito por condução através dos pratos aquecidos, iniciou a uma temperatura de 25°C com uma taxa de aquecimento de 0,3°C/minuto durante as etapas de secagem e intermediaria, e 0,2°C/minuto na etapa final. A temperatura no interior das mesmas.



Figura 1.5 – Vista lateral da câmara de tratamento (a), vista frontal (b) e pratos metálicos no interior da câmara (c).

Como as amostras apresentavam um teor de umidade de aproximadamente 11%, uma etapa de secagem foi prevista antes do tratamento térmico. O ciclo completo é apresentado na Figura 1.5, no qual inclui uma etapa de secagem à aproximadamente 105°C, uma etapa intermediária a uma temperatura de 180°C e uma etapa final a 200°C. Foi definido um programa para obter uma perda de massa de aproximadamente 7% em relação à massa anidra das amostras (massa a partir das amostras secas). Para o referido tratamento foram utilizadas cinco amostras de dimensões de 500 x 100 x 20 mm. O peso das amostras foi registrado automaticamente durante todo o experimento e a perda de massa devido à degradação térmica foi calculada de acordo com a Equação 1.1 (MBURU et al., 2008).

$$PM(\%) = 100 \times (m_0 - m_1)/m_0 \tag{1.1}$$

Onde:

PM = perda de massa, %;

 $m_0 = massa$  seca inicial da amostra antes do tratamento térmico, g;

 $m_1 = massa da amostra após o tratamento térmico, g.$ 



Figura 1.6 – Ciclo de tratamento térmico utilizado no tratamento em atmosfera inerte.

#### 2.4.3 – Tratamento térmico Oléothermie

Para a realização desse tratamento, 15 amostras de *E. benthamii* nas dimensões de 550 x 19 x 14 mm (comprimento x largura x espessura) com aproximadamente 12% de umidade foram enviadas à empresa *Oléobois* (Vendargues - França). As amostras foram submetidas à um tratamento térmico que consiste em mergulhar peças de madeira em dois banhos de óleo (Figura 1.7). Na primeira, fase de aquecimento, as amostras foram imersas em óleo de soja a 120°C por 30 minutos. Logo em seguida, na fase de impregnação, as amostras foram mantidas imersas em óleo de linhaça a uma temperatura de 60°C durante 20 minutos.



Figura 1.7 – Transporte de uma grade de madeira de um recipiente para outro (a), peças de madeira imersas em óleo (b) (BAILLERES, 2005).

## 2.5 – CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

As amostras tratadas sob os diferentes processos foram colocadas em câmara de climatização ( $20\pm3^{\circ}C$  e 65 ± 1% UR) por um período de 3 semanas. Após esse período, corpos de prova (cps) foram confeccionados para a caracterização das mesmas e das testemunhas através da determinação das propriedades físicas (densidade básica, estabilidade dimensional, teor de umidade de equilíbrio, análise física da parede celular e molhabilidade), mecânicas (módulo de ruptura e módulo de elasticidade), colorimétricas (parâmetros colorimétricos L\*, a\*, b\*, C e h\*) e químicas (teor de extrativos, teor de lignina e polissacarídeos).

#### 2.5.1 – Análise visual das amostras tratadas

Inicialmente foi feita uma análise visual das peças tratadas com o objetivo de avaliar alguns aspectos como cor e defeitos oriundos do tratamento térmico. Nas amostras tratadas pelo sistema Oléothermie foi feito ainda um exame visual para estimar a porcentagem de alburno em cada corpo de prova tratado com o objetivo de avaliar a absorção do óleo de tratamento em relação a porcentagem de alburno. A absorção de óleo foi calculada em relação a massa inicial do corpo de prova antes do tratamento.

#### 2.5.2– Propriedades físicas

#### 2.5.2.1 - Determinação da densidade básica

A densidade básica da madeira foi determinada conforme NBR 7190 adaptada (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997). Foram preparados 12 cps nas dimensões de 20 x 20 x 50 mm, os quais foram saturados em água até massa constante para obtenção do volume saturado. Posteriormente foram colocados em estufa à temperatura de 103±2°C até massa constante, para determinação da massa seca. Com os valores de volume e massa obtidos foi determinada a densidade básica através da Equação 1.2 (ABNT, 1997).

$$\rho_{bas} = \frac{m_s}{v_{sat}} \tag{1.2}$$

Onde:

 $\rho_{bas} = \text{densidade básica, g/ cm}^3;$   $m_S = \text{massa seca da madeira, g};$   $V_{sat} = \text{volume da madeira saturada, cm}^3.$ 

#### 2.5.2.2 – Determinação da estabilidade dimensional

A estabilidade dimensional da madeira foi caracterizada pelas propriedades de contração e inchamento ambas na direção longitudinal, radial e tangencial. De acordo com

a norma NBR 7190 (ABNT, 1997) a retração tangencial, a retração radial, a retração longitudinal, o inchamento tangencial, o inchamento radial e o inchamento longitudinal foram determinados em função das dimensões do cps nos estados saturado e seco, conforme Equações 1.3 e 1.4 (ABNT, 1997). Os procedimentos de secagem e saturação, bem como as dimensões dos cps obedeceram ao descrito para a obtenção da densidade básica (item 2.5.2.1).

$$\varepsilon_{i,n} = \left(\frac{L_{n,sat} - L_{n,seca}}{L_{n,seca}}\right) \times 100 \tag{1.3}$$

$$\varepsilon_{r,n} = \left(\frac{L_{n,sat} - L_{n,seca}}{L_{n,sat}}\right) \times 100 \tag{1.4}$$

Onde:

$$\varepsilon_{\rm r} = {\rm contração}, \%;$$

 $\varepsilon_i$  = inchamento, %;

 $L_{n,sat} = dimensão saturada, mm;$ 

 $L_{n,seca} = dimensão seca, mm;$ 

n = 1 (direção longitudinal), 2 (direção radial) ou 3 (direção tangencial).

A estabilidade dimensional também foi determinada através da eficiência anti inchamento (ASE – *anti-swelling efficiency*), a qual é calculada utilizando a variação volumétrica. De acordo com a norma NBR 7190 (ABNT, 1997) a variação volumétrica foi determinada em função das dimensões do cps nos estados saturado e seco (Equação 1.5). Os valores de contração volumétrica da madeira não tratada e da madeira tratada nos diferentes tratamentos foram submetidos à Equação 1.6 (STAMM, 1964) para determinar a ASE.

$$\Delta V = \frac{V_{sat} - V_{seca}}{V_{seca}} \times 100 \tag{1.5}$$

Onde:

$$\begin{split} \Delta V &= \text{variação volumétrica, \%;} \\ V_{sat} &= L_{axial;sat} \times L_{radial;sat} \times L_{tangencial;sat}, \text{mm}^3; \\ V_{seca} &= L_{axial;seca} \times L_{radial;seca} \times L_{tangencial;seca}, \text{mm}^3. \end{split}$$

$$ASE = \left(\frac{\Delta V_s - \Delta V_t}{\Delta V_s}\right) \times 100\% \tag{1.6}$$

Onde:

ASE = eficiência anti inchamento, %;

 $\Delta V_s$  = variação volumétrica da madeira sem tratamento, %;

 $\Delta V_t$  = variação volumétrica da madeira tratada, %.

#### 2.5.2.3 – Determinação do teor de umidade de equilíbrio

Para a determinação do teor de umidade de equilíbrio, a madeira previamente tratada, bem como a madeira não tratada foi climatizada ( $20\pm3^{\circ}C$  e  $65\pm1\%$  UR) e suas massas submetidas à Equação 1.7.

$$TUE \ (\%) = \frac{M_{final} - M_s}{M_s} \times 100 \tag{1.7}$$

Onde:

TUE = teor de umidade de equilíbrio, %;  $M_{final}$  = massa após tratamento e climatização, g;  $M_s$  = massa da madeira seca, g.

## 2.5.2.4 – Análise física da parede celular

A análise física da parede celular foi feita através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), de onde foram obtidas imagens superficiais do eixo transversal, radial e tangencial da madeira de *E. benthamii* tratada e não tratada. As superfícies das amostras foram preparadas em micrótomo e metalizadas com ouro-paládio. O equipamento utilizado foi um MEV Hitachi TM3000 Tabletop Microscope e todas as imagens foram obtidas com uma aceleração de 15 kV.

#### 2.5.2.5 – Molhabilidade

A determinação da molhabilidade das amostras foi feita em um medidor de ângulo de contato Krüss modelo DSA30. Esse equipamento mede o ângulo de contato entre um líquido depositado sobre um sólido ou entre um líquido e um gás. Foram captadas imagens por uma câmara e analisadas pelo software DSA3 que faz uma média entre os ângulos da direita e da esquerda. Para tal medição foram usados 10 cps de cada tratamento, medindo 20 x 20 mm, onde foi depositada uma gota de água destilada de 10 µl. O ângulo de contato foi medido uma vez a cada 4 segundos durante 120 segundos.

#### 2.5.3 – Propriedades mecânicas

2.5.3.1 – Determinação do módulo de elasticidade e módulo de ruptura

Os valores de módulo de elasticidade ( $E_M$ ) e módulo de ruptura ( $f_M$ ) foram obtidos por meio do ensaio de flexão estática em máquina universal de ensaios da marca Instron. Foram ensaiados 10 cps de cada tratamento, nas dimensões de 20 x 20 x 340 mm seguindo os procedimentos descritos na norma ASTM D143 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2011). Após os ensaios de flexão estática foram analisadas os tipos de rupturas ocorridas no material conforme a Figura 1.8.



Figura 1.8 – Tipos de ruptura (ASTM, 2011 adaptada).

#### 2.5.4 – Propriedades colorimétricas

Para determinar os parâmetros colorimétricos (L\*, a\*, b\*, C e h\*) foram utilizados 10 cps, os mesmos que foram empregados para o teste de flexão estática. Em cada cp foram feitas 10 medições dos parâmetros colorimétricos distribuídas de forma homogênea na face radial e tangencial do cp. As medidas dos parâmetros colorimétricos foram realizadas em espectrofotômetro Datacolor Microflash 200d conectado a um microcomputador. Para os parâmetros L\*, a\* e b\* foi determinada também a diferença ( $\Delta$ L\*,  $\Delta$ a\* e  $\Delta$ b\*) existente entre as amostras não tratadas e as tratadas utilizando-se as Equações 1.8, 1.9 e 1.10. Estes valores foram empregados para determinar as mudanças na cor,  $\Delta$ E\* (Equação 1.11) e na saturação,  $\Delta$ C\* (Equação 1.12) conforme Charrier et al. (2002).

$$\Delta L^* = L_f^* - L_i^* \tag{1.8}$$

$$\Delta a^* = a_f^* - a_i^* \tag{1.9}$$

$$\Delta b^* = b_f^* - b_i^* \tag{1.10}$$

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}$$
(1.11)

$$\Delta C^* = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \tag{1.12}$$

Onde:

 $\Delta L^*$  = alteração na claridade das amostras em função do tratamento térmico;

 $\Delta a^*$  = alteração na cor das amostras no eixo vermelho-verde em função do tratamento térmico;

 $\Delta b^*$  = alteração na cor das amostras no eixo amarelo-azul em função do tratamento térmico;

 $\Delta E^*$  = alteração na cor das amostras em função do tratamento térmico;

 $\Delta C^*$  = alteração da saturação da cor das amostras em função do tratamento térmico;

 $L_{i}^{*}$ ,  $a_{i}^{*}$ ,  $b_{i}^{*}$  = parâmetros colorimétricos antes do tratamento térmico;

 $L_{f}^{*}$ ,  $a_{f}^{*}$ ,  $b_{f}^{*}$  = parâmetros colorimétricos após o tratamento térmico.

#### 2.5.5 – Propriedades químicas

As amostras de cada tratamento foram obtidas aleatoriamente e picadas manualmente, obtendo-se pequenas lascas que foram então misturadas e moídas em moinho laboratorial. Em seguida foi peneirado, e 3g do material retido na peneira de 60 mesh foi destinado às análises químicas.

#### 2.5.5.1 – Determinação do teor de extrativos totais

A determinação do teor de extrativos foi feita de acordo com a norma TAPPI T 204 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 1987). A extração foi feita primeiramente com etanol-tolueno (2:1) por 8 horas, seguido por extração com etanol por 6 horas em extrator soxlet. Posteriormente, o material foi seco em estufa e pesado para o cálculo da porcentagem de extrativos totais de acordo com a Equação 1.13.

$$TE = \frac{P_e}{P_s} \times 100 \tag{1.13}$$

Onde:

TE = teor de extrativos, %;  $P_e = peso do extrativo, g;$ 

 $P_s = peso seco da amostra, g.$ 

#### 2.5.5.2 – Determinação do teor de lignina

Para a determinação do teor de lignina ácido-insolúvel foi empregado o procedimento LAP-003 (TEMPLETON e EHRMAN, 1995). Aproximadamente 0,3 gramas de material foi umedecida com 3 ml de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a 72%. Posteriormente os tubos de ensaio contendo o material foram colocados em banho-maria a temperatura de  $30 \pm 1^{\circ}$ C durante 2 horas. Em seguida, o hidrolisado foi transferido para uma garrafa de vidro e diluído a uma concentração de ácido de 4%, acrescentando 84 ml de água. As garrafas foram vedadas e levadas para autoclave por 1 hora a  $121 \pm 3^{\circ}$ C. Com

as amostras resfriadas foi realizada a filtragem à vácuo através de um cadinho filtrante. O cadinho contendo o resíduo filtrado foi levado para estufa a  $105 \pm 3^{\circ}$ C até peso constante. Assim considerou-se lignina insolúvel o sólido retido, a qual foi determinada conforme Equação 1.14.

$$L_i = \frac{P_{lig}}{P_s} \times 100 \tag{1.14}$$

Onde:

 $L_i =$  Teor de lignina insolúvel, %;  $P_{lig} =$  Peso da lignina, g;

 $P_s = Peso$  seco da amostra, g.

O teor de lignina ácido-solúvel foi determinado conforme o procedimento LAP-004 (EHRMAN, 1996). O líquido remanescente da filtração da lignina insolúvel continha lignina solúvel. Portanto, para a determinação da lignina ácido-solúvel foi colocado em pequenos balões 1 ml do hidrolisado, e completado com água deionizada até 10 ml. Em seguida o hidrolisado foi analisado em um espectrofotômetro Femto 700 plus. A solução foi depositada em uma cubeta, e medida a absorvência do hidrolisado a 205 nm, utilizando uma solução de  $H_2SO_4$  a 4% como branco de referência. O teor de lignina ácido-solúvel foi calculado conforme Equação 1.15.

$$L_{s} = \frac{\frac{A}{110} \times fd \times \frac{87}{10000}}{P_{s}} \times 100$$
(1.15)

Onde:

 $L_s$  = Teor de lignina solúvel, %; A = absorvância a 205 nm;

fd = fator de diluição;

Ps = Peso seco da amostra, g.

O teor de lignina total  $(L_t)$  consistiu na soma das frações de lignina solúvel  $(L_s)$  e lignina insolúvel  $(L_i)$ .

#### 2.5.5.3 – Determinação do teor de polissacarídeos

Por meio de um HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*), a porcentagem dos açúcares que compõem a celulose e as hemiceluloses foi determinada. O equipamento utilizado era composto por uma bomba de injeção SD-200 (Dynamax), um analisador AI-3 (Dynamax), acoplado a um detector Varian 9040. Empregou-se a coluna de análise de carboidratos Aminex HPX-87P. Os açúcares determinados em porcentagem (%) foram a glicose, xilose, galactose, arabinose e manose, sendo o primeiro açúcar primário da celulose e os restantes açucares das hemiceluloses.

## 2.6 – ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados das propriedades físicas, mecânicas, colorimétricas e químicas foram analisados por meio de uma análise de variância para observar a diferença entre as médias dos tratamentos. Havendo rejeição da hipótese de nulidade foi aplicado o teste de Tukey a 5% de probabilidade para diferenciação das médias. As propriedades químicas foram correlacionadas com todas as outras propriedades analisadas. Para tal análise foi utilizada uma análise de regressão simples.

## **3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

## 3.1 – ANÁLISE VISUAL DAS AMOSTRAS

As Figuras 1.9 e 1.10 apresentam as peças de madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup>, em atmosfera inerte e pelo sistema Oléothermie. O escurecimento da madeira foi evidente nas peças tratadas pelo sistema Plato<sup>®</sup> e em atmosfera inerte. No entanto, não foram observadas alterações intensas na coloração da madeira tratada pelo sistema Oléothermie (Figura 1.9).



