



**EFEITO DO ÁCIDO CÍTRICO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE  
MADEIRAS SÓLIDAS DO GÊNERO *Pinus* SUBMETIDAS A TRATAMENTO  
TERMOMECÂNICO**

**MATHEUS COUTO CRISÓSTOMO**

**TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL**

**EFEITO DO ÁCIDO CÍTRICO NAS PROPRIEDADES  
TECNOLÓGICAS DE MADEIRAS SÓLIDAS DO GÊNERO *Pinus*  
SUBMETIDAS A TRATAMENTO TERMOMECÂNICO**

**MATHEUS COUTO CRISOSTOMO**

**ORIENTADOR: CLAUDIO HENRIQUE SOARES DEL MENEZZI  
TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS**

**BRASÍLIA/DF: OUTUBRO – 2022**

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

**“EFEITO DO ÁCIDO CÍTRICO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE  
MADEIRAS SÓLIDAS DO GÊNERO *Pinus* SUBMETIDAS A TRATAMENTO  
TERMOMECÂNICO**

**MATHEUS COUTO CRISÓSTOMO**

**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 OBTENÇÃO DO GRAU DE  
DOUTOR.**

**APROVADA POR:**

Prof<sup>o</sup> Dr. Claudio Henrique Soares Del Menezzi (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB);  
(Orientador)

Prof<sup>o</sup> Dr. Ailton Teixeira do Vale (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB);  
(Examinador Interno)

Prof<sup>a</sup> Dra. Luisa Hora de Carvalho (Instituto Politécnico de Viseu – IPV);  
(Examinador Externo)

Prof<sup>o</sup> Dr. Divino Eterno Teixeira (Serviço Florestal Brasileiro – IBAMA);  
(Examinador Externo)

Prof<sup>o</sup> Dr. Joaquim Carlos Gonzalez (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB);  
(Examinador Suplente)

**Brasília, 31 de outubro de 2022**

## FICHA CATALOGRÁFICA

CRISOSTOMO, MATHEUS COUTO

EFEITO DO ÁCIDO CÍTRICO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE MADEIRAS SÓLIDAS DO GÊNERO *Pinus* SUBMETIDAS A TRATAMENTO TERMOMECAÂNICO. 2022.

183p., 210 x 297 mm (EFL/FT/UNB), Doutor, Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Florestal

1. Ácido Cítrico

2. Estabilização dimensional

3. Tratamento termomecânico

4. Madeira sólida

I. EFL/FT/UNB

II. Título (série)

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

CRISOSTOMO, M. C. (2022). EFEITO DO ÁCIDO CÍTRICO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE MADEIRAS SÓLIDAS DO GÊNERO *Pinus* SUBMETIDAS A TRATAMENTO TERMOMECAÂNICO. Tese de Doutorado em Ciências Florestais, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 183p.

## CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Matheus Couto Crisóstomo.

TÍTULO: Efeito do Ácido Cítrico nas Propriedades Tecnológicas de Madeiras Sólidas do Gênero *Pinus* Submetidas a Tratamento Termomecânico.

GRAU: Doutor

ANO: 2022

É concedida à Universidade de Brasília, permissão para reproduzir e divulgar cópias totais ou parciais desta Tese de doutorado, para fins acadêmicos e científicos, desde que citada a fonte.

---

Matheus Couto Crisóstomo  
QI 01 Bloco S Apartamento 305.  
Guará I – Distrito Federal.

## AGRADECIMENTOS

Em virtude dos pouco mais de quatro anos que se passaram ao longo desta etapa, e por consequência, de mais uma meta atingida, gostaria de agradecer:

- À Rayssa, minha esposa, namorada, amiga, por estar comigo ao longo de toda esta jornada, apoiando e motivando para que eu seguisse em frente, sempre em prol de alcançarmos nossas metas;
- Aos meus pais, Claudia e Juan, pelo amor incondicional, e por todo o esforço que fizeram para me proporcionar tudo aquilo que sou hoje;
- Aos meus companheiros caninos, Chewie e Logan, sempre dispostos a proporcionar alegrias, e, que nas devidas proporções, compreenderam a minha ausência durante minha estadia em Göttingen;
- Ao meu orientador, Prof<sup>o</sup> Dr. Claudio Henrique Soares Del Menezzi, pela idealização do projeto, e pela orientação, cujas críticas e sugestões sempre tiveram como objetivo a excelência deste trabalho;
- Ao Prof<sup>o</sup> Dr. Holger Miltz, pelo interesse e oportunidade de permitir que parte deste trabalho fosse realizada na Universidade Georg August Göttingen, Alemanha;
- À Prof<sup>a</sup> Dra. Luisa Hora de Carvalho e ao Prof<sup>o</sup> Dr. Jorge Martins pelo interesse e oportunidade de permitir que parte deste trabalho fosse realizado na Universidade do Porto, Portugal, e no Instituto Politécnico de Viseu, Portugal;
- Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Florestal (EFL), e da Fazenda Água Limpa (FAL), pelo apoio prestado no dia a dia;
- Aos colegas Maik e Kasia da Universidade de Göttingen pelo auxílio prestado durante a minha estadia na Alemanha;
- Ao colega Nuno do Instituto Politécnico de Viseu pelo auxílio prestado durante minhas visitas à Viseu, Portugal.
- À colega Sandra da Universidade do Porto pelo auxílio prestado durante minha estada no LEPABE
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de pesquisa;
- À Fundação de Apoio à Pesquisa (FAP-DF), pela concessão de auxílio financeiro para participação em eventos científicos.
- À Agência Alemã de Intercâmbio Acadêmico (DAAD), pela concessão de bolsa de intercâmbio.

*“Há de surgir  
Uma estrela no céu  
Cada vez que ocê sorrir  
Há de apagar  
Uma estrela no céu  
Cada vez que ocê chorar*

*O contrário também  
Bem que pode acontecer  
De uma estrela brilhar  
Quando a lágrima cair  
Ou então  
De uma estrela cadente se jogar  
Só pra ver  
A flor do seu sorriso se abrir...”*

Trecho de Estrela, de Gilberto Gil.

*Dedico este trabalho à minha querida  
filha Aurora que está por vir.*

## RESUMO

### EFEITO DO ÁCIDO CÍTRICO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE MADEIRAS SÓLIDAS DO GÊNERO *Pinus* SUBMETIDAS A TRATAMENTO TERMOMECÂNICO

Autor: Matheus Couto Crisóstomo  
Orientador: Dr. Claudio Henrique Soares Del Menezzi  
Programa de Pós-graduação em Ciências Florestais  
Brasília, 31 de outubro de 2022

O presente estudo teve como objetivo avaliar o efeito do ácido cítrico na estabilidade dimensional de peças de madeira sólida do gênero *Pinus*, as quais foram submetidas a tratamento termomecânico. Foi realizado teste preliminar para quantificar a influência de diferentes temperaturas de prensagem (170°C, e 190°C), e concentrações de ácido cítrico (0%, 5%, e 10%) sobre as propriedades físicas do material. Após escolha dos melhores tratamentos (170°C e 5% e 10% de ácido cítrico), foi avaliado o efeito destes sobre as propriedades químicas (MIR, MEV e pH), sobre seu Perfil de densidade utilizando microtomografia de raios X, sobre sua resistência ao envelhecimento por meio de ensaio de abrasão, e sobre a suas propriedades superficiais (Colorimetria, Molhabilidade e Dureza Janka). O resultado da análise química permitiu observar um aumento da presença de grupos funcionais do tipo éster, assim como uma maior cobertura e acidez da superfície. A técnica de densitometria permitiu observar a formação de picos de densidade na superfície em que foi aplicado o ácido. Foi possível verificar também um aumento da resistência à abrasão decorrente da aplicação do ácido cítrico. Por último, a aplicação do ácido promoveu um maior escurecimento da superfície da madeira, assim como uma redução significativa na sua permeabilidade, e um aumento da dureza da sua superfície.

**Palavras-chave:** ácido cítrico, tratamento termomecânico, estabilidade dimensional, madeira sólida.

## ABSTRACT

### EFFECT OF CITRIC ACID ON TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF SOLID WOOD OF GENUS *Pinus* SUBMITTED TO THERMO-MECHANICAL DENSIFICATION

Author: Matheus Couto Crisóstomo  
Advisor: Dr. Claudio Henrique Soares Del Menezzi  
Post-graduate Program on Forest Science  
Brasilia, October 31 of 2022

The present study aimed to evaluate the effect of the citric acid on the dimensional stability on solid pine wood, which were submitted to thermomechanical treatment. A preliminary test was performed to evaluate the influence of different temperatures of pressing (170°C and 190°C) and concentrations of citric acid (0%, 5% and 10%) over the physical properties of wood. After choosing the best treatments (170°C and 5% and 10% of citric acid) it was evaluate the effect of these on the chemical properties (SEM, FTIR and pH), on the density profile using an X-ray microtomography, on the resistance to ageing through abrasion test, and on the surface properties (colorimetry, wettability and Janka hardness). The result of the chemical analysis allowed to observe an increase of the presence of ester functional groups, as well as a better coverage and higher acidity of the surface. The density profile technique allowed to observe the formation of peaks of density on the surface where the acid was applied. It was also possible to verify an increase in the resistance to abrasion because of the application of the citric acid. Lastly, the application of the acid provoked a darkening on the surface of the wood, as well as a significant reduction in the wettability, and an increase in the hardness of the surface.