Figura 1.9 – Amostras da madeira de *E. benthamii* sem tratamento (Testemunha); da madeira de *E. benthamii* tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup>; da madeira de *E. benthamii* tratada em atmosfera inerte; da madeira de *E. benthamii* tratada pelo sistema Oléothermie.

Além disso, na madeira tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup> foram observadas muitas fissuras (Figura 1.10a), as quais ocorreram durante a fase de secagem, pois após a fase de hidrotermólise as amostras ainda estavam em bom estado. As condições de secagem do sistema Plato<sup>®</sup> são bastantes conservadoras (temperaturas baixas), porém essas condições podem ser extremas para a maioria das espécies do gênero *Eucalyptus*. Segundo informações da empresa Plato International BV, resultados semelhantes foram observados quando madeiras de *E. saligna* foram tratadas pelo mesmo processo. O tratamento realizado em atmosfera inerte não provocou defeitos aparentes nas peças tratadas, visualmente as mesmas se encontravam em boas condições (Figura 1.10b). Observações semelhantes foram feitas na madeira tratada pelo sistema Oléothermie, pois a análise visual das peças não apontou defeitos decorrentes desse processo (Figura 1.10c). No entanto, a madeira de *E. benthamii* se mostrou de difícil impregnação, uma vez que a absorção de óleo foi baixa em proporções altas de cerne.



Figura 1.10 – Amostras de *E. benthamii* tratadas pelo sistema Plato<sup>®</sup> (a), em atmosfera inerte (b) e pelo sistema Oléothermie (c).

A Figura 1.11 apresenta a porcentagem de absorção de óleo e de alburno em cada corpo de prova tratado por esse sistema. Com esses valores apresentados pode-se dizer que quanto maior a porcentagem de alburno, maior a absorção de óleo, já que a proporção de cerne e alburno influencia diretamente na impregnação do óleo na madeira tratada pelo sistema Oléothermie.



Figura 1.11 – Absorção do óleo de tratamento na madeira de *E. benthamii* em relação a porcentagem de alburno.

Outro aspecto observado foi em relação ao cheiro apresentado pelas peças tratadas pelo sistema Plato<sup>®</sup> e em atmosfera inerte. O cheiro característico de madeira tratada termicamente, que segundo Esteves e Pereira (2009) reduz progressivamente quando a madeira está em uso, pode ser devido ao furfural proveniente da degradação da madeira (MILITZ, 2002).

# 3.2 – EFEITO DOS TRATAMENTOS TÉRMICOS NAS PROPRIEDADES DA MADEIRA

#### 3.2.1 – Propriedades físicas

3.2.1.1 – Determinação da densidade básica

Na Figura 1.12 são apresentados os valores médios e os desvios padrão da densidade básica da madeira de *E. benthamii* sem tratamento e tratada nos diferentes processos. Estatisticamente, nenhuma diferença entre os valores de densidade foi observada (Tabela B.1, Apêndice B), indicando que os diferentes tratamentos térmicos empregados na madeira de *E. benthamii* não alteraram essa propriedade. Comportamento semelhante foi observado por Brito et al. (2006), o qual verificou que as termorretificações empregadas na madeira de *E. grandis* não exerceram influências significativas na densidade básica da madeira. Como a densidade básica da madeira é a razão entre a massa seca e o volume saturado, a perda de massa sofrida pela ação do calor durante o tratamento térmico foi proporcional a redução no volume da madeira, uma vez que o inchamento da madeira tratada termicamente é menor e consequentemente o volume desta também será menor. Assim, a densidade da madeira tratada se manteve semelhante à da testemunha.



Figura 1.12 – Média e desvio padrão da densidade básica da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

3.2.1.2 – Determinação da estabilidade dimensional

As Figuras 1.13 e 1.14 apresentam a média dos materiais tratados e da testemunha para as propriedades de estabilidade dimensional (taxa de contração e taxa de inchamento).



Figura 1.13 – Média e desvio padrão das taxas de inchamento tangencial e radial da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Nota: Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem estatisticamente ao nível de 1% de probabilidade dentro de cada eixo (tangencial e radial).



Figura 1.14 – Média e desvio padrão das taxas de contração tangencial e radial da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Nota: Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem estatisticamente ao nível de 1% de probabilidade dentro de cada eixo (tangencial e radial).

O tratamento em óleo não influenciou as propriedades de estabilidade dimensional da madeira de *E. benthamii*, uma vez que não foi encontrada diferença significativa entre a madeira tratada nesse sistema e a testemunha (Figuras 1.13 e 1.14). Esse comportamento foi observado tanto para inchamento tangencial e radial, quanto para contração tangencial e

radial. As amostras tratadas em atmosfera inerte apresentaram melhorias nas propriedades de retratibilidade, pois as taxas de contração e inchamento tangencial e radial foram estatisticamente inferiores às taxas obtidas pelas amostras não tratadas (Figuras 1.13 e 1.14). Porém, resultados melhores foram observados no material tratado pelo sistema Plato<sup>®</sup>, os quais foram inferiores aos obtidos pelo tratamento em atmosfera inerte para as taxas de inchamento e contração tangencial. Já para as taxas de inchamento e contração tangencial. Já para as taxas de inchamento e contração radial não foram observadas diferenças significativas entre os mesmos. Em termos práticos os tratamentos Plato<sup>®</sup> e em atmosfera inerte proporcionaram uma redução média de 55% e 34% na contração e de 58% e 36% no inchamento, respectivamente. Pode-se afirmar então que esses tratamentos tornaram a madeira mais estável em termos dimensionais. Comportamentos semelhantes foram observados por outros autores, como Korkut et al (2008) que obtiveram redução média 21,91% no inchamento da madeira de *Corylus coluna* tratada termicamente por 10 horas a 180°C, e Brito et al (2006) que encontraram 25% de redução na retratibilidade da madeira de *E. grandis* tratada a 200°C.

A redução nas propriedades de retratibilidade da madeira é devido ao decréscimo da higroscopicidade da mesma em função das mudanças químicas ocorridas devido a alta temperatura (ESTEVES e PEREIRA, 2009). Segundo Korkut et al (2008) a principal causa é a degradação térmica da hemicelulose, resultando na redução dos grupos OH disponíveis. Como consequência da redução do número de grupos hidroxila a adsorção de água na madeira é reduzida e consequentemente as taxas de inchamento e contração são mais baixas. Como esse comportamento não foi observado na madeira tratada em óleo acreditase que a baixa temperatura empregada nesse tratamento não foi suficiente pra proporcionar tais alterações, uma vez que de acordo com Finnish Thermowood Association (2003) as alterações começam a aparecer já a partir de 150°C, e aumentam na medida em que a temperatura é elevada.

Além das taxas de contração e inchamento, a eficiência anti inchamento também indica o comportamento da madeira quanto a sua estabilidade dimensional. Os valores observados na Figura 1.15 confirmam o aumento da estabilidade dimensional da madeira de *E. benthamii* após os tratamentos Plato<sup>®</sup> e atmosfera inerte. No entanto, o tratamento Plato<sup>®</sup> resultou em uma maior eficiência em relação ao tratamento atmosfera inerte, o que pode ser atribuído à presença de vapor saturado no sistema Plato<sup>®</sup>. Apesar de muitos autores afirmarem que o aumenta da eficiência anti inchamento está diretamente relacionado ao aumento de temperatura e tempo de tratamento (CAO et al, 2010; ESTEVES et al, 2007; SUN et al, 2013), isso não ficou claro no presente trabalho, uma vez

que a maior temperatura foi empregada no tratamento em atmosfera inerte. Contudo, essa afirmação é valida quando são comparados tratamentos que utilizam a mesma atmosfera de tratamento.

Cao et al (2010) e Esteves et al (2007) também observaram valores de eficiência anti contracão elevados quando trataram termicamente madeira de *Cunninghamia lanceolata* e de *E. globulus* na presença de vapor saturado. Madeira de *Cunninghamia lanceolata* apresentou eficiência anti inchamento de 61,39% em regiões de cerne e 61,43% em regiões de alburno quando tratadas por 5 horas a 230°C (CAO et al, 2010), e madeira de *E. globulus* alcançaram eficiências de 67 a 72% quando tratadas em temperaturas entre 190 e 210°C (ESTEVES et al, 2007). Por outro lado, *E. pellita* apresentou eficiência anti inchamento máxima de 40% quando tratado por 10 horas à temperatura de 240°C (SUN et al, 2013) contribuindo para a hipótese de que a presença de vapor saturado pode proporcionar um aumento da estabilidade dimensional da madeira.



Figura 1.15 – Eficiência anti inchamento média dos tratamentos térmicos empregados.

A eficiência anti inchamento confirma o que foi comentado anteriormente, o tratamento térmico em óleo não aumentou a estabilidade dimensional da madeira de *E. benthamii*. Esse tratamento apresentou uma eficiência negativa, indicando que a estabilidade dimensional da madeira de *E. benthamii* após o tratamento em óleo teve uma leve diminuição. Esse comportamento pode ser explicado pela baixa temperatura utilizada no tratamento, em torno de 120°C, e também pelo curto tempo de duração do mesmo, o

qual foi de aproximadamente 30 minutos. Tal afirmação está baseada em resultados obtidos por outros autores que alcançaram eficiências superiores a 30% em tratamentos semelhantes. Madeira de *Pinus radiata* apresentou eficiência entre 30 e 60% quando tratadas em óleo de linhaça aquecido, no entanto, foram empregadas temperaturas de 160, 180 e 210°C durante 1, 3 e 6 horas de tratamento (DUBEY et al., 2011; DUBEY et al., 2012). Com base nesses resultados pode-se inferir que a temperatura e o tempo de duração do tratamento utilizado foram insuficientes para obter mudanças na estrutura dos constituintes da madeira e na proporção necessária para a diminuição da sua higroscopicidade. Como o óleo apresenta características hidrofóbicas também deveria auxiliar na melhora da higroscopicidade da madeira. No entanto, sua molécula é grande suficiente para não conseguir penetrar na parede celular, assim, o óleo que é absorvido pela madeira tratada permanece no lúmen da célula fazendo com que a sua contribuição na estabilidade da madeira seja limitada. Além disso, as alterações químicas provocadas pelas temperaturas mais elevadas são mais influentes para a estabilidade dimensional do que somente a absorção do óleo (DUBEY et al., 2012).

#### 3.2.1.3 – Determinação do teor de umidade de equilíbrio

O teor de umidade de equilíbrio da testemunha e das amostras tratadas é apresentado na Figura 1.16. De acordo com a análise de variância todos os tratamentos apresentaram teores de umidade de equilíbrio inferiores à testemunha (Tabela B.3, Apêndice B).



Figura 1.16 – Média e desvio padrão do teor de umidade de equilíbrio da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Nota: Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem estatisticamente ao nível de 1% de probabilidade.

Os tratamentos Plato<sup>®</sup>, atmosfera inerte e Oléothermie proporcionaram uma diminuição média de 60, 47 e 24% respectivamente em comparação à testemunha. Como a estabilidade dimensional, a diminuição no teor de umidade de equilíbrio também é um indicativo de alteração na higroscopicidade da madeira, e como esperado o tratamento em óleo foi o que obteve a menor alteração. Os demais tratamentos apresentaram teores de umidade de equilíbrio semelhantes.

Esse comportamento é comumente encontrado por outros autores, sendo que muitos deles afirmam que existe uma relação direta entre o teor de umidade de equilíbrio e a temperatura utilizada no tratamento (ESTEVES et al., 2007; BATISTA e KLITZKE, 2010). *Pinus caribaea* var. *hondurensis* apresentou redução de 1,72, 12,40, 21,20 e 24,79% no teor de umidade de equilíbrio após ser tratado termicamente em temperaturas de 120, 140, 160 e 180°C respectivamente (BORGES e QUIRINO, 2004). Dois tratamentos térmicos, em auto clave e estufa a 130 e 160°C respectivamente e em estufa a 160°C, reduziram o teor de umidade de equilíbrio da madeira de *Pinus taeda* em 26,80 e 23,05% respectivamente. Os mesmos tratamentos aplicados na madeira de *E. grandis* resultaram em reduções mais acentuadas, sendo 30,38% para o tratamento combinado (auto clave + estufa) e 24,12% para o tratamento em estufa (MODES, 2010). O processo Plato<sup>®</sup> reduziu o teor de umidade de equilíbrio da madeira de *Fagus sylvatica* e *Pinus sylvestris* em 30 e 40% respectivamente (MILITZ e TJEERDSMA, 2001). As reduções obtidas no presente trabalho para os tratamentos Plato<sup>®</sup> e atmosfera inerte foram superiores aquelas encontras

na literatura, inclusive ao observado por Militz e Tjeerdsma (2001). Comportamentos diferentes dentro do mesmo sistema de tratamento podem ocorrer em diferentes espécies, principalmente entre coníferas e folhosas.

A razão para a diminuição do teor de umidade de equilíbrio da madeira é que a água é adsorvida em menores proporções pela parede celular após o tratamento térmico. Essa característica é resultado do decréscimo dos grupos hidroxilas proporcionado pelas mudanças químicas ocorridas (JÄMSÄ e VIITANIEMI, 2001), mas também devido à diminuição da acessibilidade pelo aumento da cristalinidade da celulose e aumento das ligações cruzadas na lignina, que por sua vez levam a um aumento da estabilidade dimensional (BOONSTRA e TJEERDSMA, 2006).

#### 3.2.1.4 – Análise física da parede celular

Imagens de microscópio eletrônico de varredura obtidas das faces radial, tangencial e transversal foram utilizadas para investigar a estrutura da madeira de *E. benthamii* tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup>, em atmosfera inerte, em óleo e sem tratamento. Na Figura 1.17 podem ser observadas células de parênquima radial em face radial. Essas células são curtas e apresentam paredes finas e não lignificadas (KOLLMANN e CÔTÉ JR., 1968). Observando a imagem da madeira sem tratamento (Figura 1.17a) pode-se observar nitidamente a parede celular bem definida e entre as células a faixa correspondente à lamela média. Nas imagens das madeiras tratadas termicamente são observadas alterações nas células de parênquima em comparação à da testemunha. A parede celular da madeira tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup> (Figura 1.17b) aparentemente é mais delgada, o que dificulta a diferenciação entre a parede da célula e a lamela média. Além dessa característica pode-se visualizar um enrugamento da parede interna da célula. A madeira tratada em atmosfera inerte permite a identificação da parede das células de parênquima e da lamela média, porém com menor nitidez que na testemunha (Figura 1.17c). Da mesma forma, as paredes das células apresentam-se mais finas que na testemunha. A Figura 1.17d, que mostra a face radial da madeira tratada em óleo, permite identificar uma parede muito fina entre as células, que provavelmente seja a lamela média. Pode-se visualizar também gotículas de óleo no interior da célula, o que impossibilita obter mais detalhes.



Figura 1.17 – Imagens de microscópio eletrônico de varredura da face radial da madeira de *E. benthamii* sem tratamento (a), tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup> (b), tratada em atmosfera inerte (c) e tratada pelo sistema Oléothermie (d) (x500).

Nota: (b) enrugamento na camada interna das células; (d) parede fina.

Imagens das fibras libriformes na face radial podem ser observadas na Figura 1.18. Na imagem da madeira sem tratamento pode ser observada a camada verrugosa (Figura 1.18a), a qual não é formada por simples protuberâncias, como nos traqueóides de coníferas, mas por variadas formas (HARADA, 1965). Essa camada não é observada na parede das células das amostras tratadas pelo sistema Plato<sup>®</sup> (Figura 1.18b) e em atmosfera inerte (Figura 1.18c), as quais apresentam camada interna aparentemente lisa. Huang et al. (2012) fez a mesma observação quando avaliaram imagens de microscópio eletrônico de varredura de amostras tratadas termicamente. Por outro lado, nas células das amostras tratadas com óleo não consegue-se visualizar a sua superfície interna, uma vez que elas estão recobertas pelo óleo utilizado no tratamento (Figura 1.18d).



Figura 1.18 – Imagens de microscópio eletrônico de varredura da face radial da madeira de *E. benthamii* sem tratamento (a), tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup> (b), tratada em atmosfera inerte (c), e tratada pelo sistema Oléothermie (d) (x1500).

Nota: (b) desfibrilação do tecido das células.

As amostras tratadas pelo sistema Plato<sup>®</sup> apresentaram ainda uma desfibrilação do tecido (Figura 1.18b), o que não foi observado nas outras amostras. A principal causa para a desfibrilação ocorrida nesse tratamento é a degradação das hemiceluloses, as quais juntamente com a lignina formam uma matriz que envolve as fibrilas (formadas por feixes de microfibrilas celulósicas) (FENGEL e WEGENER, 1984). Com a degradação das hemiceluloses essas fibrilas são desprendidas da matriz provocando assim a desfibrilação da parede celular. Outro aspecto observado foi em relação às pontoações. Na madeira sem tratamento elas têm formato arredondado tornando-se alongadas após os tratamentos Plato<sup>®</sup> e atmosfera inerte (Figuras 1.18a, 1.18b e 1.18c).

As imagens das faces tangenciais da testemunha e das madeiras tratadas são apresentadas na Figura 1.19. Essas imagens mostram características semelhantes às apresentadas na face radial (Figura 18), como ausência da camada verrugosa nas células das madeiras tratadas (Figura 1.19b, 1.19c e 1.19d) e desfibrilação do tecido das células da madeira tratada pelo processo Plato<sup>®</sup> (Figura 1.19b).



Figura 1.19 – Imagens de microscópio eletrônico de varredura da face tangencial da madeira de *E. benthamii* sem tratamento (a), tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup> (b), tratada em atmosfera inerte (c) e tratada pelo sistema Oléothermie (d) (x1000)

Nota: (b) desfibrilação do tecido das células.

As faces transversais das amostras analisadas podem ser visualizadas na Figura 1.20. Foram observadas diferenças entre as amostras tratadas em atmosfera inerte (Figura 1.20c) em relação às outras amostras (Figura 1.20a, 1.20b e 1.20d). O tratamento em atmosfera inerte parece ter degradado parte da parede celular, uma vez que as células apresentam paredes mais finas que as células das outras amostras. Na madeira tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup> (Figura 1.20b) fica evidente a presença de fissuras causadas pelo tratamento. São observadas muitas rachaduras na proximidade dos raios, bem como, deformação dos vasos. Observações muito semelhantes foram feitas em madeira de *Betula pendula* tratadas pelo sistema Plato<sup>®</sup>. No entanto, um ajuste no tratamento incluindo uma fase de resfriamento cuidadosa preveniu a ocorrência de rachaduras radiais e deformação dos vasos (BOONSTRA et al., 2006b). Na Figura 1.20d pode ser visualizada a presença de óleo nas cavidades dos vasos.



Figura 1.20 – Imagens de microscópio eletrônico de varredura da face transversal da madeira de *E. benthamii* sem tratamento (a), tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup> (b), tratada em atmosfera inerte (c) e tratada pelo sistema Oléothermie (d) (x500)

Nota: (a) e (c) vasos arredondados, (b) deformação dos vasos e (e) presença de óleo nas cavidades dos vasos.

#### 3.2.1.5 - Molhabilidade

A molhabilidade da madeira foi analisada por meio do ângulo de contato final, sendo que uma superfície com maior molhabilidade apresenta menor ângulo. Na Tabela 1.2 estão relacionados os valores de ângulo de contato final encontrados nas faces radial e tangencial da madeira de *E. benthamii* tratada e não tratada.
Trotomonto	Ângulo de contato final (grau)							
1 ratamento	Face radial	DP	Face tangencial	DP				
Testemunha	53,89aA	8,24	59,27aA	7,13				
Plato <sup>®</sup>	70,06bA	8,46	74,85bA	11,40				
Atmosfera inerte	67,88bA	11,99	94,86cB	9,51				
Oléothermie	87,13cA	9,53	88,82cA	9,14				

Tabela 1.2 – Média e desvio padrão do ângulo de contato final de cada tratamento.

Nota: Médias seguidas por uma mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey (p  $\geq$  0,05). Sendo que letras minúsculas corresponde a análise entre tratamento, e letras maiúsculas corresponde a análise entre as faces radial e tangencial dentro de cada tratamento; DP – desvio padrão.

Como os valores da madeira tratada foram estatisticamente superiores à testemunha, pode-se dizer que houve uma diminuição da molhabilidade após os tratamentos térmicos. A representação da evolução do ângulo de contato, em função do tempo, nas Figuras 1.21 e 1.22 confirmam os dados apresentados na Tabela 1.2, onde o ângulo de contato da testemunha é menor que o obtido nos diferentes tratamentos. Ao mesmo tempo, observa-se que o ângulo de contato tem uma queda bem acentuada até aproximadamente os primeiros 40 segundos tornando-se constante a partir desses. Isso acontece porque a gota d'água quando entra em contato com a superfície da madeira espalha e penetra sob a mesma. Ao longo do tempo o formato da gota muda e o ângulo de contato se torna mais ou menos estável (PIAO et al., 2010).



Figura 1.21 – Ângulo de contato na face radial da madeira de *E. benthamii* tratada e não tratada termicamente.



Figura 1.22 – Ângulo de contato na face tangencial da madeira de *E. benthamii* tratada e não tratada termicamente.

Na face radial o tratamento com óleo obteve ângulo de contato superior aos demais tratamentos, os quais foram iguais estatisticamente (Tabela 1.2). Enquanto na face tangencial os tratamentos atmosfera inerte e Oléothermie apresentaram valores semelhantes e superiores ao Plato<sup>®</sup> (Tabela 1.2). A baixa molhabilidade observada no tratamento Oléothermie é explicada pela presença de óleo vegetal no lúmen das células, o qual é hidrofóbico e age como repelente da água. Além disso, o óleo de linhaça tem características secantes e por isso forma um filme estável fazendo com que a barreira à absorção da água seja de longa duração (DUBEY et al., 2012).

Outro ponto que chama bastante atenção é o ângulo de contato na face tangencial ser diferente estatisticamente ao encontrado na face radial somente no tratamento atmosfera inerte, sendo inclusive superior ao tratamento Oléothermie. Para entender porque esses ângulos são diferentes foi observada a evolução do volume da gota após o contato com a superfície, bem como do diâmetro da base da mesma. Por meio dessas informações pode-se perceber que na face tangencial tanto o volume quanto o diâmetro foram constantes, indicando que a gota de água permaneceu quase intacta, não ocorrendo o espalhamento nem a penetração da mesma na superfície da madeira (Figura 1.23). Enquanto na face radial o volume da gota foi constante, porém, o diâmetro teve um leve aumento, indicando o espalhamento da mesma (Figura 1.24). Em função desse comportamento o ângulo de contato final foi menor na face radial.



Figura 1.23 – Volume e diâmetro da base da gota na face tangencial da madeira de *E. benthamii* tratada termicamente em atmosfera inerte.



Figura 1.24 – Volume e diâmetro da base da gota na face radial da madeira de *E. benthamii* tratada termicamente em atmosfera inerte.

No tratamento em atmosfera inerte as peças foram dispostas entre pratos metálicos, onde as faces tangenciais das mesmas tiveram contato direto com esses pratos. Sendo assim, o alto ângulo de contato na face tangencial está diretamente relacionado à esse fato, o qual diminuiu significativamente a molhabilidade da madeira nessa face.

A redução da molhabilidade da madeira tratada termicamente também foi relatada por Hakkou et al. (2005), Metsä-Kortelainen e Viitanen (2012) e Santos et al. (2012), os

quais apontam como principais razões pela diminuição da molhabilidade a migração de extrativos para a superfície da madeira e a degradação dos seus componentes. No entanto Hakkou et al. (2005) comentam que a explicação mais provável seja a plasticização da lignina, a qual leva à reorganização dos componentes poliméricos lignocelulósicos da madeira.

### 3.2.2 – Propriedades mecânicas

### 3.2.2.1 – Determinação do módulo de elasticidade e módulo de ruptura

As Figuras 1.25 e 1.26 apresentam as médias e os desvios padrão das propriedades mecânicas da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada nos diferentes tipos de tratamento térmico. De acordo com a análise de variância observou-se que os tratamentos Plato<sup>®</sup> e atmosfera inerte apresentaram valores de módulo de ruptura inferiores à testemunha, a qual não apresentou diferença significativa com o tratamento Oléothermie (Figura 1.25). Dubey (2010) também obteve resultados semelhantes para *Pinus radiata* tratado em banho de óleo quente. Amostras tratadas a 160°C por 1, 3 e 6 horas e 180°C por 1 e 3 horas não apresentaram diferença significativa com amostras não tratadas.



Figura 1.25 – Média e desvio padrão do modulo de ruptura da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Nota: Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem estatisticamente ao nível de 1% de probabilidade.

Os tratamentos Plato<sup>®</sup> e atmosfera inerte implicaram em um decréscimo na resistência da madeira de *E. benthamii*. Tal decréscimo foi de 67,41% e 56,26% respectivamente. O decréscimo no módulo de ruptura também foi encontrado por outros autores, como Boonstra et al. (2007), que encontraram redução na resistência à flexão de *Pinus sylvestris* (3%) e *Picea abies* (31%), ambos tratados pelo processo Plato<sup>®</sup>. O módulo de ruptura também teve uma redução de 43%, 21% e 24% para *Betula sp., Pinus sp.* e *Picea sp.* respectivamente quando foram submetidos ao tratamento TermoWood<sup>®</sup> (JOHANSSON, 2008), e de 50% a 65% para a madeira de *Grevillea robusta* tratada termicamente (MBURU el al., 2008). *E. pellita* também teve seu módulo de ruptura reduzido entre 0,2 e 59,7% quando tratado sob temperaturas de 220 e 240°C por 2, 4, 6, 8 e 10 horas, de 200°C somente em períodos mais longos (6, 8 e 10 horas) e de 180° por 10 horas. O tratamento a 160°C não alterou o módulo de ruptura da madeira de *E. pellita* mesmo após 10 horas de tratamento (SUN et al., 2013).

Em relação ao módulo de elasticidade não foi encontrada diferença significativa entre a testemunha e os tratamentos atmosfera inerte e Oléothermie (Figura 1.26).



Figura 1.26 – Média e desvio padrão do modulo de elasticidade da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Nota: Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem estatisticamente ao nível de 1% de probabilidade.

De acordo com análise de variância existe diferença estatística entre os valores de módulo de elasticidade da testemunha e do tratamento Plato<sup>®</sup> (Figura 1.26). O sistema Plato<sup>®</sup> provocou uma redução de 31,48% no módulo de elasticidade. Sun et al. (2013) também observaram redução no módulo de elasticidade da madeira de *E. pellita* entre 0,1 e

19,5% em tratamentos com 220 e 240°C por 2, 4, 6, 8 e 10 horas e com 200°C somente após 8 e 10 horas de tratamento. Segundo Boonstra et al. (2007) o principal fator do decréscimo nas propriedades mecânicas da madeira é a degradação das hemiceluloses.

A Tabela 1.3 apresenta o número de rupturas, de acordo com o tipo, ocorrida em cada tratamento. Na Figura 1.27 é possível visualizar como ocorreram as rupturas nos cps testados. Observando os tipos de ruptura obtidos no ensaio de flexão estática fica evidente que o tratamento atmosfera inerte provocou uma ruptura por tração, e que todos os tratamentos provocaram ruptura seguindo a grã. A ocorrência de ruptura frágil diminuiu com o tratamento Plato<sup>®</sup> e aumentou com os demais. Todos os tratamentos provocaram a diminuição da ruptura *splintering*, e finalmente, a ruptura por compressão não ocorreu com os cps tratados nos diferentes tratamentos.

Mada da muntura	Testemunha	<b>Plato<sup>®</sup></b>	Atmosfera	Oléothermie	
	(%)	(%)	inerte (%)	(%)	
(a) Tração	-	-	27,78	-	
(b) Ruptura seguindo a grã	-	33,34	16,67	10,00	
(c) Splintering	70,00	33,34	16,67	20,00	
(d) Ruptura frágil	20,00	16,67	22,23	60,00	
(e) Compressão	10,00	-	-	-	
(f) Cisalhamento horizontal	-	-	-	-	
Não identificada	-	16,67	-	10,00	
Defeito no cp	-	-	16,67	-	

Tabela 1.3 – Tipos e quantidade de rupturas ocorridas no ensaio de flexão estática.

Segundo Nicolas (2006) existe uma explicação para cada tipo de ruptura. A ruptura por tração simples (a) é observada particularmente em madeiras de alta densidade; a ruptura seguindo a grã (b) representa um modelo de falha quando as fibras estão inclinadas; ruptura *splitering* (c) usualmente ocorrem em madeira com baixo teor de umidade; a falha por ruptura frágil (d) frequentemente indica a presença de uma estrutura molecular defeituosa da madeira; e finalmente a falha por cisalhamento próxima a linha neutra (f), que geralmente ocorre em espécies de madeira que apresentam variações bruscas nas regiões de crescimento dos anéis da madeira. Dessa forma, nenhuma relação entre os tipos de ruptura e as características dos corpos de prova foi observada.



Figura 1.27 – Rupturas ocorridas no ensaio de flexão estática: Tração (a), Ruptura seguindo a grã (b), *Splintering* (c) e Ruptura frágil (d).

## 3.2.3 – Propriedades colorimétricas

A Tabela 1.4 apresenta as médias e os desvios padrão dos parâmetros colorimétricos da testemunha e das amostras tratadas termicamente.

Parâmetro	Testemunha		<b>Plato<sup>®</sup></b>		Atmo ine	osfera erte	Oléothermie	
	Т	R	Т	R	Т	R	Т	R
Ι *	67,14	70,12	35,44	38,48	40,00	41,69	57,11	60,55
L.	(3,31)	(3,03)	(2,48)	(1,02)	(3,91)	(3,51)	(4,59)	(4,04)
o*	10,02	10,77	8,81	9,98	9,99	11,31	14,72	15,41
a*	(1,67)	(2,10)	(0,91)	(0,73)	(1,93)	(1,44)	(1,80)	(2,12)
<b>b</b> *	20,22	21,21	13,59	15,77	15,61	18,45	31,42	33,06
0	(1,22)	(1, 12)	(1,67)	(1,15)	(3,25)	(3,05)	(3,23)	(1,80)
C	22,59	23,86	16,20	18,67	18,55	21,65	34,72	36,36
C	(1,79)	(1,34)	(1,89)	(1,31)	(3,70)	(3,29)	(3,49)	(2,40)
<b>b</b> *	63,81	63,21	57,00	57,66	57,22	58,46	64,89	64,97
h*	(2,56)	(4,71)	(0,83)	(1,13)	(2,44)	(1,83)	(2,07)	(2,49)

Tabela 1. 4 – Média e desvio padrão dos parâmetros colorimétricos da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Nota: Desvio padrão entre parênteses.

90 18 80 С 16 d с d 70 14 С с b 60 Parâmetro a\* Parâmetro L\* 12 b b b а 50 10 b а b а 40 а 8 30 6 20 4 2 10 0 0 Test. Τ1 Т2 Т3 Т2 Т3 Test. Τ1 35 40 d d d d 35 30 30 25 20 20 15 <sup>25</sup> bar<u>â</u>metro p\* 15 10 с С С С b b а b а b а а 10 5 5 0 0 Test. Τ1 Т2 Т3 Τ1 Т2 Т3 Test. 66 d С b 64 b 62 60 58 56 62 а а а а 54 52 Test. Τ1 Т2 Т3 ■ Tangencial □ Radial

Como pode ser observado pela análise estatística, todos os parâmetros foram alterados após o emprego dos diferentes tratamentos (Figura 1.28).



Nota: Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem estatisticamente ao nível de 1% de probabilidade. A análise foi feita entre os tratamentos dentro de cada face (radial e tangencial); Testemunha – madeira de *E. benthamii* sem tratamento; T1 – madeira de *E. benthamii* tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup>; T2 - madeira de *E. benthamii* tratada pelo sistema Oléothermie.

A luminosidade representada pelo parâmetro L\* sofreu alteração em todos os tratamentos, e segundo a análise de variância (Figura 1.28) diminuiu estatisticamente em relação à testemunha. Esse parâmetro expressa a claridade do material, variando de 0 (preto absoluto) a 100 (branco total), confirmando o escurecimento da madeira de *E. benthamii* tratada termicamente. O maior escurecimento foi observado no tratamento Plato<sup>®</sup>, seguido pelo atmosfera inerte e Oléothermie, o qual apresentou o menor escurecimento. Esse comportamento ocorreu nas duas faces analisadas (tangencial e radial), no entanto observa-se um valor levemente superior na face radial tanto para a testemunha quanto para os diferentes tratamentos. A diminuição da claridade em função de tratamentos térmicos é comentada por vários autores (CHARRIER et al, 2002; ESTEVES et al, 2008; DEL MENEZZI et al, 2009; DUBEY et al, 2011; ARRUDA, 2012). Segundo Chow e Mukai (1972) ela é causado pela oxidação da  $\alpha$ -celulose, a qual passa da cor branca para quase totalmente preta. Por outro lado, Sundqvist e Morén (2002) justificam essa alteração na cor da madeira pela formação de produtos de degradação dos polímeros da madeira (hemicelulose e lignina) e de compostos extrativos.