**Keywords:** citric acid, thermo-mechanical modification, dimensional stability, solid timber.



## SUMARIO

RESUMO .....	VI
ABSTRACT .....	VII
SUMÁRIO .....	VIII
LISTA DE FIGURAS .....	X
LISTA DE TABELAS .....	XIII
LISTA DE SIMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACOES .....	XIV

## DESCRIÇÃO GERAL DO TRABALHO ..... 18

### 1 INTRODUÇÃO ..... 18

1.1 OBJETIVO .....	19
1.2 HIPOSES .....	20

### 2 REFERENCIAL TEORICO..... 21

2.1 O GÊNERO <i>PINUS</i> .....	21
2.2 FATORES INERENTES  MADEIRA.....	22
2.2.1 <i>Propriedades Físicas</i> .....	22
2.2.2 <i>Propriedades Mecânicas</i> .....	23
2.3 ESTABILIDADE DIMENSIONAL DA MADEIRA .....	23
2.3.1 <i>Interação madeira-ambiente</i> .....	23
2.3.2 <i>Anisotropia</i> .....	24
2.3.3 <i>Defeitos</i> .....	26
2.3.4 <i>Tensões de inchamento</i> .....	28
2.4 MODIFICAÇÃO TERMOMECANICA .....	30
2.4.1 <i>Alterações nas Propriedades Físicas</i> .....	32
2.5 ÁCIDO CÍTRICO .....	33
2.5.1 <i>Modificação por ácido cítrico em madeira</i> .....	34
2.6 ANÁLISE QUÍMICA .....	35
2.6.1 <i>Espectroscopia no infravermelho</i> .....	35
2.6.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura</i> .....	37
2.6.3 <i>pH</i> .....	39
2.7 PERFIL DE DENSIDADE .....	40
2.7.1 <i>Densitometria de raios X</i> .....	40
2.8 RESISTÊNCIA AO ENVELHECIMENTO .....	41
2.8.1 <i>Abrasão</i> .....	41
2.9 PROPRIEDADES SUPERFICIAIS .....	43
2.9.1 <i>Colorimetria</i> .....	43
2.9.2 <i>Molhabilidade</i> .....	45
2.9.3 <i>Dureza</i> .....	47

**CAPÍTULO I - ESTUDO EXPLORATÓRIO PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DO TRATAMENTO TERMOMECÂNICO E DA QUANTIDADE DE ÁCIDO CÍTRICO A SER APLICADA EM MADEIRA SÓLIDA DE *PINUS SP.* ..... 48**

**1 INTRODUÇÃO ..... 48**

**2 MATERIAIS E MÉTODOS ..... 50**

2.1 MATERIAL LIGNOCELULÓSICO ..... 50

2.2 TESTE PRELIMINAR..... 50

2.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA ..... 50

2.3.1 *Preparo da solução de ácido cítrico e aplicação* ..... 50

2.4 TRATAMENTO TERMOMECÂNICO..... 52

2.4.1 *Resistência à compressão perpendicular ( $f_c, 90^\circ$ )*..... 52

2.4.2 *Prensagem do material*..... 53

2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS ..... 56

2.5.1 *Massa específica aparente*..... 56

2.5.2 *Ensaio de Absorção de água e Inchamento em espessura*..... 56

2.6 ANÁLISE DOS DADOS ..... 58

**3 RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... 59**

3.1 TRATAMENTO TERMOMECÂNICO..... 59

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS ..... 68

3.2.1 *Absorção de água e Inchamento em espessura*..... 68

**4 CONSIDERAÇÕES FINAIS ..... 87**

**CAPÍTULO II - EFEITO DO TEOR DE ÁCIDO CÍTRICO SOBRE AS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E QUÍMICAS DE MADEIRAS DE *PINUS SYLVESTRIS* SUBMETIDAS A TRATAMENTO TERMOMECÂNICO ..... 88**

**1 INTRODUÇÃO ..... 88**

**2 MATERIAIS E MÉTODOS ..... 90**

2.1 MATERIAL LIGNOCELULÓSICO ..... 90

2.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA ..... 91

2.3 TRATAMENTO TERMOMECÂNICO..... 91

2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS ..... 93

2.4.1 *Massa específica aparente*..... 93

2.4.2 *Ensaio de absorção de água e Inchamento em espessura* ..... 93

2.5	ANÁLISE DOS DADOS .....	94
2.6	ANÁLISE QUÍMICA .....	94
2.6.1	<i>Espectroscopia de Médio Infravermelho (MIR)</i> .....	94
2.6.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	95
2.6.3	<i>Medição do pH</i> .....	96
2.7	DENSITOMETRIA .....	97
2.8	RESISTÊNCIA AO ENVELHECIMENTO.....	98
2.8.1	<i>Ensaio de Abrasão</i> .....	98
2.9	PROPRIEDADES SUPERFICIAIS .....	99
2.9.1	<i>Colorimetria da madeira</i> .....	99
2.9.2	<i>Ensaio de Molhabilidade</i> .....	101
2.9.3	<i>Ensaio de Dureza</i> .....	101
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>103</b>
3.1	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA .....	103
3.1.1	<i>Tratamento termomecânico</i> .....	103
3.1.2	<i>Propriedades físicas</i> .....	106
3.2	ANÁLISE QUÍMICA .....	110
3.2.1	<i>Espectroscopia de Médio Infravermelho (MIR)</i> .....	110
3.2.2	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	112
3.2.3	<i>Medição de pH</i> .....	114
3.3	DENSITOMETRIA .....	116
3.4	RESISTENCIA A ABRASÃO.....	118
3.5	PROPRIEDADES SUPERFICIAIS .....	121
3.5.1	<i>Colorimetria da madeira</i> .....	121
3.5.2	<i>Ensaio de Molhabilidade</i> .....	128
3.5.3	<i>Ensaio de Dureza</i> .....	130
<b>4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>132</b>
	<b>CONCLUSÕES GERAIS E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>133</b>
	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>134</b>
	<b>APENDICE I .....</b>	<b>152</b>
	<b>APENDICE II.....</b>	<b>169</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Face Tangencial (A) e Radial (B) de madeira de <i>Pinus</i> sp. Fonte: IPT (2017).....	21
<b>Figura 2.</b> Gráfico Psicrométrico demonstrando mudanças nas condições do ar causadas pela seca, umidade e calor. Adaptado de SUCHLANDS (2004). .....	24
<b>Figura 3.</b> Principais sentidos da madeira sólida (VARELA, 2009). .....	25
<b>Figura 4.</b> Relação entre o volume de água absorvido pela madeira e o seu inchamento apresentado. Adaptado de (SUCHSLAND, 2004). .....	26
<b>Figura 5.</b> Inchamento apresentado pela madeira nos seus três sentidos. Adaptado de (SUCHSLAND, 2004).....	27
<b>Figura 6.</b> Formas de empenamento da madeira. Adaptado de NBR-9487 (1986).....	27
<b>Figura 7.</b> Relação entre o incremento de carga de compressão nas colunas e suas respectivas deformações. Adaptado de: SUCHSLAND (2004). .....	29
<b>Figura 8.</b> Relação entre a força e a tensão (SUCHSLAND, 2004).....	29
<b>Figura 9.</b> Flambagem de coluna que apresenta restrição mecânica nas suas extremidades, como consequência da expansão da madeira. Adaptado de SUCHSLAND (2004).....	30
<b>Figura 10.</b> Variação no módulo de elasticidade de um polímero amorfo de acordo com a temperatura (A) e a temperatura de transição vítrea dos componentes isolados da madeira em função do teor de umidade (B). Adaptado de: SANDBERG e NAVI (2007) e SALMEN (1982).....	31
<b>Figura 11.</b> Esquema de modificação termomecânica, e técnicas aplicadas para reduzir o efeito do “ <i>Shape memory</i> ”. Adaptado de: NAVI e SANDBERG (2012).....	32
<b>Figura 12.</b> Molécula de ácido cítrico. Fonte: PASTORE <i>et al.</i> (2011).....	33
<b>Figura 13.</b> Espectro eletromagnético. Fonte: INPE (2019) .....	36
<b>Figura 14.</b> Aspecto geral dos espectros de infravermelho obtidos da madeira. (NISGOSKI, 2005). .....	37
<b>Figura 15.</b> Esquema de funcionamento da técnica de Microscopia eletrônica de varredura. Fonte: CAVALHEIRO (2018).....	38
<b>Figura 16.</b> Superfície de madeira de <i>Pinus taeda</i> obtida através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Fonte: (VIANA <i>et al.</i> , 2021).....	39
<b>Figura 17.</b> Esquema de determinação de pH da madeira com auxílio de eletrodo. Adaptado de: JIROUŠ-RAJKOVIĆ (2004) .....	40
<b>Figura 18.</b> Variação de densidade de madeira e carvão de <i>Eucalyptus grandis</i> obtidas utilizando técnica de densitometria de raios X. Fonte: CAVALHEIRO (2018) .....	41

<b>Figura 19.</b> Ensaio de abrasão (A) e amostra de madeira laminada ensaiada (B). Fonte: FORMICA (2019).....	42
<b>Figura 20.</b> Taxa de desgaste à abrasão das espécies de madeiras. Adaptado de: TEIXEIRA <i>et al.</i> (2019).....	42
<b>Figura 21.</b> Espectro Eletromagnético (DE MORAES, 2002).....	43
<b>Figura 22.</b> Técnica utilizada para medida de cor pelo Colorímetro (A), e pelo Espectrofotômetro (B). Fonte: DELTACOLOR (2013).....	44
<b>Figura 23.</b> Distribuição de cores e parâmetros colorimétricos no Sistema CIELAB 1976. Adaptado de: MOHAMMADI <i>et al.</i> (2015).....	45
<b>Figura 24.</b> Ângulo de contato para uma gota sobre uma superfície sólida. Fonte: (WOLF <i>et al.</i> , 2006).....	46
<b>Figura 25.</b> Esquema de corte das amostras de 15 cm x 15 cm x 2,5 cm, a partir da peça de madeira sólida de <i>Pinus</i> sp., e dos corpos-de-prova para os ensaios de propriedades físicas, a partir das amostras desdobradas. Onde: AA/IE: Absorção de água e Inchamento em espessura. ....	50
<b>Figura 26.</b> Preparação da solução de ácido cítrico. Ácido cítrico anidrido em pó e água (a), e solução formada após a mistura na proporção 1:1.....	51
<b>Figura 27.</b> Acondicionamento das amostras em estufa para reação do ácido cítrico com a madeira.....	51
<b>Figura 28.</b> Aspecto visual das amostras de <i>Pinus</i> sp. após aplicação do tratamento.....	52
<b>Figura 29.</b> Aplicação do tratamento termomecânico em madeira sólida de <i>Pinus</i> sp. ....	53
<b>Figura 30.</b> Diagrama de variação de pressão e temperatura do tratamento termomecânico. .	54
<b>Figura 31.</b> Balança digital (A), Relógio comparador (B), e Estufa com circulação forçada de ar (C). ....	56
<b>Figura 32.</b> Temperatura interna da madeira de <i>Pinus</i> sp. e ajustes realizados pela prensa durante os tratamentos aplicados. ....	59
<b>Figura 33.</b> Valores médios da taxa de compactação (TxC) da madeira de <i>Pinus</i> sp. dos seis tratamentos e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados. Onde: Colunas com letra diferente apresentam diferença estatística para Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.	61
<b>Figura 34.</b> Valores médios da taxa de densificação (TxD) da madeira de <i>Pinus</i> spp dos seis tratamentos e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados.	