Como o maior escurecimento foi observado nas amostras tratadas pelo sistema Plato<sup>®</sup> acredita-se que a atmosfera teve a maior influência sobre essa propriedade, uma vez que a maior temperatura foi empregada no tratamento com vácuo (200°C) e o maior período de exposição à alta temperatura (5 horas) foi o mesmo em ambos os tratamentos.

Com base nos parâmetros a\* e b\* pode-se observar a alteração na tonalidade das amostras. A Figura 1.28 apresenta o comportamento do parâmetro a\* após os tratamentos térmicos, o qual representa as alterações no eixo verde-vermelho. O tratamento com vácuo não apresentou alteração em relação à testemunha, mantendo a mesma tonalidade. Já no tratamento Plato<sup>®</sup> foi observada uma diminuição desse parâmetro, indicando que o material se tornou menos avermelhado, enquanto o tratamento em óleo apresentou um aumento, e consequentemente tornando-se mais amarronzado (Figura 1.28). Cademartori et al (2013) também observaram que os valores de a\* diminuíram após submeter amostras de *E. grandis* à temperaturas de 180, 200, 220 e 240°C em atmosfera inerte por 4 e 8 horas. Em relação a alteração no eixo azul-amarelo, o parâmetro b\* diminuiu após os tratamentos Plato<sup>®</sup> e atmosfera inerte, mostrando que as amostras se tornaram menos amareladas, enquanto que o tratamento Oléothermie tornou o material mais amarelado (Figura 1.28). O comportamento obtido pelas amostras tratadas com óleo em relação aos parâmetros a\* e b\* foram semelhantes àquele obtido pela madeira de *Pinus radiata* tratada em óleo de linhaça por Dubey et al. (2011).

O parâmetro C, o qual indica a saturação da cor, diminuiu significativamente com os tratamentos Plato<sup>®</sup> e atmosfera inerte (Figura 1.28). Pode-se dizer que a cor das amostras se tornou menos saturada, ou seja, com menor vivacidade. E essa alteração na cor foi mais intensa nas amostras tratadas pelo sistema Plato<sup>®</sup>. *E. grandis* tratado em atmosfera inerte também apresentou diminuição desse parâmetro com o aumento da temperatura e do tempo de exposição (CADEMARTORI et al., 2013). Assim como na luminosidade, a diminuição do parâmetro C parece não ser influenciada pela temperatura e pelo tempo de exposição. O mais provável é que a atmosfera tenha influenciado e contribuído para a diminuição da saturação da cor das amostras tratadas. Por outro lado, o tratamento Oléothermie provocou o aumento da saturação da cor, indicando uma maior intensidade e pureza da cor da madeira em relação à testemunha. Essa clara diferença no parâmetro C entre o tratamento Oléothermie e os demais é explicado pela presença do óleo de linhaça na superfície da madeira.

O ângulo de tinta (h\*), que varia entre as coordenadas a\* e b\* teve uma redução significativa com os tratamentos Plato<sup>®</sup> e atmosfera inerte, no entanto o tratamento em óleo aumentou significativamente esse parâmetro (Figura 1.28). Cademartori et al. (2013) observaram diminuição no valor do ângulo de tinta da madeira de *E. grandis* tratada em temperaturas superiores a 180°C. Por outro lado, Pincelli et al. (2012) relataram tendência inversa, sendo que o ângulo de tinta aumentou de 55,8 para 58,7, também para *E. grandis* a 180°C.

A alteração total da cor ( $\Delta E^*$ ) e da saturação da cor ( $\Delta C^*$ ) das amostras tratadas termicamente em comparação à testemunha é determinada pelas alterações dos parâmetros L\*, a\* e b\* e podem ser visualizadas na Figura 1.29.



Figura 1.29 – Média do  $\Delta E^*$  e do  $\Delta C^*$  nos diferentes tratamentos térmicos.

Pode-se observar pela Figura 1.29 que a alteração da cor foi maior nas amostras tratadas pelo tratamento Plato<sup>®</sup>. Como a intensidade da mudança está relacionada com a temperatura, tempo e atmosfera de tratamento (HILL, 2006), pode-se dizer que a atmosfera de tratamento teve a maior influencia, uma vez que o tratamento à vácuo alcançou a maior temperatura (200°C) e, no entanto a alteração da cor foi inferior a encontrada no tratamento com vapor. Em relação a alteração total na saturação da cor, foi observada uma maior alteração no tratamento com óleo (Figura 1.29). Dessa forma, pode-se deduzir que o tratamento Oléothermie aumentou a intensidade ou a vivacidade da cor das amostras tratadas nesse tratamento. Genericamente, a alteração da cor ( $\Delta E^*$ ) parece aumentar com a severidade do tratamento, enquanto a saturação ( $\Delta C^*$ ) decresce proporcionalmente à medida que a temperatura diminui. Conclusões semelhantes foram feitas por Mitani e Barboutis (2014) estudando a alteração da cor da madeira de *Fagus sylvatica* tratadas sob pressão atmosférica na presença de ar à temperatura de 180°C entre 2 e 10 horas.

As Figuras 1.30 e 1.31 apresentam a reflectância das amostras avaliadas. Observase que há uma redução acentuada da reflectância no tratamento Plato<sup>®</sup> e atmosfera inerte tanto para a face radial quanto para a face tangencial. Entretanto, no tratamento Oléothermie houve uma redução bem menor.



Figura 1.30 – Reflectância na face radial da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.



Figura 1.31 – Reflectância na face tangencial da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Comparando as curvas da testemunha e da madeira tratada em óleo observa-se que a reflectância da madeira tratada se distância da testemunha na região entre o violeta e verde (aproximadamente de 380 a 500 nm), apresentando assim uma maior diminuição da reflectância nessa faixa. Ao mesmo tempo, ocorre uma aproximação na região do amarelo ao laranja (aproximadamente de 540 a 690 nm), aumentado a reflectância nessa faixa. Enquanto as amostras tratadas em atmosfera inerte e pelo sistema Plato<sup>®</sup> tiveram uma redução bem mais pronunciada em relação a testemunha, ficando quase próxima da reflectância da cor preta. Esses dois últimos tratamentos tiveram reflectância bem próximas se distanciando apenas a partir do comprimento de onda 570 nm do espectro, onde a madeira tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup> se mostra mais escura, com a proximação da reflectância do preto.

#### 3.2.4 – Propriedades químicas

A média e o desvio padrão dos principais componentes químicos da madeira tratada e não tratada podem ser visualizados na Tabela 1.5. Foram determinados os teores de extrativos, de lignina solúvel e insolúvel, os principais açúcares que compõem a hemicelulose (xilose, galactose, arabinose e manose) e o teor de glicose (celulose). De forma geral, foi observada uma tendência de aumento no teor de extrativos e uma diminuição no teor de hemicelulose. No entanto, a porcentagem de lignina e de celulose quase não sofreram alterações.

Componente	Tester	nunha	Plato	® (T1)	Atmo inerte	sfera e (T2)	Oléothermie (T3)		
_	%	DP	%	DP	%	DP	%	DP	
Teor de extrativos	3,00	0,15	6,71	0,04	6,78	0,57	5,64	0,19	
Lignina insolúvel	27,91	0,44	27,20	0,02	26,87	0,76	29,09	0,15	
Lignina solúvel	0,48	0,01	0,49	0,04	0,51	0,01	0,52	0,03	
Lignina total	28,40	0,44	27,70	0,06	27,38	0,77	29,60	0,16	
Glicose	52,55	2,03	54,13	0,95	50,87	1,94	48,80	4,04	
Xilose	11,69	1,80	4,15	0,21	7,14	1,47	6,33	1,02	
Galactose	2,16	0,79	0,64	0,01	1,56	0,45	1,88	0,45	
Arabinose	0,38	0,23	0,12	0,01	0,18	0,06	0,21	0,05	
Manose	1,11	0,19	1,00	0,11	1,12	0,07	1,11	0,02	
Hemicelulose <sup>1</sup>	15,35	2,83	5,92	0,32	9,99	1,91	9,53	1,53	

Tabela 1.5 – Média e desvio padrão dos componentes químicos da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Nota: <sup>1</sup> Xilose + Galactose + Arabinose + Manose; DP – desvio padrão.

O aumento observado no teor de extrativos após os tratamentos térmicos empregados na madeira de *E. benthamii* foi confirmado por meio da análise estatística. A Figura 1.32 mostra que os tratamentos Plato<sup>®</sup> e atmosfera inerte resultaram no maior aumento desses componentes, seguidos pelo tratamento Oléothermie. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura, onde o teor de extrativos aumentou com tratamentos térmicos em temperaturas a partir de 120 e 160°C se tornando significativo em temperaturas acima de 180 e 200°C para madeira de *Fagus sylvatica* e *E. saligna* respectivamente (HAKKOU et al., 2006). Esse aumento no teor de extrativos da madeira após o tratamento térmico é causado pela degradação dos componentes estruturais da parede celular, sobre tudo das hemiceluloses (HAKKOU et al., 2006), o que faz com que possam surgir novos compostos extraíveis (ESTEVES e PEREIRA, 2009).

No presente trabalho o aumento no teor de extrativos foi significativo já a partir de 120°C (Oléothermie), se tornando ainda maior com temperaturas de 180 e 200°C (Plato<sup>®</sup> e atmosfera inerte). Alguns relatos indicam um declínio no teor de extrativos a partir de temperaturas superiores as citadas anteriormente ou quando tais temperaturas permaneceram por períodos mais longos (HAKKOU et al., 2006; GONZÁLEZ-PEÑA et al., 2009). A partir de tais resultados pode-se dizer que o aumento no teor de extrativos está relacionado com o aumento da temperatura, porém, até certo ponto onde o valor tende a

diminuir. Além disso, pode-se observar pela literatura que tal comportamento tende a ocorrer em madeiras de folhosas, uma vez que diferentes observações foram feitas quanto às madeiras de coníferas. Como comentado anteriormente a espécie *Fagus sylvatica* apresentou aumento no teor de extrativos quando tratada por 7 horas a 230°C (BROSSE et al., 2010), por 1 hora em temperaturas de 230°C e por 0,3 horas a 245°C (GONZÁLEZ-PEÑA et al., 2009). Enquanto espécies de coníferas como *Pinus sylvestris* e *Picea abies* apresentaram um perfil similar, porém, a quantidade de substâncias extraíveis foi muito menor (GONZÁLEZ-PEÑA et al., 2009). E ainda, *E. saligna* tratado termicamente alcançou 2 vezes mais extrativos que o não tratado, enquanto a madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* submetidos ao mesmo tratamento teve uma redução já a partir de 120°C (BRITO et al., 2008).

A porcentagem de lignina na madeira de E. benthamii tratada termicamente teve dois comportamentos distintos dependendo do tratamento empregado. Os tratamentos Plato<sup>®</sup> e atmosfera inerte levaram a uma leve diminuição desse componente, porém, não significativa (Figura 1.32). Enquanto o tratamento em óleo resultou em um aumento significativo desse componente (Figura 1.32). Por ser considerado o constituinte da madeira mais estável termicamente, a lignina degrada somente a temperaturas acima de 280°C, sendo assim, dificilmente ocorre o decréscimo do seu conteúdo em madeiras tratadas termicamente. No entanto, o aumento no teor de lignina é apontado por vários autores (BOONSTRA e TJEERDSMA, 2006; YILDIZ et al., 2006; BRITO et al., 2008; MBURU et al., 2008; GONZÁLEZ-PEÑA et al., 2009; BROSSE et al., 2010; DUBEY et al., 2012; MOHAREB et al., 2012). Tal aumento aparente no teor de lignina é causado pelo fato de ocorrerem reações de policondensação da lignina com outros componentes da parede celular resultando em cross-linking (BOONSTRA e TJEERDSMA, 2006). Assim, o aumento no conteúdo da lignina da madeira tratada em óleo pode ser parcialmente devido a maior degradação da celulose ocorrida nesse tratamento (Figura 1.32). Além disso, alguns dos carboidratos degradados termicamente podem ser incorporados à lignina durante a determinação da lignina Klason, levando a uma estimativa falsa em relação ao conteúdo da mesma (DUBEY et al., 2012).



Figura 1.32 – Média e desvio padrão do teor de extrativos da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Nota: Médias seguidas pelas mesmas letras não diferem estatisticamente ao nível de 1% de probabilidade. Testemunha – madeira de *E. benthamii* sem tratamento; T1 – madeira de *E. benthamii* tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup>; T2 - madeira de *E. benthamii* tratada em atmosfera inerte; T3 - madeira de *E. benthamii* tratada pelo sistema Oléothermie.

O teor de celulose (glicose) não sofreu alteração com os tratamentos térmicos, uma vez que não foi observada diferença significativa entre a testemunha e as amostras tratadas (Figura 1.32). As temperaturas dos tratamentos térmicos empregados na madeira de *E. benthamii* não foram suficientemente altas para provocar a degradação da celulose, que por apresentar uma natureza cristalina é mais estável termicamente que a hemicelulose, iniciando sua degradação somente a partir de 230°C. Maior resistência da celulose em comparação a hemicelulose também foi observada por Boonstra e Tjeerdsma (2006) que não observaram degradação da celulose após a hidrotermólise da madeira de *Picea abies, Pinus sylvestris* e *Pinus radiata. E. saligna, Pinus caribaea* var. *hondurensis* e *Picea orientalis.* Também não apresentaram alteração do seu conteúdo de glicose após tratamento térmico que variaram de 120 a 200°C (YILDIZ et al., 2006; BRITO et al., 2008). González-Peña et al. (2009) só observaram degradação da celulose à regimes de tratamento mais elevados como temperaturas de 245°C durante 8 e 16 horas.

Considerando os resultados estatísticos obtidos pode-se observar que as condições dos diferentes tratamentos térmicos permitiram apenas a degradação das hemiceluloses, uma vez que os teores de lignina e de celulose não foram afetados pelo tratamento (Figura 1.32). As amostras tratadas pelo tratamento Plato<sup>®</sup> obtiveram o menor teor de hemicelulose, o que pode ser explicado pela etapa de hidrotermólise (vapor) realizada durante esse tratamento, onde a degradação é mais rápida (WANGAARD, 1950). Além disso, a hidrólise da hemicelulose é afetada pela pressão durante o tratamento, a qual é eleveda durante a etapa de hidrotermólise (BELKACEMI e ABATZOGLOU, 1991). Observações semelhantes foram feitas por Boonstra e Tjeerdsma (2006) que constataram que em condições secas a despolimerização das hemiceluloses é menos efetiva que em condições úmidas.

Em relação aos açúcares presentes nas hemiceluloses, pode-se inferir que o açúcar menos afetado foi a manose, pois não apresentou diferença significativa entre a testemunha e os diferentes tratamentos (Figura 1.32). Por outro lado, a xilose foi o açúcar que sofreu a maior degradação quando considerado os três tratamentos. Pois, quando observa-se cada tratamento individualmente, a maior degradação ocorreu no tratamento Plato<sup>®</sup>, tanto para a xilose quanto para a galactose e para a arabinose, confirmando a maior degradação das hemiceluloses nesse tratamento.

Como comentado anteriormente, a maioria das propriedades da madeira são geradas por seus constituintes químicos, para tanto acredita-se ser de grande valia a correlação entre as alterações nos constituintes químicos da madeira e as propriedades estudadas nesse trabalho. Dessa forma espera-se explicar a causa da modificação de determinadas propriedades com a aplicação do tratamento térmico. Por meio de uma análise de regressão, as propriedades físicas, mecânicas e colorimétricas foram correlacionadas com as propriedades químicas.

As propriedades físicas de estabilidade dimensional, teor de umidade de equilíbrio e molhabilidade foram correlacionadas com o teor de lignina total, teor de extrativos, glicose, xilose, galactose, arabinose e manose. Segundo a análise de variância a regressão foi significativa em apenas 4 casos. Em relação à estabilidade dimensional, a relação entre a contração e o inchamento tangencial e o teor de galactose foi significativa (Figuras 1.33).



Figura 1.33 – Correlações significativas entre as propriedades químicas e físicas da madeira de *E. benthamii*.