Onde: Colunas com letra diferente apresentam diferença estatística para Teste de Tukey ao nível de 5% de significância. 63

<b>Figura 35.</b> Valores médios da perda de massa (PM) dos seis tratamentos e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados. ....	65
<b>Figura 36.</b> Valores médios da densidade final ( $\rho_f$ ) dos seis tratamentos e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados. ....	67
<b>Figura 37.</b> Taxa de absorção de água da madeira de <i>Pinus</i> sp. para os seis tratamentos avaliados no teste preliminar. ....	70
<b>Figura 38.</b> Taxa de inchamento em espessura da madeira de <i>Pinus</i> sp. para os seis tratamentos avaliados no teste preliminar. ....	71
Figura 39. Aspecto visual dos corpos-de-prova após o ensaio de absorção de água e inchamento em espessura. ....	72
<b>Figura 40.</b> Absorção de água da madeira de <i>Pinus</i> sp. após 2 horas de imersão (AA 2h) para os tratamentos avaliados, e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados. ....	73
<b>Figura 41.</b> Absorção de água da madeira de <i>Pinus</i> sp. após 24 horas de imersão (AA 24h) para os seis tratamentos avaliados, e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados. ....	74
<b>Figura 42.</b> Teor de umidade de equilíbrio (TUE) da madeira de <i>Pinus</i> sp. para os seis tratamentos avaliados, e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados. ....	77
<b>Figura 43.</b> Interação entre os fatores temperatura e ácido cítrico para as propriedades de Absorção de água após 2 horas de imersão (A), 24 horas de imersão (B) e Teor de Umidade de Equilíbrio (C). ....	78
<b>Figura 44.</b> Inchamento em espessura após 2 horas de imersão (IE 2h) dos seis tratamentos e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados. ....	80
<b>Figura 45.</b> Inchamento em espessura após 24 horas de imersão (IE 24h) dos seis tratamentos e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados. ....	81
<b>Figura 46.</b> Taxa de não-retorno em espessura (TNRE) dos seis tratamentos e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados. ....	83

<b>Figura 47.</b> Interação entre os fatores temperatura e ácido cítrico para as propriedades de Inchamento em espessura em 2 horas de imersão (A), 24 horas de imersão (B) e Taxa de Não Retorno em Espessura (C). .....	85
<b>Figura 48.</b> Esquema de corte das amostras de 15 cm x 15 cm x 2,5 cm, a partir da peça de madeira sólida de <i>Pinus sylvestris</i> , e dos corpos-de-prova para os ensaios de propriedades físicas, a partir das amostras desdobradas. Onde: AA/IE: Absorção de água e Inchamento em espessura. ....	90
<b>Figura 49.</b> Esquema de corte das amostras de 15 cm x 15 cm x 2,5 cm, a partir da peça de madeira sólida de <i>Pinus sylvestris</i> , e dos corpos-de-prova para os ensaios de propriedades físicas, a partir das amostras desdobradas. Onde: 1 = Colorimetria; 2 = Molhabilidade; 3 = Dureza; 4 = Abrasão; 5 = Análise química; 6 = Densitometria. ....	91
<b>Figura 50.</b> Aplicação de tratamento termomecânico em madeira de <i>Pinus sylvestris</i> . ....	92
<b>Figura 51.</b> Balança digital (A), Relógio comparador (B), e Estufa com circulação forçada de ar (C). ....	93
<b>Figura 52.</b> Espectrômetro <i>BRUKER ALPHA</i> com acessório grampo(A), processo de obtenção de lâminas (B), e lâminas de amostras (C). ....	95
<b>Figura 53.</b> Microscópio <i>PHENOM XL</i> (A) e amostras de <i>Pinus sylvestris</i> preparadas para análise MEV (B). ....	96
<b>Figura 54.</b> Medidor de pH <i>INOLAB pH 7110</i> medindo a atividade do íon hidrogênio em amostra de <i>Pinus sylvestris</i> . ....	97
<b>Figura 55.</b> Medidor de densitometria (A) e compartimento das amostras (B). ....	98
<b>Figura 56.</b> Abrasímetro <i>TABER ABRASER 5135</i> utilizado no ensaio de abrasão (A) e amostra ensaiada (B). ....	99
<b>Figura 57.</b> Espectrofotômetro utilizado no ensaio de colorimetria (A) e sistema <i>CIELAB</i> (B). Fonte: X-RITE (2019); MOHAMMADI <i>et al.</i> (2015) .....	100
<b>Figura 58.</b> Goniômetro utilizado para ensaio de molhabilidade. ....	101
<b>Figura 59.</b> Máquina Universal de Ensaios <i>Zwick Z010</i> (A) e corpo de prova testado em ensaio de Dureza Janka (B). ....	102
<b>Figura 60.</b> Aspecto visual de peças de cerne (A) e Alburno (B) de <i>Pinus sylvestris</i> após aplicação de tratamento termomecânico. ....	103
<b>Figura 61.</b> Valores médios das taxas de compressão, densificação, e perda de massa, e comparativo entre a massa específica aparente antes e após aplicação do tratamento termomecânico para a madeira de <i>Pinus sylvestris</i> .	

Onde: TxC – Taxa de compressão; TxD – Taxa de densificação; PM – Perda de massa. \* - diferença significativa para ANOVA ao nível de 5% de significância. 105

**Figura 62.** Absorção de água da madeira de *Pinus sylvestris* após 2 e 24 horas de imersão, e Teor de umidade de equilíbrio para os tratamentos avaliados. Onde:

AA – Absorção de água; TUE – Teor de umidade de equilíbrio. \* - diferença significativa para ANOVA ao nível de 5% de significância. Valores seguidos pela mesma letra não são estatisticamente diferentes de acordo com o Teste de Tukey. 107

**Figura 63.** Inchamento em espessura da madeira de *Pinus sylvestris* após 2 e 24 horas de imersão, e Taxa de não retorno em espessura para os tratamentos avaliados.

Onde: IE – Inchamento em espessura; TNRE – Taxa de não retorno em espessura. \* - diferença significativa para ANOVA ao nível de 5% de significância. Valores seguidos pela mesma letra não são estatisticamente diferentes de acordo com o Teste de Tukey. 109

**Figura 64.** Espectros de MIR da madeira de *Pinus sylvestris* para os tratamentos avaliados. .... 111

**Figura 65.** Análise de MEV da madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados. .... 113

**Figura 66.** pH da madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados ..... 114

**Figura 67.** Variação do pH da madeira de *Pinus sylvestris* ao longo do tempo. .... 115

**Figura 68.** Perfil de densidade da madeira de *Pinus sylvestris* para os tratamentos avaliados. .... 117

**Figura 69.** Abrasion and wear rate of *Pinus sylvestris* for each treatment. .... 119

**Figura 70.** Aspecto visual das amostras após o ensaio de abrasão ..... 121

**Figura 71.** Superfície da madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados. .... 121

**Figura 72.** Valores médios dos parâmetros colorimétricos da madeira de *Pinus sylvestris* para os tratamentos avaliados. .... 124

**Figura 73.** Ângulo de contato médio da madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados..... 128

**Figura 74.** Variação do ângulo de contato da madeira de *Pinus sylvestris* ao longo do tempo. .... 129

**Figura 75.** Dureza Janka da madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados. .... 130



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Valores médios de massa específica da madeira de diferentes espécies florestais.	22
<b>Tabela 2.</b> Potencial de uso da madeira a partir da determinação de suas propriedades mecânicas. Adaptado de: DE CARVALHO (1997).	23
<b>Tabela 3.</b> Arranjo experimental do teste preliminar.	52
<b>Tabela 4.</b> Classificação da variação total da cor ( $\Delta E$ ) de madeiras.	100
<b>Tabela 5.</b> Variação total da cor ( $\Delta E$ ) da madeira de <i>Pinus sylvestris</i> para os tratamentos avaliados.	127

## LISTA DE SIMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

AA	Absorção de água
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
cm	centímetro
CV	Coeficiente de Variação
FAL	Fazenda Água Limpa
fc90°	Resistência à compressão perpendicular às fibras
FT	Faculdade de Tecnologia
IE	Inchamento em espessura
m	metro
mm	milímetro
MPa	Mega-Pascal
N	Newton
PM	Perda de massa
T <sub>f</sub>	Espessura final após 12 meses de exposição
T <sub>g</sub>	Temperatura de Transição Vítrea
T <sub>i</sub>	Espessura inicial prévia à exposição
TNRE	Taxa de não-retorno em espessura
TUE	Teor de umidade de Equilíbrio
TxC	Taxa de compactação
TxD	Taxa de densificação
UnB	Universidade de Brasília
$\rho$	Massa específica aparente
°C	Graus Celsius

## DESCRIÇÃO GERAL DO TRABALHO

---

### 1 INTRODUÇÃO

A madeira é um material renovável que apresenta diversas qualidades, bem como ampla versatilidade de transformação para atender os mais diversos usos. Entretanto, a forte pressão exploratória sobre as florestas nativas, a conscientização ambiental, e os processos de certificação florestal tiveram como consequência a necessidade de desenvolvimento tecnológico, buscando aumentar o conhecimento sobre novas espécies florestais, e reduzir problemas comuns da madeira como a anisotropia, a estabilidade dimensional e a durabilidade natural.

Dentro desse contexto, diversos métodos e tratamentos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de tornar as madeiras de reflorestamento mais competitivas para finalidades mais nobres. Um deles é o uso combinado de temperatura e pressão, conhecido como modificação termomecânica. Neste processo, a madeira tem suas propriedades modificadas através da compressão em condições que não levem à fratura da sua estrutura, de modo que a aplicação da carga leva ao aumento de sua densidade como consequência da redução dos espaços vazios dos lumens na madeira (NAVI e SANDBERG, 2012).

A aplicação de tratamentos termomecânicos com o objetivo de densificar madeira sólida é um processo já estabelecido no sentido de melhorar as suas propriedades físicas e mecânicas (BLOMBERG *et al.*, 2005; HALLER e WEHSENER, 2004; KUBOJIMA *et al.*, 2007; MORSING e HOFFMEYER, 1998; NAVI e GIRARDET, 2000; WELZBACHER *et al.*, 2008; YOSHIHARA e TSUNEMATSU, 2007). Entretanto, sabe-se que após a densificação a madeira apresenta elevado grau de instabilidade, podendo retornar à sua condição original como consequência do seu caráter elástico (SUCHSLAND, 2004); ou devido ao seu caráter higroscópico, ao entrar em contato com água líquida (INOUE *et al.*, 2007; NAVI e GIRARDET, 2000), ou até mesmo ao estar exposta a ambientes com elevado teor de umidade (HSU *et al.*, 1988).