Nota: Significativo a 5%

A relação que se mostrou mais adequada tanto para contração tangencial quanto para inchamento tangencial foi a do modelo exponencial, ambas com R<sup>2</sup> de 0,92 (Figura 1.33). Analisando-se a Figura 1.33 percebe-se que quanto menor o teor de galactose menor será a contração da madeira, tanto para o sentido tangencial quanto para o radial. Fica claro então, que a degradação da galactose resultou em uma menor contração e um menor

inchamento da madeira, concordando em partes com os autores que atribuem a redução da retratibilidade da madeira às mudanças nos constituintes químicos da madeira por meio da degradação térmica da hemicelulose, reduzindo assim os grupos hidroxilas disponíveis (JÄMSÄ e VIITANIEMI, 2001; KORKUT et al., 2008; ESTEVES e PEREIRA, 2009).

O teor de umidade de equilíbrio está correlacionado com o teor de extrativos e o teor de arabinose. Para o teor de extrativos a melhor relação foi a do modelo quadrático, com o R<sup>2</sup> de 0,94 (Figura 1.33). Com base na Figura 1.33 observa-se que quanto maior o teor de extrativos menor o teor de umidade de equilíbrio da madeira. Essa constatação também foi feita por Jankowsky (1979), o qual observou que um acréscimo no teor de extrativos provocou um decréscimo na umidade de equilíbrio da madeira de *Araucaria angustifólia*, *Swietenia macrophylla* e *E. citriodora*. Segundo este autor a deposição dos extrativos pode ocorre nos espaços intra e intercelulares, na superfície e no interior da parede celular, ocasionando um aumento no peso seco da madeira e diminuindo a disponibilidade de locais para a fixação das moléculas de água.

O modelo exponencial apresentou a melhor relação entre a arabinose e o teor de umidade de equilíbrio com um  $R^2$  de 0,85 (Figura 1.33). O teor de umidade de equilíbrio é diretamente relacionado ao teor de arabinose, uma vez que quanto menor o teor da arabinose menor o teor de umidade de equilíbrio.

# 4 - CONCLUSÃO

- Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que o tratamento térmico altera as propriedades físicas, mecânicas, colorimétricas e químicas da madeira de *E. benthamii*, porém depende do método empregado.
- O tratamento térmico Plato<sup>®</sup> melhorou algumas das propriedades da madeira, destacando-se o aumento da estabilidade dimensional, reduzindo o inchamento, a contração e o teor de umidade de equilíbrio. As demais propriedades sofreram as seguintes alterações: redução da molhabilidade; redução no módulo de ruptura e no módulo de elasticidade; alteração da cor da madeira, tornando-a mais escura; alteração da composição química da madeira, principalmente pela degradação das hemiceluloses, sendo que a manose não foi afetada, não ocorreu alteração na proporção da celulose e da lignina, no entanto houve aumento do teor de extrativos.

- O tratamento térmico em atmosfera inerte também melhorou a estabilidade dimensional, reduzindo o inchamento, a contração e o teor de umidade de equilíbrio. Outras propriedades também foram alteradas da seguinte forma: redução da molhabilidade; redução no módulo de ruptura; alteração da cor da madeira, tornando-a mais escura; alteração da composição química da madeira, com a diminuição dos teores de xilose e arabinose e redução do teor de extrativos.
- O tratamento térmico Oléothermie não afetou a estabilidade dimensional da madeira, no entanto reduziu o teor de umidade de equilíbrio. As demais propriedades sofreram as seguintes alterações: redução da molhabilidade; alteração da cor da madeira, tornando-a mais escura, avermelhada e amarelada; alteração da composição química da madeira, com a redução do teor de xilose, aumento na proporção de lignina e extrativos.
- O tratamento térmico que proporcionou melhora na estabilidade dimensional, e o menor impacto no modulo de ruptura foi o tratamento realizado em atmosfera inerte.

### **CAPITULO 2**

# SOLDAGEM DA MADEIRA DE *Eucalyptus benthamii* (Maiden e Cambage)

# 1 – INTRODUÇÃO

Uma das grandes vantagens da madeira é a possibilidade de cortá-la e montá-la de diferentes formas para atender a diferentes necessidades com o melhor aproveitamento possível. Até pouco tempo esse processo só era possível com a aplicação de adesivos ou conectores metálicos. No entanto, ambos os tipos de conexões podem apresentar problemas. No que se referem aos conectores metálicos, os problemas relacionados à corrosão são os mais frequentes. Enquanto na colagem com adesivos o principal empecilho é o custo, o qual é superior ao das conexões metálicas no que diz respeito ao processo de prensagem. Tal processo é relativamente longo, ao menos que sejam feitos altos investimentos em adesivos e maquinários mais eficientes, como sistemas de alta frequência ou micro-ondas, aumentando assim a velocidade de cura dos adesivos.

A partir da década de 90 esse processo passa a ser possível também com a substituição do adesivo por materiais termoplásticos fundidos. Essa tecnologia chamada de soldagem de madeira (*Wood Welding Technologies* – WWT) foi iniciada pela Escola Suíça de Engenharia para a Indústria da Madeira (*Swiss School of Engineering for the Wood Industry* - SWOOD) (Gerber e Gfeller, 2000). Com isso, as técnicas de soldagem de termoplásticos, as quais são largamente utilizadas nas indústrias de plástico e automobilísticas, também passa a poder ser aplicada para a junção de madeiras.

Nos anos seguintes outras equipes de pesquisadores também iniciaram a pesquisa e o desenvolvimento de métodos para unir a madeira por processos de soldagem. A partir dessas pesquisas desenvolveu-se um processo que até então não era possível, a soldagem da madeira sem nenhum agente adesivo (GLINIORZ et al., 2001; GFELLER et al., 2003; PIZZI et al., 2004; STAMM et al., 2005; PROPERZI et al., 2006). Isso é possível por meio da fricção mecânica que permite que duas peças de madeira sejam unidas por fusão das superfícies em contato. O tempo para que esse processo seja concluído é extremamente curto, podendo ocorrer em menos de um minuto. A resistência mecânica das peças unidas

pode alcançar aquela obtida pela colagem com adesivo convencional, no entanto, é altamente dependente dos parâmetros do processo e da espécie de madeira.

Apesar de já se passarem 20 anos após o surgimento dessa técnica industrialmente são poucas as aplicações. Elas se resumem à soldagem de cavilhas em móveis, sobretudo em projetos específicos desenvolvidos por designers. Apesar disso, existem atualmente muitas pesquisas sobre o tema, as quais abordam os mecanismos (termo) mecânicos, (termo) físicos e (termo) químicos envolvidos no processo de soldagem, o desenvolvimento de métodos de montagem e o desenvolvimento e otimização de ciclos de soldagem que permitam a união de várias espécies em diferentes orientações. No entanto, elas estão concentradas em alguns países europeus como França, Suíça e Alemanha. Nesse contexto, o objetivo desse capítulo é verificar a resistência da soldagem da madeira de *E. benthamii* sob diferentes parâmetros de soldagem.

## 2 – MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de madeira de *E. benthamii* com dimensões de 200 x 20 x 20 mm foram soldadas por fricção linear formando peças soldadas de 200 x 20 x 40 mm de dimensões (Figura 2.1). No momento da soldagem as amostras apresentavam teor de umidade de aproximadamente 12%.



Figura 2.1 – Esquema de disposição das peças no processo de soldagem.

Os parâmetros de soldagem utilizados foram de acordo com o processo de quatro fases, com um tempo de soldagem dividido em três fases (F1, F2 e F3) sucessivas com 1, 2

e 2 segundos cada uma, sob os valores de pressão descritos na Tabela 2.1 e uma amplitude de deslocamento de 1, 2 e 2 mm, respectivamente. Estas fases de soldagem foram seguidas por um tempo de manutenção de 60 segundos a uma pressão de 7 ou 15 kN, também apresentados na Tabela 2.1. A frequência de soldagem foi mantida à elevada frequência de 150 Hz para garantir um aumento muito mais acentuado da temperatura na linha de soldagem do que o obtido com os parâmetros empregados em outros estudos (MANSOURI et al 2009;. OMRANI et al., 2009). Quando a soldagem foi alcançada o processo de vibração foi interrompido. A pressão de manutenção foi então mantida por 60 segundos (Tabela 2.1) até a solidificação da soldagem. A fricção foi realizada paralelamente à grã da madeira, ou seja, no sentido longitudinal da mesma.

to					Sold	agem	1				N	/Ianut pre	enção ssão <sup>2</sup>	da
tamen	Т	empo	(s)	Aı	nplitu (mm)	ıde	Pre	ssão (	kN)	ència t)	0 (S)	são 1)	tude 1)	ència ()
Trat	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F1	F2	F3	Frequé (Hz	Tempo	Press (kN	Ampli (mn	Frequế (H2
1	1	2	2	1	2	2	2	2	4	150	60	7	0	0
2	1	2	2	1	2	2	2	3	4	150	60	7	0	0
3	1	2	2	1	2	2	2	3	4	150	60	15	0	0

Tabela 2.1 – Parâmetros de soldagem dos tratamentos analisados.

Nota: <sup>1</sup>A etapa de soldagem é composta por três fases; <sup>2</sup>a etapa de manutenção da pressão é composta por apenas uma fase; F1 - fase 1; F2 - fase 2; F3 - fase 3.

O equipamento utilizado nesse estudo foi o KLN Ultraschall LVW-2261 (Figura 2.2a) com controle de processos completo (Mecasonic, grupo Crest, Annemasse, França). Ele foi originalmente projetado para a soldagem de termoplásticos e permite uma soldagem por fricção linear. Inicialmente, as duas peças a serem soldadas foram fixadas nas respectivas garras superior e inferior (Figura 2.2b e 2.2c). Na sequencia o equipamento foi acionado, a porta de segurança do equipamento foi fechada e a mesa inferior subiu até que a peça inferior entrasse em contato com a peça superior. A partir desse momento iniciou-se o processo de soldagem com o movimento de fricção durante 5 segundos (Figura 2.2d). Após esse período as peças permaneceram sob pressão por 60 segundos. A garra inferior abriu permitindo que a peça inferior, agora soldada à peça superior, permanecesse nessa posição e então a mesa retornou à posição inicial. E finalmente a porta de segurança do equipamento.



Figura 2.2 – Equipamento utilizado na soldagem da madeira de *E. benthamii* (a), peça de madeira fixada na garra inferior do equipamento (b), fixação da peça de madeira na garra superior (c) e detalhe da peça no momento da soldagem (d).

Após a soldagem as amostras foram condicionadas em câmara climatizada (20±3°C e 65±1% UR) durante sete dias. As amostras climatizadas foram dimensionadas de acordo com o descrito na Norma Europeia EN 302-1 (EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION, 2004) para juntas de madeira coladas, ou seja, com uma sobreposição soldada de 1 cm ao longo do comprimento da junta e 2 cm de largura (Figura 2.3). A resistência ao cisalhamento foi medida em uma máquina universal de ensaios da marca Instron, a uma taxa de 2 mm/min, conforme descrito na norma EN 302-1.



Figura 2.3 – Ensaio de cisalhamento em máquina universal de ensaios Instron.

Os perfis de densidade da linha de soldagem foram realizados em um densitometro GreCon DAX-5000 (GreCon, Alemanha) (Figura 2.4a). Cada 0,02 mm ao longo da espessura das amostras foi medido pela atenuação do raio-X com uma precisão de  $\pm 1\%$ . A digitalização iniciou a partir de uma das extremidades da amostra até a outra, de modo que a linha de soldagem estivesse situada no centro dos perfis de densidade (Figura 2.4b).



Figura 2.4 – Equipamento utilizado para determinar o perfil de densidade das amostras soldadas (a) e detalhe do corpo de prova fixado no suporte do equipamento (b).

## **3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os valores médios de resistência ao cisalhamento das amostras de *E. benthamii* soldadas são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Valores médios da resistência ao cisalhamento e da porcentagem de falha na madeira da soldagem da madeira de *E. benthamii*.

Tratamento	Falha na madeira (%)	Resistência ao cisalhamento (MPa)
1	100	10,72
2	100	8,83
3	100	11,12
Média	100	10,30

O valor médio total considerando os 3 tratamentos foi de 10,30 MPa, no entanto o valor máximo obtido foi de 12,72 MPa para o tratamento 1. Esses valores são considerados muito superiores aos encontrados na literatura (GFELLER et al., 2003; LEBAN et al., 2004; STAMM et al., 2005; OMRANI et al., 2009; MANSOURI et al., 2010; ZHANG et al., 2014).

Um dos poucos trabalhos de soldagem de *Eucalyptus* foi realizado por Mansouri et al. (2010). Os autores utilizaram deferentes conjuntos de parâmetros para soldar madeira de *E. saligna*, *E. maculata*, *E. pilularis*. A principal diferença entre os parâmetros empregados pelos autores e aqueles utilizados no presente trabalho são a pressão nas 3 fases de soldagem e a pressão e o tempo de manutenção após as fases de soldagem. No presente trabalho foram empregadas pressões de soldagem e de manutenção maiores, bem como o tempo de manutenção também foi superior. Os valores médios obtidos pelos autores foram 6,6, 8,6 e 5,3 MPa para *E. saligna*, *E. maculata* e *E. pilularis* respectivamente.

Os valores obtidos também foram comparados àqueles obtidos na colagem da madeira de *E. benthamii* colados com adesivos convencionais. Segundo Martins et al. (2013) a resistência ao cisalhamento da colagem com adesivos PVAc e PUR foi de 11,14 e 10,72 MPa respectivamente, ou seja, valores muito próximos aos alcançados com a soldagem.

Além da resistência, foi feita a análise da ruptura após o ensaio de cisalhamento (Figura 2.5). Para tanto foi feita uma análise de cada corpo de prova e verificado qual a

porcentagem de falha ocorrida na madeira. Surpreendentemente todos os corpos de prova apresentaram 100% de falha na madeira (Tabela 2.2), todas as falhas ocorreram na madeira, ou seja, fora da linha de soldagem. Com isso, pode-se inferir que a resistência da soldagem foi maior do que a resistência da madeira observada no presente teste.

A alta porcentagem de falha na madeira é bastante incomum em madeira soldada por fricção linear, onde a resistência geralmente é elevada, no entanto a falha na madeira é baixa. Tal porcentagem alta de falha na madeira é supostamente devido às características anatômicas do *E. benthamii* e do tipo de tecnologia de soldagem utilizado, ou seja, uma vibração de 150 Hz, em vez de 100 Hz usada em tecnologias mais antigas, sendo que este último fato já foi observado anteriormente por Omrani et al. (2009).



Figura 2.5 – Corpos de prova após o ensaio de cisalhamento mostrando que houve 100% de falha na madeira.

No perfil de densidade apresentado na Figura 2.6, podem-se fazer duas observações importantes. A primeira delas está relacionada a largura da zona de soldagem, ou seja, a extensão do pico em que a densidade é mais elevada. Como pode ser observado na Figura 2.6 a largura dessa zona é de aproximadamente 4 mm, considerada maior quando

comparada àquelas observadas na soldagens de madeiras de *Fagus sylvatica*, *Picea abies* e *Quercus robur*, as quais apresentaram larguras entre 1 e 2 mm (LEBAN et al., 2004). Apesar de a soldagem apresentar alta resistência, o perfil mostra uma interface soldada relativamente grande, o que indica que as zonas de superfície em contato foram afetadas até uma profundidade considerável. Tal resultado não condiz com a afirmação de Leban et al. (2004), que quanto mais estreita a linha melhor será a resistência da soldagem.

Outra observação é em relação ao aumento da densidade da interface, a qual ficou em torno de 700 a 800 kg/m<sup>3</sup> (Figura 2.6). Esse valor é semelhante ao máximo observado na zona de soldagem de *Couratari oblongifilia* (ZHANG et al., 2014), no entanto, a densidade da madeira soldada dessa espécie era de 550 a 650 kg/m<sup>3</sup>, enquanto a densidade da madeira de *E. benthamii* soldada variava de 450 a 550 kg/m<sup>3</sup>. Ou seja, se considerar a densidade relativa, o aumento da densidade da madeira de *E. benthamii* foi superior.



Figura 2.6 – Perfil da densidade obtida em raio-X da linha de soldagem da madeira de *E. benthamii*.

## 4 – CONCLUSÃO

O processo de soldagem se mostrou viável para a junção de madeira de *E. benthamii* nos três conjuntos de parâmetros estudados, resultando em resistências de soldagem próximas às obtidas com adesivos convencionais e porcentagens de falha na madeira superiores àquelas.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABIBOIS. Construction bois – Le traitement haute température des bois. 2012. 12 p

ABREU, R. L. **Map locator of Santa Catarina's Otacílio Costa city**. Wikimedia commons, 8 set. 2006. Disponível em <<u>http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SantaCatarina\_Municip\_OtacilioCosta.s</u> vg> Acesso em: 25 de out. 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D143-09** Standard Test Methods for Small Clear Specimens of Timber. Pennsylvania, 2011. 31 p.