Segundo ROCHA *et al.* (1988), quando a madeira está sujeita a deformação dentro do limite proporcional, isto é, naquele intervalo em que o acréscimo de uma carga específica leva à uma deformação proporcional à carga aplicada, a madeira tende a retornar à sua condição original após a retirada da carga. Dessa forma, ao aplicar tratamentos termomecânicos sobre a madeira, é recomendável que a carga aplicada permita atingir o nível de deformação além do

limite de proporcionalidade (deformação plástica), resultando em um material de menor resistência mecânica, porém com maior estabilidade dimensional.

Quanto à instabilidade causada pela presença de água ou umidade, HOMAN *et al.* (2000) destaca que a estrutura polimérica da parede celular consiste em celulose, hemicelulose, e lignina, polímeros que apresentam grupos hidroxílicos, sendo estes os responsáveis pela interação entre a água e a madeira. Dessa forma, estudos vêm sendo realizados com o objetivo de reduzir a higroscopicidade da madeira. Entre eles, destaca-se a modificação química, a qual possui como princípio a substituição dos grupos hidroxílicos por grupos mais hidrofóbicos através de processos químicos (MILITZ *et al.*, 1997).

MARSHALL *et al.* (1999) afirmam que o tratamento com ácido cítrico seguido de aquecimento leva à formação de produtos de condensação, tal como o anidrido de ácido cítrico. Ainda segundo os autores, O anidrido possui a capacidade de reagir com os grupos hidroxílicos presentes na madeira, e introduz grupos carboxilato, reduzindo assim a higroscopicidade da madeira. Contudo, os estudos utilizando madeira modificada com ácido cítrico tiveram como objetivo avaliar o potencial da madeira modificada na adsorção de metais pesados (DA SILVA e FERNANDES, 2010; RODRIGUES *et al.*, 2006), e como adesivo para confecção de painéis reconstituídos (DEL MENEZZI *et al.*, 2018; NAKAMURA, 2018; PEREIRA, 2017; UMEMURA *et al.*, 2012a; WIDYORINI *et al.*, 2016a), de maneira que o potencial desta modificação para fins de estabilização dimensional de madeira sólida após a densificação ainda não foi avaliado.

Neste contexto, este trabalho visa a apurar o efeito da modificação química de madeira sólida de *Pinus* sp. submetida a tratamento termomecânico, através da aplicação de ácido cítrico, visando melhorar à sua estabilidade dimensional.

## **1.1 OBJETIVO**

O objetivo geral do trabalho consiste em avaliar o efeito do ácido cítrico na estabilidade dimensional de madeira sólida de *Pinus* submetido a tratamento termomecânico, testando parâmetros como temperatura de prensagem, quantidade de ácido cítrico.

Para organização dos objetivos específicos, o trabalho foi dividido em dois capítulos:

- Capítulo I: Estudo exploratório para determinação dos parâmetros do tratamento termomecânico e da quantidade de ácido cítrico a ser aplicada em madeira sólida de *Pinus* sp.;
- Capítulo II: Efeito do ácido cítrico sobre as propriedades químicas e superficiais de madeiras de *Pinus sylvestris* submetidas a tratamento termomecânico;

Como objetivos específicos destacam-se:

- Avaliar o efeito do ácido cítrico sobre a estabilidade dimensional de madeira sólida de *Pinus* submetida a tratamento termomecânico;
- Avaliar o efeito do tratamento proposto através de análise química (MIR, MEV e pH);
- Avaliar o efeito do tratamento proposto no perfil de densidade através de técnica de densitometria de raios-x;
- Avaliar o efeito do tratamento proposto sobre as propriedades superficiais (colorimetria, molhabilidade, e dureza);
- Avaliar a resistência do tratamento proposto ao envelhecimento, por meio de ensaio de abrasão.

## 1.2 HIPÓTESES

A aplicação de ácido cítrico é uma técnica que melhora a estabilidade dimensional de madeira sólida de *Pinus* sp. submetida a tratamento termomecânico, assim como também melhora as propriedades tecnológicas deste material.

**NOTA:** O presente estudo foi idealizado para ser realizado na sua totalidade com amostras de madeira de *Pinus* sp. No entanto, tendo em vista os diversos contratempos gerados pela pandemia de COVID-19 e a impossibilidade de realizar atividades presenciais na Universidade de Brasília, o Capítulo I foi realizado com madeira de *Pinus* sp. (pré-pandemia), e o Capítulo II foi realizado com madeira de *Pinus sylvestris* (pós-pandemia), capítulo este realizado graças a uma parceria estabelecida com o Professor Holger Militz, da Universidade de Göttingen, Alemanha.

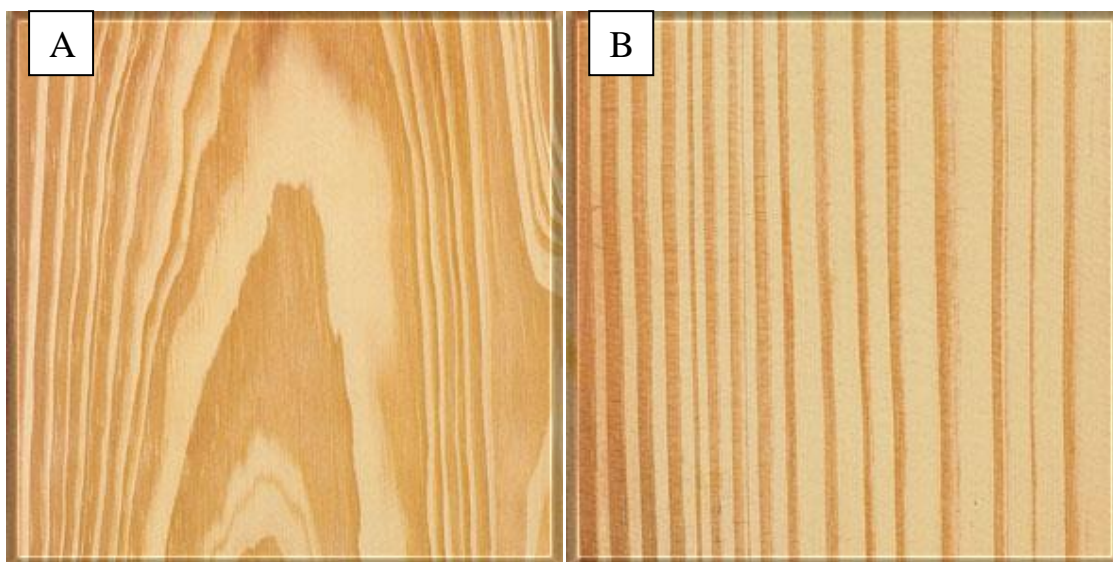
## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 O GÊNERO *Pinus*

O gênero *Pinus*, pertencente à ordem Pinales, ocorre em todo hemisfério Norte, sendo que o *Pinus taeda* e o *Pinus elliottii*, espécies mais comuns do gênero, são originários do Canadá e dos Estados Unidos (NOGUEIRA, 2003).

No Brasil, os plantios de florestas de *Pinus* sp. foram introduzidos em 1947, e se adaptaram bem as novas condições ambientais, especialmente na região sul (SFB, 2016). Atualmente representam a segunda espécie com maior área de floresta plantada (2.079.162 ha), ficando apenas atrás do Eucalipto (IBGE, 2016).

A madeira de *Pinus* sp. (Figura 1) é geralmente de coloração clara, com cerne e alborno indistintos, cheiro e gosto característicos, grã direita e textura final (IPT, 2017).



**Figura 1.** Face Tangencial (A) e Radial (B) de madeira de *Pinus* sp. Fonte: IPT (2017).

Quanto às propriedades físicas, é comumente referida como “Softwood”, isto é, madeira leve ou de baixa densidade (BERTOLINI, 2011). É uma espécie de baixíssima resistência natural, com durabilidade inferior a dois anos quando utilizada em contato direto com o solo (BARILLARI, 2002).

No país, as madeiras do gênero *Pinus* sp. são oriundas de plantios de reflorestamento das Regiões Sul e Sudeste, sendo utilizadas principalmente no setor da construção civil, na forma de forros, painéis, lambris e guarnições, situações consideradas pouco exigentes. São utilizadas também no setor de movelaria, para a confecção de chapas (aglomerados, madeira laminada colada (MLC), e MDF), produtos cujo principal insumo é a madeira de florestas plantadas, de alta homogeneidade, de baixa densidade, e de cor clara (IPT, 2009).

## 2.2 FATORES INERENTES À MADEIRA

### 2.2.1 Propriedades Físicas

A massa específica da madeira, também denominada como densidade, representa a razão entre a quantidade de matéria lenhosa por unidade de volume. Em relação à caracterização tecnológica, a massa específica é considerada uma das propriedades mais relevantes, pois possui relação direta com grande parte de suas propriedades físicas e mecânicas (SHIMOYAMA, 1990).

Por se tratar de um material de origem biológico em constante crescimento, a madeira não possui valores fixos de massa específica, sendo reflexo de inúmeras fatores externos e internos que afetam a forma de organização e o tamanho de suas células. Segundo BURGER e RICHTER (1991), os fatores diretos que afetam a massa específica são a espécie (Tabela 1), a umidade, proporção de lenho inicial e tardio, a largura dos anéis de crescimento, e a posição no tronco. Já como fatores, os autores destacam a influência do local de crescimento, e das técnicas silviculturais utilizadas.

**Tabela 1.** Valores médios de massa específica da madeira de diferentes espécies florestais.

Nome Comum	Nome Botânico	$\rho_0\%$ (g/cm <sup>3</sup> )
Guaiaco (Pau Santo)	<i>Guajucum officinale</i>	1,23 - 1,40
Cabriuva Vermelha	<i>Myroxylon balsaum</i>	0,95
Pau Marfim	<i>Balforodendron riedelianum</i>	0,84
Amendoim	<i>Pterogyne nitens</i>	0,77
Canjerana	<i>Cabrlea canjerana</i>	0,67
Baguaçú	<i>Talauma ovata</i>	0,56
Pinheiro do Paraná	<i>Araucaria angustifolia</i>	0,55
Cedro	<i>Cedrela</i> sp.	0,53
Mandioqueira	<i>Didymopanax calvum</i>	0,52
Guapuruvú	<i>Schizolobium parahybum</i>	0,32
Balsa	<i>Ochroma lagopus</i>	0,13 - 0,20

(MAINIERI, 1978)

Segundo MAINIERI (1978), a madeira apresenta limites biológicos para a massa específica que vão de 0,13 até 1,40 g/cm<sup>3</sup>. Além disso, KOLLMANN e CÔTÊ (1968) afirmam que a variação entre as espécies ocorre em função da quantidade de espaços vazios na madeira, visto que a matéria lenhosa é bastante semelhante, podendo ser admitida como 1,50 g/cm<sup>3</sup>.

## 2.2.2 Propriedades Mecânicas

Representam a medida da resistência apresentada pela madeira às forças exteriores, podendo ser divididas como propriedades elásticas e inelásticas (TSOUMIS, 1991).

Segundo MELO *et al.* (2009), estas propriedades são determinadas à partir de numerosos ensaios de qualificação do material, de maneira que, uma vez conhecidas, permitam estabelecer com segurança se uma determinada espécie ou painel reconstituído pode atender um determinado fim, seja ele estrutural ou não.

A Tabela 2 apresenta alguns exemplos de ensaios para determinação de propriedades mecânicas, e a situação de desempenho que o material pode atender.

**Tabela 2.** Potencial de uso da madeira a partir da determinação de suas propriedades mecânicas. Adaptado de: DE CARVALHO (1997).

Propriedades	Situações de desempenho das peças
$fc0^\circ$	Determina a carga que uma coluna pode suportar.
$fc90^\circ$	Importante na definição das ligações entre elementos ou peças de madeira e nos apoios de uma viga em construção.
fH	Relativa à resistência à endentação que um piso apresenta.
$E_m$	Medida da resistência à deformação por flexão, isto é, diretamente relativa à rigidez de uma viga.
$F_m$	Determina a carga que uma viga pode suportar.

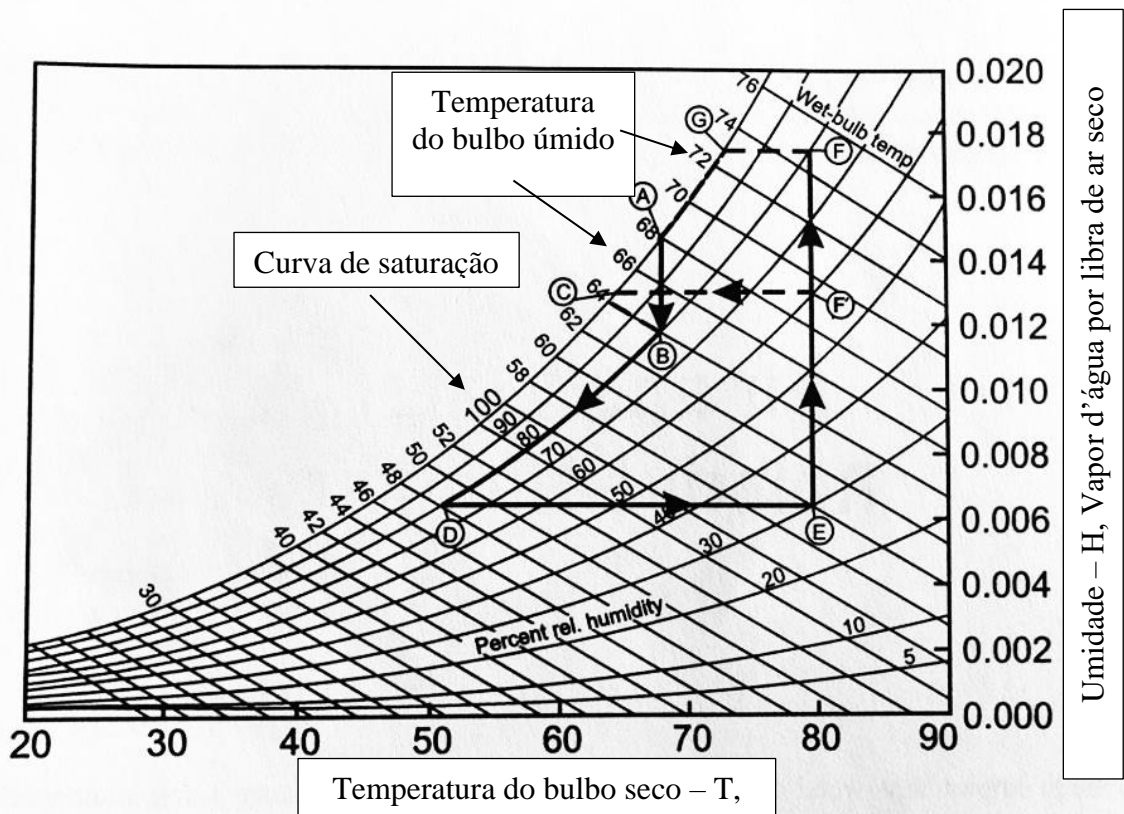
## 2.3 ESTABILIDADE DIMENSIONAL DA MADEIRA

### 2.3.1 Interação madeira-ambiente

Sabe-se que a madeira possui a capacidade de absorver água quando submersa na água, e que esta é responsável pelo seu inchamento até o ponto de saturação de fibras. (JUNIOR *et al.*, 2003). Contudo, a maioria dos produtos madeireiros não é exposto a estas condições, de maneira que o inchamento apresentado pela madeira é causado pelo vapor d'água (MORESCHI, 2012). Enquanto o teor de oxigênio e nitrogênio presente no ar é constante, o vapor d'água está sujeito às condições climáticas, sendo que a madeira responde a tais variações através da variação do seu teor de umidade, e da mudança das suas dimensões (SUCHSLAND, 2004).



A Figura 2 apresenta um gráfico psicrométrico, utilizado para descrever as condições do ar, e calcular o calor e umidade necessários para alterar o ar de uma condição para outra. No gráfico, o eixo Y representa a escala de umidade, e o eixo X representa a temperatura. Entre os eixos é apresentada uma rede de curvas de saturação, e linhas diagonais, que representam a temperatura do bulbo úmido.



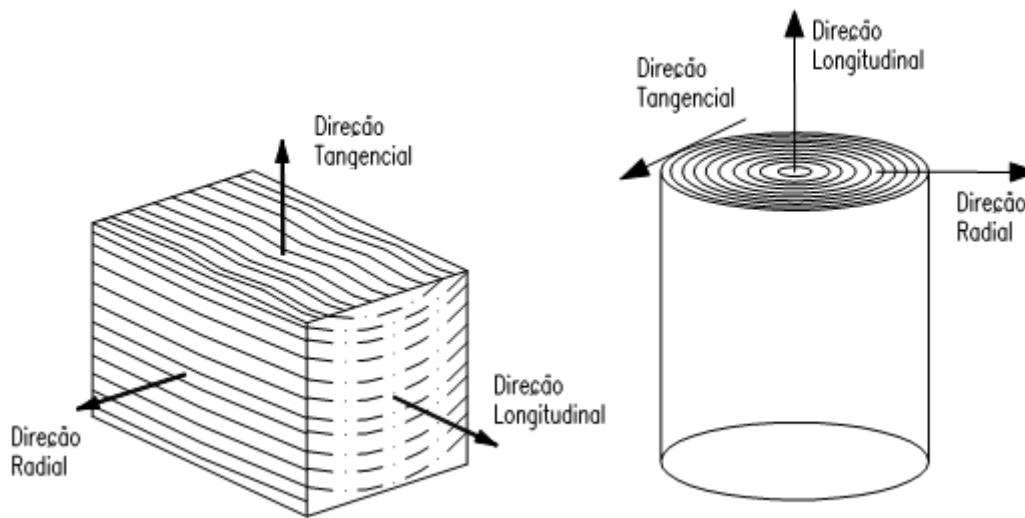
**Figura 2.** Gráfico Psicrométrico demonstrando mudanças nas condições do ar causadas pela seca, umidade e calor. Adaptado de SUCHLANDS (2004).

Dessa forma é possível comparar a condição inicial e a condição final, sendo que se a condição final está acima da condição inicial, houve um aumento de vapor d'água, enquanto a condição inversa representa uma retirada de água.

### 2.3.2 Anisotropia

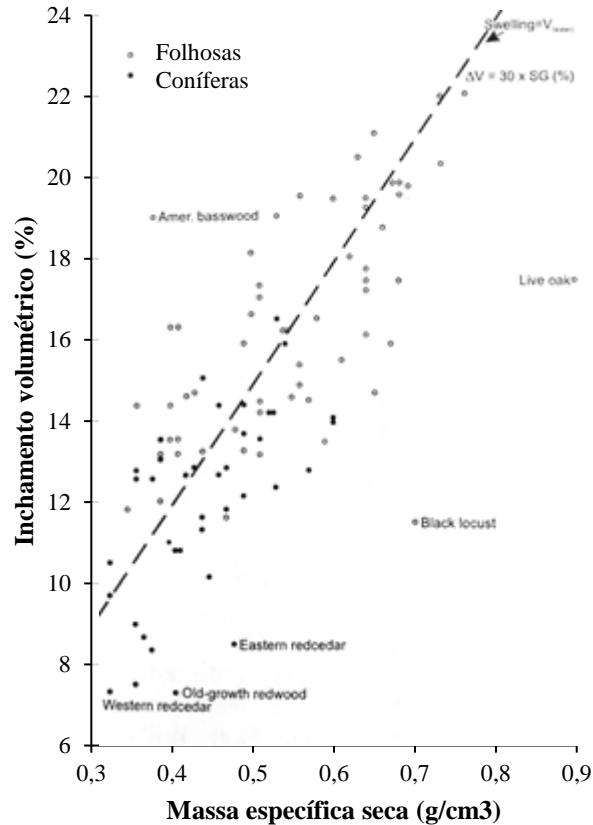
Sempre que uma peça de madeira apresentar um teor de umidade superior ou inferior ao teor de umidade de equilíbrio definido por uma condição atmosférica específica, haverá uma troca de umidade entre o ar e a parede celular até que o equilíbrio seja atingido (MORESCHI, 2012). Durante este processo tanto as dimensões da parede celular como as dimensões da madeira sofrerão alterações. Devido a forma, organização e estrutura das células que compõem a parede celular, a variação dimensional se manifesta de maneira diferente nos três principais

sentidos da madeira (Figura 3), isto é, tangencial, radial e longitudinal, visto que não há simetria de propriedades em torno de qualquer eixo (VARELA, 2009).



**Figura 3.** Principais sentidos da madeira sólida (VARELA, 2009).

A Figura 4 apresenta a variação dimensional apresentada por distintas espécies arbóreas de folhosas e coníferas após a absorção de um determinado volume de água, representado pela linha tracejada.