ARRUDA, L. M. Modificação termomecânica da madeira de amescla (*Trattinnickia burseraefolia* (Mart.) Willd.): Efeito sobre as propriedades de lâminas e compensados. 2012. 121 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) Universidade de Brasília, Brasília. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 7190: 1997** – Projetos de estruturas de madeira. Rio de Janeiro, 1997. 107 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS - ABRAF. Anuário estatístico ABRAF 2013 ano base 2012. Brasília, 2013. 148 p.

AWOYEMI, L.; JONES, I. P. Anatomical explanations for the changes in properties of western red cedar (Thuja plicata) wood during heat treatment. **Wood Science and Technology**, v. 45, n. 2, p. 261–267, 2011.

BAILLERES, H. Un procédé oléothermique de préservation des bois d'extérieur. Préservation / Infos Bois. Bois et Forêts des Tropiques, 283 (1), 2 p., 2005.

BARROS, J.F.M. **Desdobro e caracterização tecnológica das madeiras de** *Eucalyptus grandis* **Hill ex-Maiden e** *Eucalyptus cloeziana* **F. Muell para indústria moveleira.** 2002. 80 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, 2002.

BATISTA, D. C. Modificação térmica da madeira de *Eucalyptus grandis* em escala industrial pelo processo brasileiro Vap HolzSysteme<sup>®</sup>. 2012. 339 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

BATISTA, D. C.; KLITZKE, R. J. Influência do tempo e temperatura de retificação térmica na umidade de equilíbrio da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 86, p. 255-261, 2010.

BELKACEMI, K.; ABATZOGLOU, N. Phenomenological kinetics of complex systems: mechanistic considerations in the solubilization of hemicelluloses following aqueous/steam treatments. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, n. 11, p. 2416–2425, 1991.

BENSON, D.H. Aspects of the ecology of a rare tree species, *Eucalyptus benthamii*, at Bents Basin, Wallacia. **Cunnighamia**, v. 1, n. 3, p. 371-383, 1985.

BODIG, J.; JAYNE, B. A. Mechanics of wood and wood composites. Florida: Van Nostrand Reinhold. 1993. 712 p.

BOONSTRA, M. J. A two-stage thermal modification of wood. 2008, 297 p. Thesis (Doctor in Applied Biological Sciences: Soil and Forest management) Ghent University and Université Henry Poincaré - Nancy 1, Gent, 2008.

BOONSTRA, M. J.; RIJSDIJK, J. F.; SANDER, C.; KEGEL, E.; TJEERDSMA, B.; MILITZ, H.; VAN ACKER, J.; STEVENS, M. Microstructural and physical aspects of heat treated wood: Part 1. Softwoods. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, v. 8, n. 3, p. 193–208, 2006a.

BOONSTRA, M. J.; RIJSDIJK, J.; SANDER, C. Microstructural and physical aspects of heat treated wood: Part 2. Hardwoods. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, v. 8, n. 3, p. 209–217, 2006b.

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

BOONSTRA, M. J.; VAN ACKER, J.; TJEERDSMA, B.; KEGEL, E. Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents. **Annals of Forest Science**, 64 (7), p. 679-690, 2007.

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

BRITO, J. O.; GARCIA, J. N.; BORTOLETTO JÚNIOR, G.; PESSOA, A. M. C.; SILVA, P. H. M. Densidade básica e retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis* submetida a diferentes temperaturas de termorretificação. **Cerne**, v. 12, n. 2, p. 182-188, 2006.

BRITO, J. O.; SILVA, F. G.; LEÃO, M. M.; ALMEIDA, G. Chemical composition changes in eucalyptus and pinus woods submitted to heat treatment. **Bioresource technology**, v. 99, n. 18, p. 8545–8, 2008.

BROSSE, N.; HAGE, R. E.; CHAOUCH, M.; PETRISSANS, M.; DUMARÇAY, S.; GÉRARDIN, P. Investigation of the chemical modifications of beech wood lignin during heat treatment. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 9, p. 1721–1726, 2010.

BUTCHER, P. A.; SKINNER, A. K.; GARDINER, C. A. Increased inbreeding and interspecies gene flow in remnant populations of the rare *Eucalyptus benthamii*. Conservation Genetics, v. 6, n. 2, p. 213-226, 2005.

BUXTON, A. L. Welding plastics. In: Packham D. E. Handbook of adhesion, Wiley, Chichester, p. 583-591, 2005.

BUZETO, F. A.; CAMPOS, J. S. C. Modificação do ângulo de contato de amostras de borracha natural submetida a tratamento por descarga corona. In: Congresso CONAMET/SAM 2004. La Serena. Actas...2004. 152 p.

CADEMARTORI, P. G. DE. SCHNEID, E.; GATTO, D. A.; STANGERLIN, D. M.; BELTRAME, R. Thermal modification of *Eucalyptus grandis* wood: Variation of colorimetric parameters. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, v. 15, n. 1, p. 57–64, 2013.

CAMARGOS, J. A. A.; GONÇALEZ, J. C. A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. **Brasil Florestal**, n. 71, p. 30-41. 2001.

CAO, Y.; LU, J.; HUANG, R.; JIANG, J. Increased dimensional stability of Chinese fir through steam-heat treatment. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 4, p. 441–444, 2011.

CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUEBEC - CRIQ. **Profil des produits forestiers – Deuxième transformation – Bois traité à haute température**. Québec, novembre, 2003. 95 p.

CHAOUCH M.; PÉTRISSANS M.; PÉTRISSANS, A.; GÉRARDIN, P. Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 12, p. 2255-2259. 2010.

CHARRIER, B.; CHARRIER, F.; JANIN, G.; KAMDEM, D.P.; IRMOULI, M.; GONÇALEZ, J. Study of industrial boiling process on walnut colour: experimental study under industrial conditions. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 60, n. 4, p. 259-264. 2002.

CHOW, S. Z.; MUKAI, H. N. Effect of thermal degradation of cellulose on wood polymer bonding. **Wood Science**, v. 4, n. 4, p. 202-208. 1972.

CRITT BOIS. Le Soudage du Bois – Du bois – Rien que du bois..., 2008.

CRUZ, M. M. S. Estudo da molhabilidade da madeira de pinho pela resina ureiaformaldeído. 2006. 200 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais Lenhocelulósicos) Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2006.

DEL MENEZZI, C. H. S.; TOMASELLI, I.; OKINO, E. Y. A.; TEIXEIRA, D. E.; SANTANA, M. A. E. Thermal modification of consolidated oriented strandboards: effects on dimensional stability, mechanical properties, chemical composition and surface color. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 67, n. 4, p. 383-396, 2009.

DUBEY, M. K. Improvements in stability, durability and mechanical properties of radiata pine wood after heat-treatment in a vegetable oil. 2010. 211 p. Thesis (Doctor of philosophy in Forestry) University of Canterbury, Christchurch, 2010.

DUBEY, M. K.; PANG, S.; WAIKER, J. Changes in chemistry, color, dimensional stability and fungal resistance of *Pinus radiata* D. Don wood with oil heat-treatment. **Holzforschung**, v. 66, p. 49-57, 2012.

DUBEY, M. K.; PANG, S.; WALKER, J. Effect of oil heating age on colour and dimensional stability of heat treated *Pinus radiata*. European Journal of Wood and Wood Products, v. 69, n. 2, p. 255–262, 2011.

EHRMAN, T. **Procedimento Analítico Laboratorial – LAP – 004**. Determinação de Lignina Ácido-Solúvel em Biomassa. 1996. 7p.

ESTEVES, B.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Melhoramento Tecnológico por Modificação Térmica de Madeiras Portuguesas. In: Congresso Florestal Nacional, 5., 2005, Viseu. **Actas**... Viseu: SPCF, 2005. 9 p.

ESTEVES, B.; MARQUES, A. V.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. 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.

ESTEVES, B.; PEREIRA, H. Wood modification by heat treatment: A review. **Bio Resources**, v. 4, n. 1, p. 370-407, 2009.

ESTEVES, B.; MARQUES, A. V.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Heat-induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. Wood Science and Technology, v. 42, p. 369–384, 2008.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. **EN 302-1** Adhesives for loadbearing timber structures – Test methods – Part 1: Determination of bond strength in longitudinal tensile shear. 1992.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry: Ultrastructural reaction**. Berlin- New York: De Gruyter, 1984, 613 p.

FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION. **ThermoWood<sup>®</sup> Handbook**. Finlândia, 2003. 66 p.

FISCHER KUNSTSOFF-SCHWEIßTECHNIK GmbH. 2014. Disponível em: <a href="http://www.fischer-st.info">http://www.fischer-st.info</a>>. Acesso em: 06/07/2014.

FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood handbook – Wood as an engineering material**. General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 2010. 508 p.

GANNE-CHEDÉVILLE, C. Soudage linéaire du bois: étude et compréhension des modifications physico-chimiques et développement d'une technologie d'assemblage innovante. 2008. 236 p. Thèse (Doctorat en Sciences du Bois) Université Henry Poincaré - Nancy, Nancy, 2008.

GERBER, C.; GFELLER, B. Joint connection with welded thermoplastic dowels & Wood Welding Technologies. **World Conference on Timber Engineering.** ..., 2000.

GFELLER, B.; ZANETTI, M.; PROPERZI, M. Wood bonding by vibrational welding. **Journal of adhesion Science and Technology**, v. 17, n. 11, p. 1573–1589, 2003.

CHARRIER, B.; CHARRIER, F.; JANIN, G.; KAMDEM, D.P.; IRMOULI, M.; GONÇALEZ, J. Study of industrial boiling process on walnut colour: experimental study under industrial conditions. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 60, n. 4, p. 259-264. 2002.

GIESE M. Fertigungs und werkstofftechnische Betrachtungen zum Vibrationsschweissen von Polymerwerkstoffe. 1995. PhD Thesis, Lehrstuhl für Kunststofftechnik, Universität Erlangen-Nürnberg, 1995.

GLINIORZ, K.; MOHR, S.; NATTERER, J.; NAVI, P. Wood Welding. In: **Proceedings** of the First International Conference of the European Society for Wood Mechanics, Lausanne, Switzerland, p.571-574, 2001.

GONÇALEZ, J. C.; JANIN, G.; SANTORO, A. C. S.; COSTA, A. F.; VALE, A. T. Colorimetria quantitativa: uma técnica objetiva de determinar a cor da madeira. **Brasil Florestal**, n. 72, p. 47-58, 2001.

GONZÁLEZ-PEÑA, M. M.; CURLING, S. F.; HALE, M. D. C. On the effect of heat on the chemical composition and dimensions of thermally-modified wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 12, p. 2184–2193, 2009.

GUYONNET, R. **Traitements thermiques du bois Rétification**<sup>®</sup>. École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 2009. Disponível em: <u>http://www.emse.fr/</u>. Acesso em: 03/05/2014.

HAKKOU, M.; PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P.; ZOULALIAN, A. Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 2, p. 393–397, 2006.

HAKKOU, M.; PÉTRISSANS, M.; ZOULALIAN, A.; GÉRARDIN, P. 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, 2005.

HARADA, H. Ultrastructure of angiosperm vessels and ray parenchyma. In: CÔTÉ, Wilfred A., Jr. **Cellular ultrastructure of woody plants**. Syracuse: Syracuse University Press, p.235-249, 1965.

HIGA, A. R.; CARVALHO, P. E. R. Sobrevivência e crescimento de doze espécies de eucalipto em Dois Vizinhos, Paraná. **Silvicultura**, n. 42, p. 459-461, 1990. Edição dos Anais do 6º Congresso Florestal Brasileiro, Campos do Jordão, 1990.

HIGA, R. C. V.; PEREIRA, J. C. D. Usos Potenciais do *Eucalyptus benthamii* Maiden et Cambage. Comunicado Técnico, Colombo: Embrapa Florestas, 2003. 4 p.

HILL, C. A. S. Wood Modification – Chemical, Thermal and Other Processes. John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

HUANG, X.; KOCAEFE, D.; KOCAEFE, Y.; BOLUK, Y.; PICHETTE, A. Study of the degradation behavior of heat-treated jack pine (*Pinus banksiana*) under artificial sunlight irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 7, p. 1197-1214, 2012.

HUMMEL, A. C.; ALVES, M. V. S.; PEREIRA, D.; VERÍSSIMO, A.; SANTOS, D. A **atividade madeireira na Amazônia brasileira: produção, receita e mercados**. Serviço Florestal Brasileiro, Instituto do Homem e Meio Ambiente da Amazônia, Belém, PA, 2010.

INTERNATIONAL THERMOWOOD ASSOCIATION. 2014. Disponível em: <a href="http://www.thermowood.fi">http://www.thermowood.fi</a>. Acesso em: 15/5/2011.

JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. Heat treatment of wood – Better durability without chemicals. In: Review on heat treatments of wood, **Proceedings of the special seminar of COST Action E22**, Antibes, France, p. 19-24, 2001.

JANKOWSKY, I. P. Influência da densidade básica e do teor de extrativos na umidade de equilíbrio da madeira. 1979. 99 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1979.

JOHANSSON, D. Heat treatment of solid wood – Effects on absorption, strength and colour. 2008. 211 p. Thesis (Doctor) Luleå University of Technology, Skellefteå. 2008.

JOVANOVIC, T.; BOOTH, T. H. **Improved species climatic profiles**. Australia: Union Offset Printing: Joint Venture Agroforestry Program, Rural Industries Research and Development Corporation, 2002. 68 p.

KLN ULTRASCHALL – A Crest Group Company. 2014. Disponível em: <a href="http://www.kln.de">http://www.kln.de</a>. Acesso em: 20/06/2014.

KOLLMANN, F.F.P.; CÔTÉ JR, W. A. **Principles of Wood Science and Technology. Vol I: Solid Wood**. New York: Springer-Verlag, 1968. 592 p.

KORKUT, D. S.; KORKUT, S.; BEKAR, I.; BUDAKÇI, M.; DILIK, T.; ÇAKICIER, N. The effects of heat treatment on the physical properties and surface roughness of Turkish Hazel (*Corylus colurna* L.) wood. **International Journal of Molecular Sciences**. v. 9, p. 1772-1783. 2008.

KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. Advances in Colloid and Interface Science, v. 81, n. 3, p. 167-249, 1999.

LEBAN, J. M.; PIZZI, A.; WIELAND, S.; ZANETTI, M.; PROPERZI, M.; PICHELIN, F. X-ray microdensitometry analysis of vibration-welded wood. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 18, n. 6, p. 673–685, 2004.

LIMA, E. A.; SILVA, H. D.; MAGALHÃES, W. L. E.; LAVORANTI, O. J. **Caracterização individual de árvores de** *Eucalyptus benthamii* para uso energético. Colombo: Embrapa Florestas, 2007. 25 p.

MANSOURI, H. R.; OMRANI P.; PIZZI, A. Improving the water resistance of linear vibration-welded wood joints. Journal of adhesion Science and Technology, v. 23, p. 63–70, 2009

MANSOURI, H. R.; PIZZI, A.; LEBAN, J. M. End-grain butt joints obtained by friction welding of high density eucalyptus wood. **Wood Science and Technology**, v. 44, p. 399–406, 2010.

MARTINS, S. A. Adequação tecnológica da madeira de *Eucalyptus benthamii* Maiden et Cambage para a produção de painéis colados lateralmente (PCL). 2011. 114 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) Universidade de Brasília, Brasília. 2011.

MARTINS, S. A.; DEL MENEZZI, C. H. S.; FERRAZ, J. M.; SOUZA, M. R. Bonding behavior of eucalyptus benthamii wood to manufacture edge glued panels. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, v. 15, n. 1, 79-92, 2013.

MBURU, F.; DUMARÇAY, S.; BOCQUET, J. F.; PETRISSANS, M.; GÉRARDIN, P. Effect of chemical modifications caused by heat treatment on mechanical properties of Grevillea robusta wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 2, p. 401–405, 2008.

MENDOZA, L. Notes on *Eucalyptus benthamii* in Argentina. In: Colloques International sur les Eucalyptus Résistants au Froid, 1983, Bordeaux. **Annales...** Bordeaux: IUFRO, 1983. 480 p.

MENZ HOLZ. **Catálogo**. Disponível em: <a href="http://www.menz-holz.de/de/flash/catalog/oht/#/0">http://www.menz-holz.de/de/flash/catalog/oht/#/0</a>. Acesso em: 13/05/2014.