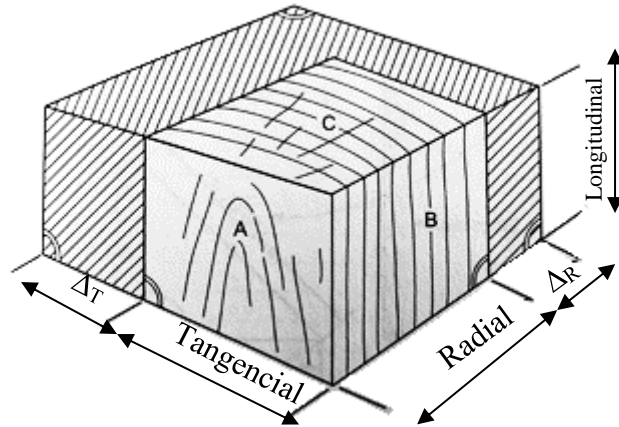


**Figura 4.** Relação entre o volume de água absorvido pela madeira e o seu inchamento apresentado. Adaptado de (SUCHSLAND, 2004).

É possível constatar que há espécies que apresentam inchamento superior ao volume absorvido de água, e espécies que apresentam o comportamento contrário, isto é, apresentam inchamento inferior ao volume de água absorvido. Segundo SUCHSLAND (2004), tal diferença de comportamento está relacionada aos espaços vazios, os quais podem ter o seu volume expandido ou contraído como resposta ao aumento das dimensões da parede celular.

### 2.3.3 Defeitos

O empenamento da madeira sólida é definido como uma distorção dos seus padrões geométricos, provocada pelo caráter anisotrópico da madeira, isto é, a madeira se expande de maneira diferente em cada sentido (tangencial, radial e longitudinal). A Figura 5 apresenta um cubo com aresta de D centímetros, que adota um formato irregular após a expansão das suas faces. A diferença de entre esses três sentidos é bem significativa, de maneira que a proporção de 1:10:20 para os sentidos longitudinal, radial e tangencial é bem aceita (SUCHSLAND, 2004).



**Figura 5.** Inchamento apresentado pela madeira nos seus três sentidos. Adaptado de (SUCHSLAND, 2004).

A Figura 6 apresenta os três tipos mais comuns de empenamento na madeira, sendo eles: arqueamento, encurvamento e torcimento. Todavia, estes tipos de defeitos não estão associados à diferença entre a expansão radial e tangencial, mas às mudanças causadas no sentido longitudinal, as quais podem estar associadas à direção da grã, lenho de reação (tensão/compressão), e madeira juvenil (NBR-9487, 1986).



**Arqueamento**



**Encurvamento**



**Torcimento**

**Figura 6.** Formas de empenamento da madeira. Adaptado de NBR-9487 (1986).

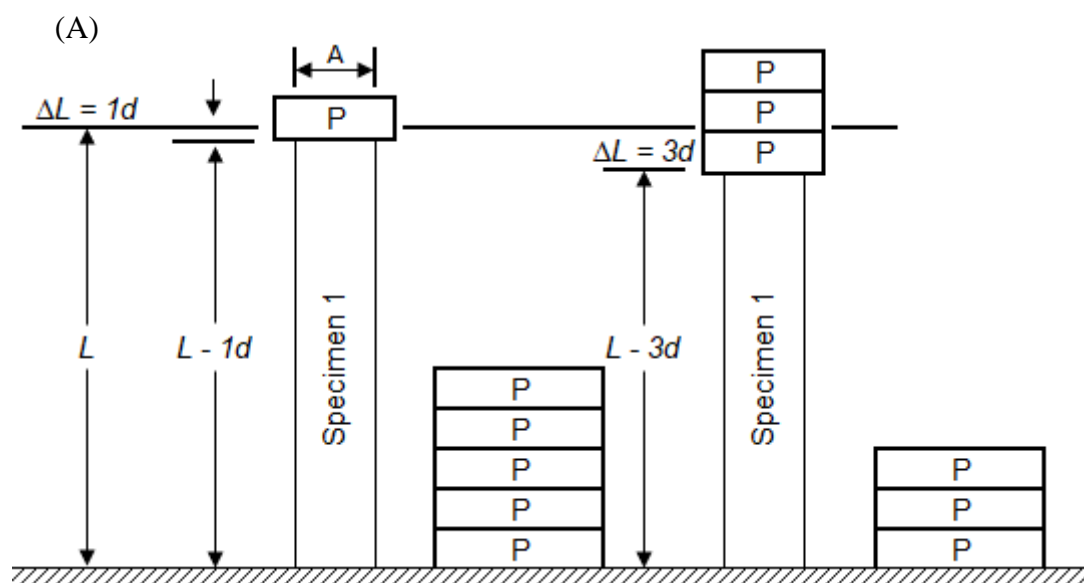
Segundo MORESCHI (2012), a madeira de reação é gerada em resposta à estresses externos (força da gravidade), e com o propósito de corrigir tais estresses. Já a madeira juvenil é aquela que é formada nos primeiros anos da árvore, e situa-se no centro do tronco. Dessa forma, o empenamento da madeira pode ser justificado pelo fato de que geralmente a madeira de reação e/ou juvenil, apresenta elevado nível de tensão. A variação dimensional é considerada mais severa que aquela causada pela direção da grã.

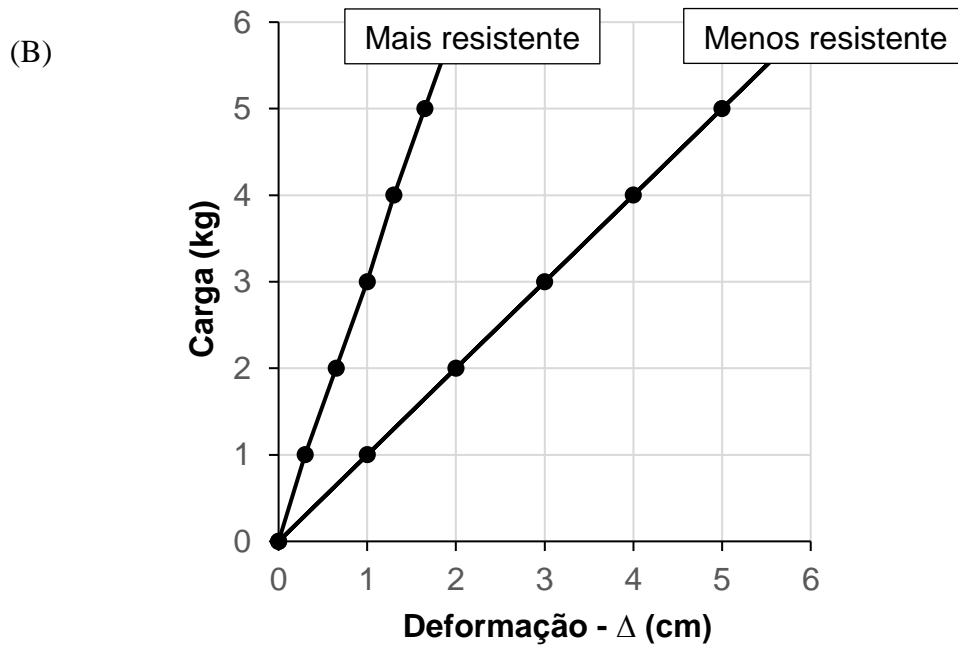
### 2.3.4 Tensões de inchamento

A Figura 7.A apresenta uma coluna de madeira sofrendo o esforço de compressão de uma carga  $P$ , a qual provoca uma deformação  $d$ . Nela é possível observar que ao triplicar a carga  $P$ , triplica-se também a deformação  $d$ . Dessa forma, observa-se que a deformação é proporcional à carga aplicada, característica que define o material como elástico.

Outra característica importante dos materiais elásticos é a sua capacidade de retornar à sua condição original após a retirada da carga. Além disso, observa-se que quando duas espécies forem expostas a uma mesma carga (Figura 7.B), aquela que apresentar menor deformação será, portanto, a espécie mais resistente, e, conseqüentemente, aquela que poderá atender usos mais exigentes, como por exemplo para fins estruturais (SUCHSLAND, 2004).

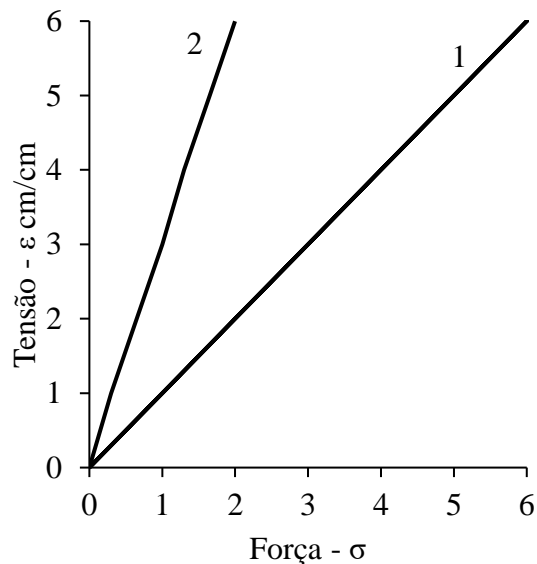
Nesse contexto, o conceito de força ( $\sigma$ ) pode ser definido como a razão entre a carga ( $P$ ) e a área ( $A$ ) em que a carga é aplicada. Já o conceito de tensão ( $\epsilon$ ) pode ser definido como a razão entre a deformação ( $\Delta L$ ) e o comprimento da peça ( $L$ ). Todavia, a razão entre a força ( $\sigma$ ) e a tensão ( $\epsilon$ ) é definido como módulo de elasticidade ( $E$ ).





**Figura 7.** Relação entre o incremento de carga de compressão nas colunas e suas respectivas deformações. Adaptado de: SUCHSLAND (2004).

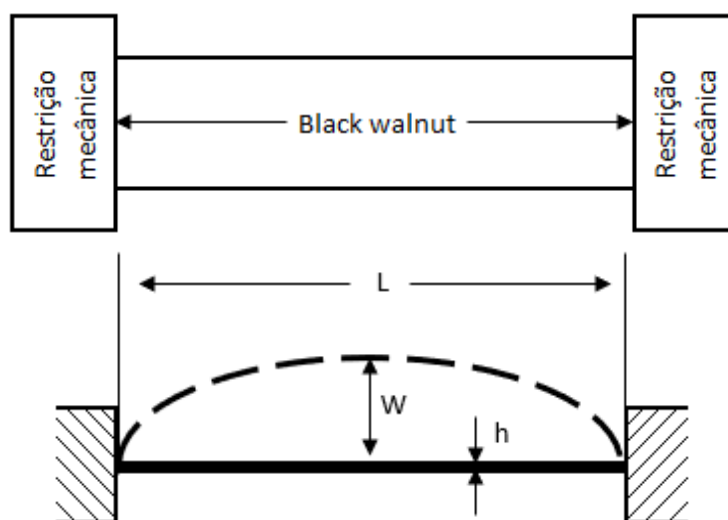
A Figura 8 apresenta um gráfico relacionando a força e a tensão, onde é possível constatar que quanto maior a rigidez do material, maior a sua resistência à deformação (representado pela curva  $\sigma/\epsilon$  mais íngreme), e conseqüentemente, maior o módulo de elasticidade (SUCHSLAND, 2004).



**Figura 8.** Relação entre a força e a tensão (SUCHSLAND, 2004).

Por outro lado, caso a madeira apresente restrição mecânica (Figura 9) e for exposta a um aumento da umidade relativa do ar, a madeira não apresentará inchamento, porém

desenvolverá as chamadas tensões de inchamento, e, caso fique exposta a mudanças de umidade relativa do ar mais severas, a peça poderá desenvolver arqueamento.



**Figura 9.** Flambagem de coluna que apresenta restrição mecânica nas suas extremidades, como consequência da expansão da madeira. Adaptado de SUCHSLAND (2004).

## 2.4 MODIFICAÇÃO TERMOMECÂNICA

A modificação termomecânica é um processo que combina pressão e altas temperaturas para alterar as propriedades intrínsecas da madeira, produzindo um material de características superiores, e adquirindo novas formas e funcionalidades (NAVI e SANDBERG, 2012).

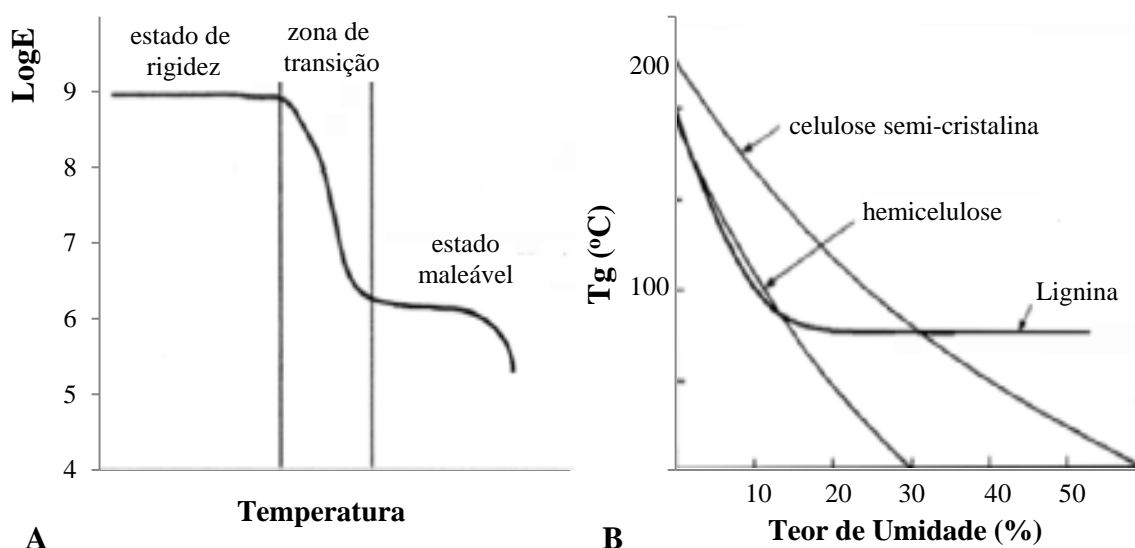
De acordo com HILL (2007), o tratamento termomecânico representa um avanço quando comparado à modificação química, pois o aumento da densidade se dá através da compactação e consequente redução dos espaços vazios na madeira, diferente da modificação química que envolve a inserção de agentes químicos, os quais podem se tornar um problema ambiental após o fim da vida útil do material.

Segundo FIGUEROA e DE MORAES (2009), apesar da madeira apresentar baixa resistência a altas temperaturas, a exposição ao calor se faz necessária para atingir o ponto de fusão dos polímeros ( $T_g$ ), também conhecido como temperatura de transição vítrea (Figura 10.A) situação onde as cadeias poliméricas oferecem menor resistência à compactação, aumentando assim a densidade sem provocar a fratura da parede celular.

GORING (1963), citado por STELTE *et al.* (2011), afirma que os principais polímeros da madeira (celulose, hemicelulose e lignina) possuem pontos de fusão em faixas de temperatura distintas. Para as hemiceluloses, a  $T_g$  é situa-se entre 150 e 220°C, e para as

celuloses, entre 200 e 250°C (PAULA *et al.*, 2014). Para a lignina, a Tg varia entre 135 e 190°C (KLOCK *et al.*, 2005).

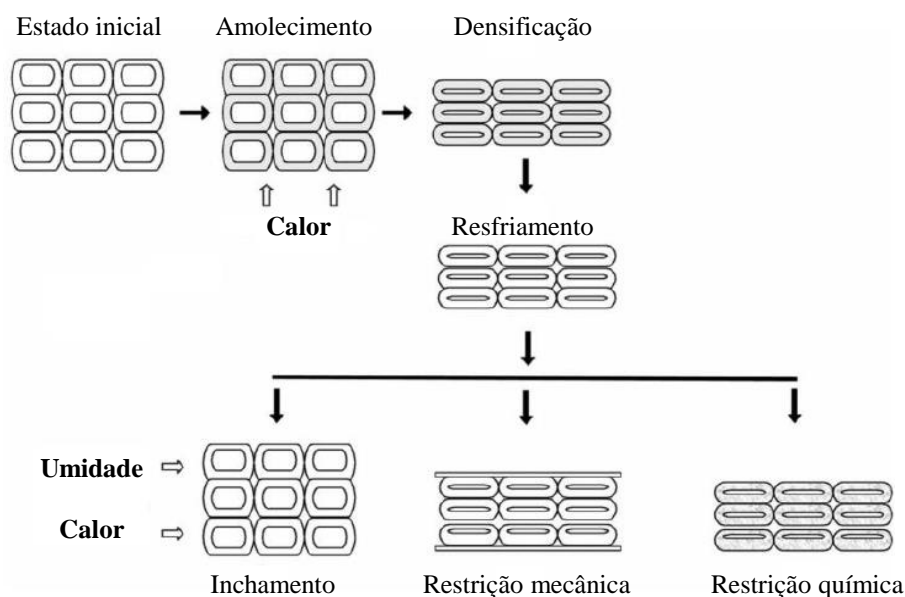
De acordo com SALMEN (1982), o teor de umidade é um fator que possui influência sobre a temperatura de transição vítrea (Figura 10.B), podendo facilitar o processo de densificação.



**Figura 10.** Variação no módulo de elasticidade de um polímero amorfo de acordo com a temperatura (A) e a temperatura de transição vítrea dos componentes isolados da madeira em função do teor de umidade (B). Adaptado de: SANDBERG e NAVI (2007) e SALMEN (1982).

Após dar forma à madeira, esta passa a ser resfriada até atingir temperatura inferior à temperatura de transição vítrea, situação em que a lignina, celulose e hemicelulose retornam ao estado sólido. Contudo, a nova forma atingida pela madeira após o resfriamento apresenta um elevado grau de instabilidade, podendo retornar às suas dimensões iniciais caso seja exposto a uma fonte de umidade e calor (Figura 11), fenômeno que é conhecido como “*Shape Memory*” (NAVI e SANDBERG, 2012).





**Figura 11.** Esquema de modificação termomecânica, e técnicas aplicadas para reduzir o efeito do “*Shape memory*”. Adaptado de: NAVI e SANDBERG (2012).

Para mitigar este comportamento, faz-se necessária a aplicação de pós-tratamentos, que permitam a imposição de algum tipo de restrição que evite o retorno do material à sua condição inicial. Nesse contexto, STAMM e SEABORG (1941) impregnaram madeira utilizando resina fenol-formaldeído, criando assim restrição química, buscando impedir o material de formar novas pontes de hidrogênio. Já TANAHASHI (1990) e INOUE *et al.* (2007) observaram uma mitigação quase completa do fenômeno de *shape memory* utilizando tratamentos térmicos, após a densificação.

#### 2.4.1 Alterações nas Propriedades Físicas

A parede celular da madeira é formada por celulose, hemicelulose e lignina, polímeros que possuem radicais hidroxílicos (HOMAN *et al.*, 2000). Nesse contexto, SEVERO *et al.* (2001) afirmam que tais grupos hidroxílicos cumprem um rol importante nas interações entre a madeira e a água, pois ao promover a degradação de tais grupos utilizando tratamentos térmicos, os autores observaram uma redução do teor de umidade de equilíbrio de madeira de *Eucalyptus dunnii*. TJEERDSMA e MILITZ (2005), também constataram uma redução do caráter higroscópico aplicando tratamentos térmicos em madeiras de *Fagus sylvatica* e *Pinus sylvestris*.

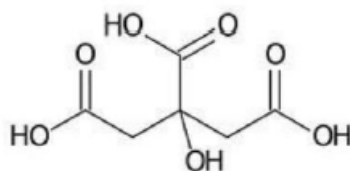
De acordo com HOMAN *et al.* (2000), a madeira sofre processo de degradação térmica quando exposta a temperaturas elevadas, de modo que reações químicas são desencadeadas quando a madeira entra em contato com o calor, substituindo grupos OH (hidrofílicos) por

grupos O-acetil (hidrofóbicos), que se ligam às fibras da madeira, criando barreiras à entrada da água.

Quanto à estabilidade dimensional, BORGES e QUIRINO (2004) aplicaram tratamento térmico em madeira de *Pinus caribaea* e constataram uma melhora desta propriedade, principalmente pela redução da capacidade de troca de água com o meio, minimizando assim os fenômenos de contração e inchamento. Em contrapartida, GONG *et al.* (2010) aplicaram tratamento termomecânico em madeira de *Populus tremuloides*, e observaram que apesar do material apresentar uma redução na sua higroscopicidade e um aumento na sua massa específica, houve também uma maior instabilidade dimensional, a qual se manifestou após exposição do material a ciclos de intemperismo artificial. Ainda segundo os autores, o fenômeno de *springback* pode ser reduzido aplicando pós-tratamentos que permitam a liberação das tensões aplicadas durante a densificação.