METSÄ-KORTELAINEN, S.; VIITANEN, H. Wettability of sapwood and heartwood of thermally modified Norway spruce and Scots pine. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 1-3, p. 135–139, 2012.

MILITZ, H. Heat treatment of wood: European processes and their background. In: International Research Group Wood Preservation, Section 4 – Processes, N° IRG/WP 02-40241. 2002.

MILITZ, H.; TJEERDSMA, B. Heat treatment of wood by the "Plato-Process". In: Review on heat treatments of wood, **Proceedings of the special seminar of COST Action E22**, Antibes, France. p. 27-37, 2001.

MITANI, A.; BARBOUTIS, I. Changes Caused by Heat Treatment in Color and Dimensional Stability of Beech (*Fagus sylvatica* L.) Wood. **Drvna Industrija**, v. 65, n. 3, p. 225-232, 2014.

MODES, K. S. Efeito da retificação térmica nas propriedades físico-mecânicas e biológicas das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*. 2010. 101 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

MOHAREB, A.; SIRMAH, P.; PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P. Effect of heat treatment intensity on wood chemical composition and decay durability of *Pinus patula*. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 4, p. 519–524, 2012.

MORSING, N. Densification of wood the influence of hygrothermal treatment on compression of beech perpendicular to the grain. Technical University of Denmark, p. 1-145. 2000.

MOURA, L. F.; BRITO, J. O.; NOLASCO, A. M.; ULIANA, L. R. Effect of thermal rectification on machinability of *Eucalyptus grandis* and *Pinus caribaea* var. *hondurensis* woods. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 69, n. 4, p. 641–648, 2011.

NICOLAS, E. A. **Estudo de critérios de resistência de materiais anisotrópicos aplicados à madeira.** 2006. 257 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

NISGOSKI, S.; MUÑIZ, G. I. B.; KLOCK, U. Caracterização anatômica da madeira de *Eucalyptus benthamii* Maiden et Cambage. **Ciência Florestal**, v. 8, n. 1, p. 67-76, 1998.

NSW - NATIONAL PARKS & WILDLIFE SERVICE. **Threatened species information**: *Eucalyptus benthamii* Maiden and Cambage. Hurstville: National Parks & Wildlife Service, 2000. 3 p.

OLÉOTHERMIE. 2014. Disponível em: <<u>http://www.oleothermie.com/></u>. Acesso em: 03/05/2014.

OMRANI, P. Amélioration et nouvelle technologie de soudage linéaire et rotatif du bois, 2009. 203 p. Thèse (Doctorat en Sciences et Technologies Industrielles) Université Henry Poincaré - Nancy, Nancy, 2009.

OMRANI, P.; MANSOURI, H. R.; PIZZI, A. Influence of Wood Grain Direction on Linear Welding. Journal of Adhesion Science and Technology, v. 23, p. 2047–2055, 2009.

PALUDZYSZYN FILHO, E.; SANTOS, P. E. T.; FERREIRA, C. A. **Eucaliptos** indicados para plantio no Estado do Paraná. Colombo: Embrapa Florestas, 2006. 45 p.

PANSHIN, A.J.; DE ZEEUW, C. **Textbook of wood technology**. Vol 1: Structure, identification, uses, and properties of the commercial wood of the United States and Canada. New York: McGraw-Hill, 1970. 705p.

PERDURE.2014.Disponívelem:http://www.perdure.com/PerdurePortal/DesktopDefault.aspx?tabindex=0&tabid=24>.Acesso em: 22/5/2011.em:

PEREIRA, J. C. D.; SCHAITZA, E. G.; SHIMIZU, J. Características físicas, químicas e rendimento da destilação seca da madeira de *Eucalyptus benthamii*. Embrapa, n. 35, out, 1997. 2p.

PIAO, C.; WINANDY, J.E.; SHUPE, T.F. From hydrophilicity to hydrophobicity: a critical review: Part I. Wettability and surface Behavior. **Wood and Fiber Science**, v. 42, p. 490-510, 2010.

PIZZI, A.; LEBAN, J.-M.; KANAZAWA, F.; PROPERZI, M.; PICHELIN, F. Wood dowel bonding by high-speed rotation welding. Journal of Adhesion Science and Technology, v. 18, n. 11, p. 1263–1278, 2004.
PINCELLI, A.; BRITO, J.; CORRENTE, J. Avaliação da termorretificação sobre a colagem na madeira de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, Scientia Florestalis, n. 61, p. 122-132, 2002.

PINCELLI, A. L. P. S. M.; MOURA, L. M.; BRITO, J. O. 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 INTERNATIONAL BV. **The Plato Technology**. Países Baixos: Plato<sup>®</sup>Wood, 2009. 2 p. Disponível em <a href="http://www.platowood.nl">http://www.platowood.nl</a> Acesso em: 23 de abr. 2012.

PLATOWOOD. 2014. Disponível em: <a href="http://www.platowood.nl/languages/english">http://www.platowood.nl/languages/english</a>. Acesso em: 03/05/2014.

PROPERZI, M.; PIZZI, A.; RESCH, L.; BOCQUET, J.; PICHELIN, F.; GANNE-CHEDEVILLE, C. Latest development in the field of wood welding. p. 2–9, 2006.

PRYOR, L.D. Australian endangered species: *Eucalyptus*. Canberra: Commonwealth of Australia. 1981. 139 p.

ROWELL, R. M. Handbook of wood chemistry and wood composites. New York: CRC Press, 1<sup>a</sup>. Edição, 2005. 487 p.

RETIWOOD. 2014. Disponível em: <a href="http://www.retiwood.com">http://www.retiwood.com</a>. Acesso em: 03/05/2014.

SANDBERG, D.; HALLER, P.; NAVI, P. Thermo-hydro and thermo-hydro-mechanical wood processing: An opportunity for future environmentally friendly wood products. **Wood Material Science and Engineering**, v. 8, n. 1, p. 64–88, 2013.

SANTOS, C. M. T.; DEL MENEZZI, C. H. S.; SOUZA, M. R. Properties of thermomechanically treated wood from *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **Bioresources**, v. 7, n. 2, p. 1850-1865, 2012.

SANTOS, J. A. Mechanical behaviour of *Eucalyptus* wood modified by heat. **Wood** Science and Technology, v. 34, p. 39-43, 2000.

SHAFISADEH, F.; SHIN, P. "Thermal deterioration of wood". In: Wood Technology: Chemical aspects. **ACS Symposium Series**, v. 43, p. 57-81, 1976.

SHI, J.; KOCAEFE, D.; ZHANG, J. Mechanical behaviour in Quebecwood species heattreated using ThermoWood process. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 65, p. 255-259, 2007.

SKAAR, C. Effect of high temperature on the rate of degradation and reduction of hygroscopicity of wood. In: Res. Conf. on High Temperature Dying Effects on Mechanical Properties of Softwood Lumber. USDA. F.P.L. Madison, **Proceedings**. Madison Wisc. 1976.

SKINNER, A. The effects of tree isolation on the genetic diversity and seed production of Camden White Gum (*Eucalyptus benthamii* Maiden et Cambage). Centre for Plant

Biodiversity Research, 10 mar. 2003. Disponível em: <<u>http://www.anbg.gov.au/cpbr/summer-scholarship/2002-projects/skinner-alison-report.html</u>> Acesso em: 18 de mai. 2010.

STAMM, A.J.; HANSEN, L.A. Minimizing wood shrinkage and swelling. Effect of heating in various gases. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, n. 7, p. 831–833, 1937.

STAMM, A. J. Thermal degradation of wood and cellulose. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 413-417, 1956.

STAMM, A. J. Wood and cellulose science. Ronald Press Co., New York, 1964. 549 p.

STAMM B. **Friction Welding of Wood**. COST Action FP0904. Thermo-Hydro-Mechanical Wood Behaviour and Processing. Laboratory for Timber Constructions. 2011. 16 p.

STAMM, B.; NATTERER, J.; NAVI, P. Joining wood by friction welding. Holz als Rohund Werkstoff, v. 63, n. 5, p. 313–320, 2005.

SUN, B.; WANG, X.; LIU, J. Changes in dimensional stability and mechanical properties of *Eucalyptus pellita* by melamine–urea–formaldehyde resin impregnation and heat treatment. **European. Journal of Wood and Wood Products,** v. 71, p. 557–562, 2013.

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.

SWAIN, T. An overview of the status of cold tolerant eucalypt trials in South Africa. In: Conference on silviculture and improvement of eucalyptus. Salvador. **Anais...** Colombo: IUFRO, p. 69-76, 1997.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI test methods T 204**. Solvent extractives of wood and pulp. Atlanta, Tappi Technology Park, 1987. 3 p.

TEMPLETON, D.; EHRMAN, T. **Procedimento Analítico Laboratorial – LAP – 003**. Determinação de Lignina Ácido-Insolúvel em Biomassa. 1995. 14p.

THOMPSON, W. Effect of steaming and kiln drying on the properties of southern pine poles. Part II: Chemical properties. **Forest Products Journal**, v. 19, n. 2, p. 37-42, 1969.

TIEMANN, H.D. The effect of different methods of drying on the strength of wood. **Lumber World Review**, v. 28, n. 7, p. 19–20, 1915.

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.

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

WANGAARD, F. F. **The mechanical properties of wood**. London: Chapman & Hall, 1950. 377 p.

YILDIZ, S.; GEZER, E. D.; YILDIZ, U. C. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. **Building and Environment**, v. 41, n. 12, p. 1762–1766, 2006.

YILDIZ, S.; GÜMÜŞKAYA, E. The effects of thermal modification on crystalline structure of cellulose in soft and hardwood. **Building and Environment**, v. 42, n. 1, p. 62–67, 2007.

ZHANG, H.; PIZZI, A.; ZHOU, X.; LU, X.; JANIN, G. Comparison of linear vibration welded joints in three different directions of wood tauari (*Couratari oblongifilia*). **International Wood Products Journal**, v. 5, n. 4, p. 3–7, 2014.

APÊNDICES

## A – ESTATÍSTICA DESCRITIVA PARA AS PROPRIEDADES AVALIADAS DE ACORDO COM O TRATAMENTO.

Tabela A.1 – Estatística descritiva da densidade básica da madeira de E. benthamii não
tratada e tratada termicamente.

Propriedade	Tratamento	Média	Desvio Padrão	Repetições
Densidade básica (g/cm <sup>3</sup> )	Testemunha	0,605	0,043	11
	T1 - Plato®	0,627	0,077	6
	T2 - Atmosfera inerte	0,614	0,071	16
	T3 - Oléothermie	0,579	0,031	7

Tabela A.2 – Estatística descritiva das taxas de inchamento e contração tangencial e radial da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Propriedade	Tratamento	Média	Desvio Padrão	Repetições
	Testemunha	10,756	0,927	11
$\mathbf{CT}(0/2)$	T1 - Plato®	4,207	0,896	6
CI (%)	T2 - Atmosfera inerte	6,709	1,265	18
	T3 - Oléothermie	11,094	1,091	8
	Testemunha	7,621	1,413	11
CP(0())	T1 - Plato®	3,770	0,729	6
CK (%)	T2 - Atmosfera inerte	5,221	1,403	17
	T3 - Oléothermie	8,923	1,663	8
	Testemunha	12,066	1,162	11
$\mathbf{IT}(0/1)$	T1 - Plato®	4,400	0,977	6
11 (%)	T2 - Atmosfera inerte	7,211	1,466	18
	T3 - Oléothermie	12,494	1,377	8
	Testemunha	8,273	1,671	11
IR (%)	T1 - Plato®	3,922	0,791	6
	T2 - Atmosfera inerte	5,529	1,585	17
	T3 - Oléothermie	9,828	2,014	8

Tabela A.3 – Estatística descritiva do teor de umidade de equilíbrio da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Propriedade	Tratamento	Média	Desvio Padrão	Repetições
Teor de umidade de equilíbrio (%)	Testemunha	11,605	0,290	2
	T1 - Plato®	4,580	1,287	2
	T2 - Atmosfera inerte	6,110	0,615	4
	T3 - Oléothermie	8,775	0,841	2

Propriedade	Tratamento	Média	Desvio Padrão	Repetições
Ângulo final radial	Testemunha	53,889	8,241	10
	T1 - Plato®	70,062	8,461	10
	T2 - Atmosfera inerte	67,882	11,987	19
	T3 - Oléothermie	87,126	9,528	10
Ângulo final tangencial	Testemunha	59,267	7,129	10
	T1 - Plato®	74,850	11,398	10
	T2 - Atmosfera inerte	94,863	9,509	16
	T3 - Oléothermie	88,818	9,144	10

Tabela A.4 – Estatística descritiva do ângulo de contato final da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Tabela A.5 – Estatística descritiva do modulo de ruptura e módulo de elasticidade da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Propriedade	Tratamento	Média	Desvio Padrão	Repetições
	Testemunha	120,947	19,747	10
	T1 - Plato®	39,422	30,094	6
MOR (MPa)	T2 - Atmosfera inerte	52,907	18,229	18
	T3 - Oléothermie	127,673	30,199	10
MOE (MPa)	Testemunha	16113,800	2346,023	10
	T1 - Plato®	11041,800	1441,516	5
	T2 - Atmosfera inerte	14803,556	3643,507	18
	T3 - Oléothermie	17985,400	2649,969	10

Tabela A.6 – Estatística descritiva dos parâmetros colorimétricos na face radial da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Parâmetro	Tratamento	Média	Desvio Padrão	Repetições
	Testemunha	70,120	3,030	80
T us dial	T1 - Plato®	38,477	1,022	37
L radiai	T2 - Atmosfera inerte	41,693	3,510	166
	T3 - Oléothermie	60,554	4,045	83
	Testemunha	10,767	2,095	80
o* rodiol	T1 - Plato®	9,981	0,732	40
a" radiai	T2 - Atmosfera inerte	11,307	1,435	169
	T3 - Oléothermie	15,411	2,119	83
	Testemunha	21,209	1,121	80
h * no di ol	T1 - Plato®	15,771	1,148	40
D* radiai	T2 - Atmosfera inerte	18,451	3,049	169
	T3 - Oléothermie	33,060	1,802	79
	Testemunha	23,864	1,343	80
C radial	T1 - Plato®	18,667	1,311	40
	T2 - Atmosfera inerte	21,652	3,288	169
	T3 - Oléothermie	36,359	2,403	82
h radial	Testemunha	63,211	4,710	80

T1 - Plato®	57,661	1,135	40
T2 - Atmosfera inerte	58,462	1,826	166
T3 - Oléothermie	64,967	2,488	82

Tabela A.7 – Estatística descritiva dos parâmetros colorimétricos na face tangencial da	ı
madeira de E. benthamii não tratada e tratada termicamente.	

Parâmetro	Tratamento	Média	Desvio Padrão	Repetições
	Testemunha	67,137	3,311	80
I * ton conciel	T1 - Plato®	35,437	2,477	40
	T2 - Atmosfera inerte	39,997	3,907	170
	T3 - Oléothermie	57,107	4,590	80
	Testemunha	10,020	1,674	80
o* top concici	T1 - Plato®	8,808	0,914	40
a* tangenciai	T2 - Atmosfera inerte	9,993	1,927	170
	T3 - Oléothermie	14,720	1,802	80
	Testemunha	20,221	1,219	80
h* tongongial	T1 - Plato®	13,592	1,669	40
0 <sup>+</sup> tangenciai	T2 - Atmosfera inerte	15,610	3,252	170
	T3 - Oléothermie	31,424	3,228	80
	Testemunha	22,591	1,789	80
C tan consist	T1 - Plato®	16,199	1,888	40
Ctangenciai	T2 - Atmosfera inerte	18,550	3,704	170
	T3 - Oléothermie	34,722	3,488	80
	Testemunha	63,806	2,565	80
h* tongongial	T1 - Plato®	57,000	0,829	40
n * tangencial	T2 - Atmosfera inerte	57,217	2,443	170
	T3 - Oléothermie	64,891	2,068	80

Tabela A.8 – Estatística descritiva do teor de extrativos da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Propriedade	Tratamento	Média	Desvio Padrão	Repetições
	Testemunha	2,996	0,145	3
Teor de	T1 - Plato®	6,711	0,043	3
extrativos (%)	T2 - Atmosfera inerte	6,775	0,568	5
	T3 - Oléothermie	5,636	0,188	3

Tabela A.9 - Estatística descritiva do teor de lignina insolúvel, solúvel e total da madeira
de E. benthamii não tratada e tratada termicamente.

Propriedade	Tratamento	Média	Desvio Padrão	Repetições
	Testemunha	27,914	0,440	4
Teor de lignina	T1 - Plato®	27,202	0,021	4
insolúvel (%)	T2 - Atmosfera inerte	26,875	0,758	8
	T3 - Oléothermie	29,085	0,147	4
	Testemunha	0,484	0,005	4
Teor de lignina	T1 - Plato®	0,493	0,040	4
solúvel (%)	T2 - Atmosfera inerte	0,507	0,012	7
	T3 - Oléothermie	0,518	0,027	4
Teor de lignina	Testemunha	28,398	0,444	4

total (%)	T1 - Plato®	27,695	0,059	4
	T2 - Atmosfera inerte	27,375	0,766	8
	T3 - Oléothermie	29,603	0,161	4

Tabela A.10 – Estatística descritiva dos teores de açucares da madeira de E. be	<i>enthamii</i> nã	io
tratada e tratada termicamente.		

Propriedade	Tratamento	Média	Desvio Padrão	Repetição
	Testemunha	52,553	2,026	4
Glicose	T1 - Plato®	54,131	0,955	4
	T2 - Atmosfera inerte	50,871	1,943	8
	T3 - Oléothermie	48,802	4,037	4
	Testemunha	11,694	1,795	4
Vilosa	T1 - Plato®	4,154	0,212	4
Allose	T2 - Atmosfera inerte	7,143	1,466	8
	T3 - Oléothermie	6,332	1,016	4
	Testemunha	2,158	0,788	4
Galactosa	T1 - Plato®	0,638	0,005	4
Galaciose	T2 - Atmosfera inerte	1,557	0,453	8
	T3 - Oléothermie	1,878	0,447	4
	Testemunha	0,385	0,228	4
Arabinasa	T1 - Plato®	0,124	0,007	4
Arabinose	T2 - Atmosfera inerte	0,178	0,061	8
	T3 - Oléothermie	0,212	0,049	4
	Testemunha	1,114	0,192	4
Managa	T1 - Plato®	0,999	0,111	4
Ivianose	T2 - Atmosfera inerte	1,116	0,069	8
	T3 - Oléothermie	1,110	0,020	4
	Testemunha	15,351	2,832	4
Hemicelulose	T1 - Plato®	5,915	0,316	4
Trefficerulose	T2 - Atmosfera inerte	9,994	1,906	8
	T3 - Oléothermie	9,533	1,530	4

## **B – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS PROPRIEDADES AVALIADAS DE ACORDO COM O TRATAMENTO.**

Tabela B.1 – Análise de variância (ANOVA) para a densidade básica da madeira de E.	
benthamii não tratada e tratada termicamente.	

Fonte de variação	Propriedade	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	Significância
Entre grupos	Db	0,009	3	0,003	0,815	0,494
Nos grupos	Db	0,130	36	0,004		
Total	Db	0,139	39			

Fonte de variação	Propriedade	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	Significância
Entre grupos	СТ	274,572	3	91,524	74,116	0,000
	CR	132,310	3	44,103	22,811	0,000
	IT	385,595	3	128,532	73,605	0,000
	IR	174,281	3	58,094	22,156	0,000
Nos grupos	СТ	48,160	39	1,235		
	CR	73,470	38	1,933		
	IT	68,104	39	1,746		
	IR	99,635	38	2,622		
Total	CT	322,732	42			
	CR	205,780	41			
	IT	453,699	42			
	IR	273,916	41			

Tabela B.2 – Análise de variância (ANOVA) das taxas de inchamento e contração tangencial e radial da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Tabela B.3 – Análise de variância (ANOVA) do teor de umidade de equilíbrio da madeira de *E. benthamii* não tratada e tratada termicamente.

Fonte de variação	Propriedade	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	Significância
Entre grupos	TUE	61,694	3	20,565	34,432	0,000
Nos grupos	TUE	3,584	6	0,597		
Total	TUE	65,277	9			

Tabela B.4 – Análise de variância (ANOVA) do ângulo de contato final na face tangencial e radial da madeira de *E. benthamii* não tratada.

Fonte de variação	Propriedade	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	Significância
Entre grupos	Ang. final	144,614	1	144,614	2,436	0,136
Nos grupos	Ang. final	1068,553	18	59,364		
Total	Ang. final	1213,167	19			

Tabela B.5 – Análise de variância (ANOVA) do ângulo de contato final na face tangencial e radial da madeira de *E. benthamii* tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup>.

	e fudial da maderia de El communité futuda pero sistema finto .							
Fonte de	Propriodada	Soma dos	Graus de	Quadrado	Ecolo	Significância		
variação	Propriedade	quadrados	liberdade	médio	I' Calc	Significancia		
Entre grupos	Ang. final	114,625	1	114,625	1,138	0,300		
Nos grupos	Ang. final	1813,589	18	100,755				
Total	Ang. final	1928,213	19					

Tabela B.6 – Análise de variância (ANOVA) do ângulo de contato final na face tangencial e radial da madeira de *E. benthamii* tratada em atmosfera inerte.

	• 100101 00 11100					
Fonte de	Propriedade	Soma dos	Graus de	Quadrado	Ecale	Significância
variação	Propriedade	quadrados	liberdade	médio	I' calc	Significancia
Entre grupos	Ang. final	6322,987	1	6322,987	52,923	0,000
Nos grupos	Ang. final	3942,698	33	119,476		
Total	Ang. final	10265,685	34			

e fadial da madeira de <i>E. bennumit</i> tratada pelo sistema Oreoffernite.							
Fonte de	Dropriadada	Soma dos	Graus de	Quadrado	E colo	Significância	
variação	Propriedade	quadrados	liberdade	médio	F calc	Significancia	
Entre grupos	Ang. final	14,314	1	14,314	0,164	0,690	
Nos grupos	Ang. final	1569,500	18	87,194			
Total	Ang. final	1583,814	19				

Tabela B.7 – Análise de variância (ANOVA) do ângulo de contato final na face tangencial e radial da madeira de *E. benthamii* tratada pelo sistema Oléothermie.

Tabela B.8 – Análise de variância (ANOVA) do ângulo de contato final na face radial da madeira de *E. benthamii* tratada e não tratada.

Fonte de variação	Propriedade	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	Significância
Entre grupos	Ang. final	5596,180	3	1865,393	18,017	0,000
Nos grupos	Ang. final	4658,977	45	103,533		
Total	Ang. final	10255,157	48			

Tabela B.9 – Análise de variância (ANOVA) do ângulo de contato final na face tangencial da madeira de *E. benthamii* tratada e não tratada.

Fonte de variação	Propriedade	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	Significân cia
Entre grupos	Ang. final	8777,915	3	2925,972	32,899	0,000
Nos grupos	Ang. final	3735,363	42	88,937		
Total	Ang. final	12513,278	45			

Tabela B.10 – Análise de variância (ANOVA) do módulo de ruptura e módulo de elasticidade da madeira de *E. benthamii* tratada e não tratada.

	clasticidade da inaderia de E. Deninamit tratada e não tratada.							
Fonte de	Propried	Soma dos	Graus de	Quadrada mádia	E colo	Signific		
variação	ade	quadrados	liberdade	Quaurado medio	reale	ância		
Entre	MOR	62039,826	3	20679,942	37,781	0,000		
grupos	MOE	173305971,267	3	57768657,089	6,498	0,001		
Nos	MOR	21894,592	40	547,365				
grupos	MOE	346724789,244	39	8890379,211				
Total	MOR	83934,418	43					
	MOE	520030760,512	42					

Tabela B.11 – Análise de variância (ANOVA) dos parâmetros colorimétricos na face tangencial e radial da madeira de *E. benthamii* não tratada.

	tangenera				ao nataua.	
Fonte de variação	Propriedade	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calc	Significância
Entre	L	356,051	1	356,051	35,350	0,000
grupos	a*	22,350	1	22,350	6,216	0,014
	b*	39,026	1	39,026	28,475	0,000
	С	64,859	1	64,859	25,918	0,000
	h	14,161	1	14,161	0,985	0,323
Nos	L	1591,392	158	10,072		
grupos	a*	568,115	158	3,596		
	b*	216,541	158	1,371		
	С	395,396	158	2,503		
	h	2272,238	158	14,381		
Total	L	1947,443	159			
	a*	590,465	159			

b*	255,567	159
С	460,255	159
h	2286,399	159

	0			1		
Fonte de	Propriedade	Soma dos	Graus de	Quadrado	F calc	Significância
variação	Topfiedade	quadrados	liberdade	médio	1 cale	Significancia
Entre	L	177,605	1	177,605	48,111	0,000
grupos	a*	27,519	1	27,519	40,106	0,000
	b*	94,917	1	94,917	46,251	0,000
	С	121,845	1	121,845	46,110	0,000
	h	8,738	1	8,738	8,846	0,004
Nos	L	276,866	75	3,692		
grupos	a*	53,519	78	0,686		
	b*	160,074	78	2,052		
	С	206,112	78	2,642		
	h	77,053	78	0,988		
Total	L	454,471	76			
	a*	81,038	79			
	b*	254,992	79			
	С	327,958	79			
	h	85,792	79			

Tabela B.12 – Análise de variância (ANOVA) dos parâmetros colorimétricos na face tangencial e radial da madeira de *E. benthamii* tratada pelo sistema Plato<sup>®</sup>.

Tabela B.13 – Análise de variância (ANOVA) dos parâmetros colorimétricos na face tangencial e radial da madeira de *E. benthamii* tratada em atmosfera inerte.

tung		ua mauena u	C L. Deninui		i utiliosici	a merte.	
Fonte de	Propriedade	Soma dos	Graus de	Quadrado	F calc	Significância	
variação	Topfiedade	quadrados	liberdade	médio	reale	Significancia	
Entre	L	224,496	1	224,496	16,549	0,000	
grupos	a*	146,258	1	146,258	50,635	0,000	
	b*	683,952	1	683,952	68,818	0,000	
	С	815,313	1	815,313	66,458	0,000	
	h	130,080	1	130,080	27,875	0,000	
Nos grupos	L	4517,282	333	13,565			
	a*	973,414	337	2,888			
	b*	3349,276	337	9,939			
	С	4134,322	337	12,268			
	h	1558,631	334	4,667			
Total	L	4741,778	334				
	a*	1119,672	338				
	b*	4033,227	338				
	С	4949,634	338				
	h	1688,711	335				

Tabela B.14 – Análise de variância (ANOVA) dos parâmetros colorimétricos na face tangencial e radial da madeira de *E. benthamii* tratada pelo sistema Oléothermie.

Fonte de	Propriodada	Soma dos	Graus de	Quadrado	E colo	Significância
variação	Flopfieuade	quadrados	liberdade	médio	reale	
Entre	L	484,014	1	484,014	25,926	0,000
grupos	a*	19,469	1	19,469	5,015	0,026
	b*	106,403	1	106,403	15,520	0,000
	С	108,517	1	108,517	12,149	0,001

	h	0,239	1	0,239	0,046	0,831
Nos grupos	L	3005,717	161	18,669		
	a*	625,022	161	3,882		
	b*	1076,390	157	6,856		
	С	1429,167	160	8,932		
	h	839,148	160	5,245		
Total	L	3489,731	162			
	a*	644,491	162			
	b*	1182,793	158			
	С	1537,684	161			
	h	839,387	161			

\_

Tabela B.15 – Análise de variância (ANOVA) dos parâmetros colorimétricos na face radial da madeira de *E. benthamii* tratada e não tratada.

Fonte de	Propried	Soma dos	Graus de	Quadrado	E colo	Significân
variação	ade	quadrados	liberdade	médio	F calc	cia
Entre	L	56732,872	3	18910,957	1654,838	0,000
grupos	a*	1331,282	3	443,761	150,922	0,000
	b*	13390,942	3	4463,647	826,573	0,000
	С	14181,046	3	4727,015	695,841	0,000
	h	3189,868	3	1063,289	135,604	0,000
Nos	L	4136,820	362	11,428		
grupos	a*	1082,038	368	2,940		
	b*	1965,668	364	5,400		
	С	2493,119	367	6,793		
	h	2854,177	364	7,841		
Total	L	60869,692	365			
	a*	2413,320	371			
	b*	15356,610	367			
	С	16674,165	370			
	h	6044,045	367			

Tabela B.16 – Análise de variância (ANOVA) dos parâmetros colorimétricos na face tangencial da madeira de *E. benthamii* tratada e não tratada.

Fonte de	Propried	Soma dos	Graus de	Ouadrado	<u> </u>	Significânc
variação	ade	quadrados	liberdade	médio	F calc	ia
Entre	L	52707,724	3	17569,241	1202,106	0,000
grupos	a*	1544,304	3	514,768	165,554	0,000
	b*	15349,781	3	5116,594	660,179	0,000
	С	16180,996	3	5393,665	537,622	0,000
	h	4720,490	3	1573,497	304,243	0,000
Nos	L	5349,230	366	14,615		
grupos	a*	1138,031	366	3,109		
	b*	2836,613	366	7,750		
	С	3671,878	366	10,032		
	h	1892,893	366	5,172		
Total	L	58056,954	369			
	a*	2682,335	369			
	b*	18186,394	369			
	С	19852,874	369			
	h	6613,383	369			

Fonte de	D 11	Soma dos	Graus de	Quadrado	<b>F</b> 1	Significân
variação	Propriedade	quadrados	liberdade	médio	F calc	cia
Entre	Extrativos	30,800	3	10,267	72,865	0,000
grupos	Lig. insolúvel	14,054	3	4,685	16,068	0,000
0	Lig. solúvel	0,003	3	0,001	1,790	0,192
	Lig. total	14,251	3	4,750	15,887	0,000
	Glicose	64,359	3	21,453	3,799	0,031
	Xilose	120,774	3	40,258	23,056	0,000
	Galactose	5,237	3	1,746	7,162	0,003
	Arabinose	0,159	3	0,053	4,493	0,018
	Manose	0,042	3	0,014	1,240	0,328
	Hemicelulose	181,673	3	60,558	17,053	0,000
Nos	Extrativos	1,409	10	0,141		
grupos	Lig. insolúvel	4,665	16	0,292		
	Lig. solúvel	0,008	15	0,001		
	Lig. total	4,784	16	0,299		
	Glicose	90,364	16	5,648		
	Xilose	27,938	16	1,746		
	Galactose	3,900	16	0,244		
	Arabinose	0,189	16	0,012		
	Manose	0,182	16	0,011		
	Hemicelulose	56,819	16	3,551		
Total	Extrativos	32,209	13			
	Lig. insolúvel	18,719	19			
	Lig. solúvel	0,011	18			
	Lig. total	19,036	19			
	Glicose	154,724	19			
	Xilose	148,712	19			
	Galactose	9,137	19			
	Arabinose	0,348	19			
	Manose	0,225	19			
	Hemicelulose	238,492	19			

Tabela B.17 – Análise de variância (ANOVA) dos componentes químicos da madeira de *E. benthamii* tratada e não tratada.

## C – ANÁLISE DE VARIÂNCIA PARA AS REGRESSÕES ENTRE AS PROPRIEDADES AVALIADAS E OS COMPONETES QUÍMICOS.

Tabela C.1 – Análise de variância (ANOVA) para a regressão entre a contração e o inchamento tangencial e o teor de galactose da madeira de *E. benthamii* tratada e não tratada

tratada.									
Fonte de	Propriedade	Soma dos	Graus de	Quadrado	F calc	Sig			
variação	Topredade	quadrados	liberdade	médio	I calc	Sig.			
Regressão	CT x galactose	0,582	1	0,582	25,418	0,037			
	IT x galactose	0,674	1	0,674	24,224	0,039			
Resíduo	CT x galactose	0,046	2	0,023					
	IT x galactose	0,056	2	0,028					
Total	CT x galactose	0,628	3						
	IT x galactose	0,730	3						

arabinose da madeira de <i>E. benthamit</i> tratada e não tratada.									
Fonte de	Propriedade	Soma dos	Graus de	Quadrado	E calc	Sig			
variação	Topfiedade	quadrados	liberdade	médio	1º cale	Sig.			
Regressão	TUE x extrativos	9,365	2	4,683	1940,049	0,016			
	TUE x arabinose	0,650	1	0,650	36,954	0,026			
Resíduo	TUE x extrativos	0,002	1	0,002					
	TUE x arabinose	0,035	2	0,018					
Total	TUE x extrativos	9,368	3						
	TUE x arabinose	0,685	3						

Tabela C.1 – Análise de variância (ANOVA) para a regressão entre o teor de umidade de equilíbrio e o teor de extrativos e entre o teor de umidade de equilíbrio e o teor de arabinose da madeira de *E. benthamii* tratada e não tratada.