## 2.5 ÁCIDO CÍTRICO

O ácido cítrico, de fórmula química  $C_6H_8O_7$ , é um constituinte natural de uma variedade de frutas cítricas, tais como limão, laranja, abacaxi, pera e pêssego (GREWAL e KALRA, 1995). Faz parte do grupo dos ácidos policarboxílicos, pois contém três carboxilas (-COOH), grupos funcionais que lhe caracterizam como ácido (PASTORE *et al.*, 2011).



**Figura 12.** Molécula de ácido cítrico. Fonte: PASTORE *et al.* (2011)

Segundo SILVA (2015), a obtenção de ácido cítrico se dá por três processos: extração de frutas cítricas, síntese ou fermentação da glicose e sacarose. A fermentação é o processo mais econômico e utilizado na indústria e, para isso, alguns microorganismos são utilizados, sendo o *Aspergillus Níger*, o mais comum devido ao rendimento da produção.

Devido às propriedades acidulante, palatabilidade, atoxicidade, facilidade de assimilação pelo organismo humano, tamponamento e sequestro de íons, o ácido cítrico apresenta uma série de aplicações industriais (FOOD-INGREDIENTS, 2014).

### 2.5.1 Modificação por Ácido cítrico em madeira

A modificação da madeira utilizando ácido cítrico tem sido realizada através da aspersão do ácido diluído em água, sobre a superfície do material, e posterior secagem em estufa a temperaturas que variam entre 50°C e 120°C, em períodos de 4 a 24 horas (DA SILVA e FERNANDES, 2010; RODRIGUES *et al.*, 2006; SAJAB *et al.*, 2011; SILVA, 2015; ZHU *et al.*, 2008).

Em madeiras, a ligação com o ácido cítrico tem sido identificada por meio de ligações do tipo éster (KUSUMAH *et al.*, 2016; UMEMURA *et al.*, 2012a; WIDYORINI *et al.*, 2016a; YANG *et al.*, 1996; ŽAGAR e GRDADOLNIK, 2003), e pela formação de ligações aromáticas entre as ligninas (WIDYORINI *et al.*, 2016a).

As reações de esterificação se manifestam através da ligação de grupos hidroxila (OH) da madeira aos grupos carboxila (-COOH) presentes no ácido. Tais ligações têm sido detectadas utilizando a técnica de espectrometria na região do infravermelho médio (MIR), com foco de picos principais em duas bandas específicas: de 1720 cm<sup>-1</sup> até 1750 cm<sup>-1</sup>, relativa ao estiramento das carbonilas (característico de ésteres), e de 1200 cm<sup>-1</sup> até 1350 cm<sup>-1</sup>, relativa ao estiramento da ligação C-O, presente no grupo -O-(C=O) (KUSUMAH *et al.*, 2016; LIAO *et al.*, 2016; UMEMURA *et al.*, 2012a; ZHAO e UMEMURA, 2015).

No setor florestal, já foram comprovadas as propriedades reticulantes do ácido cítrico e de outros ácidos policarboxílicos em materiais lignocelulósicos, tais como madeiras e celulose para papel (VUKUSIC *et al.*, 2006; WELCH, 1988; YANG *et al.*, 1996). Segundo MANO e MENDES (1999), o processo de reticulação ocorre através da formação de ligações entre as cadeias poliméricas, sejam elas da lignina ou da celulose, e que resultam na formação de polímeros termorrígidos, formados por moléculas maiores, conferindo ao material reticulado uma maior rigidez, dureza e menor afinidade com a água. Ainda segundo os autores, um exemplo de reticulação é o processo de colagem de madeiras e painéis particulados com resinas fenólicas, ureicas e melamínicas.

De acordo com AMIROU *et al.* (2017), o ácido cítrico pode ser utilizado também para melhorar a estabilidade dimensional em painéis particulados, e melhorar a resistência à água das junções, em peças de madeira coladas. Segundo UMEMURA *et al.* (2015) são as ligações de esterificação entre grupos carboxílicos (do ácido) e grupos hidroxílicos (da madeira) as responsáveis por garantir uma maior adesão entre as partículas, melhorando assim as propriedades físicas do material.

Estudo realizado por DESPOT *et al.* (2008) consistiu na aplicação de ácido cítrico em madeiras de *Pinus sylvestris* e *Fagus sylvatica*, utilizando método de impregnação à vácuo,

seguido de aplicação de calor utilizando estufa, para avaliar o efeito do ácido sobre a resistência biológica das espécies. Com o tratamento, as amostras tratadas apresentaram uma perda de massa de 5%, sendo classificada como muito resistente, diferente das amostras sem tratamento, que apresentaram perda de massa de 20% e foram classificadas como resistentes.

Estudo realizado por LOW *et al.* (2004) avaliando o efeito do ácido cítrico sobre a capacidade de sorção de madeira de *Pinus merkussi* demonstrou que apesar da madeira possuir uma boa capacidade natural de adsorver íons metálicos (cobre e chumbo) disponíveis em solução aquosa, esta capacidade pode ser melhorada através da modificação química com ácido cítrico.

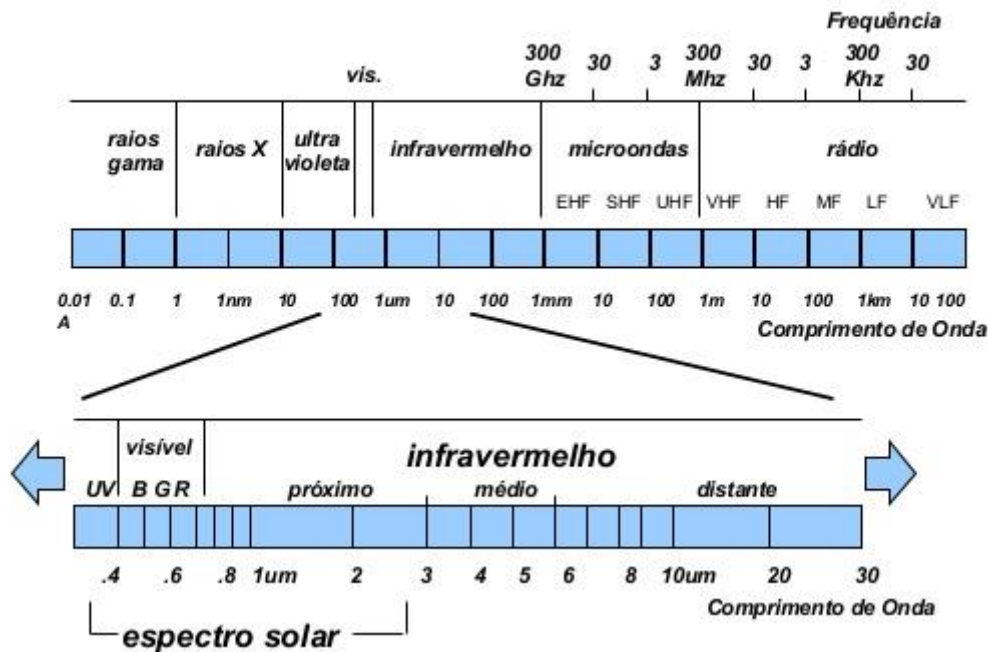
VUKUSIC *et al.* (2006) aplicaram ácido cítrico em blocos de madeira de *Abies alba* e *Fagus sylvatica*, utilizando método de impregnação a vácuo, e constataram que as amostras apresentaram reticulação por reações esterificações entre os grupos hidroxílicos da lignina e celulose com as carboxilas do ácido, as quais permitiram reduzir a absorção de água em até 21% e o inchamento volumétrico em até 54%.

## 2.6 ANÁLISE QUÍMICA

### 2.6.1 *Espectroscopia no infravermelho*

A radiação infravermelha (IV) está localizada na região do espectro eletromagnético (Figura 13) entre os comprimentos de onda do visível e das micro-ondas (INPE, 2019).

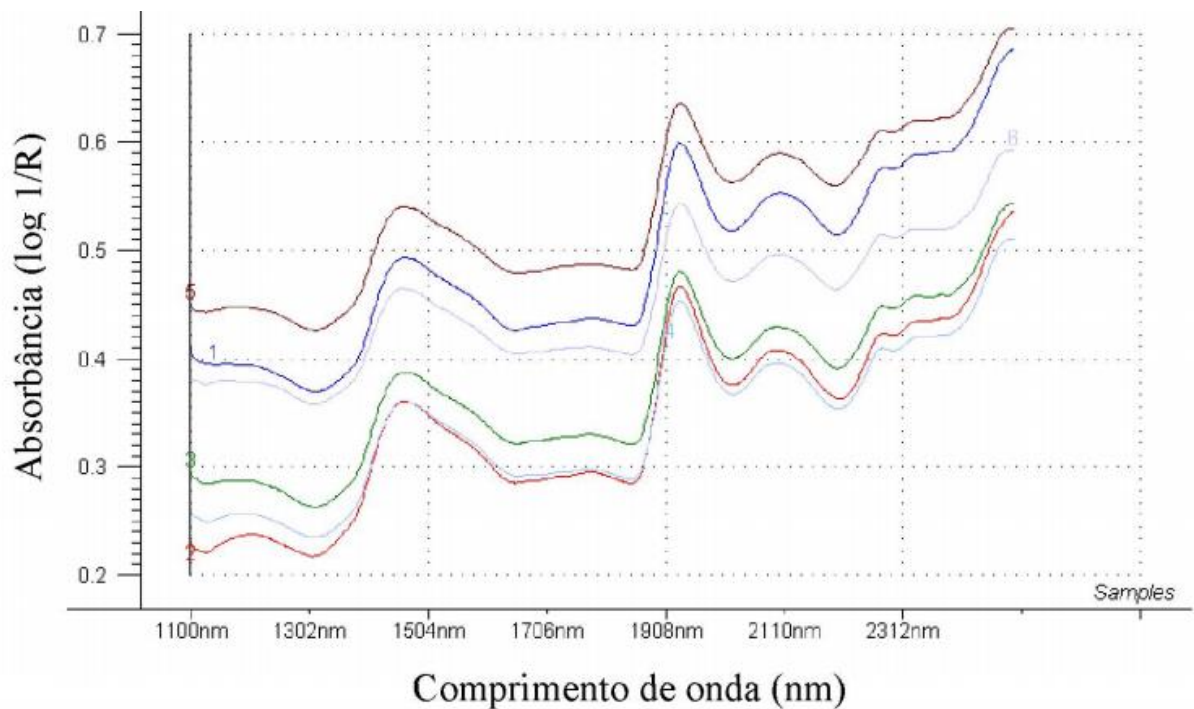
De acordo com OLIVEIRA (2006), o espectro do IV possui três divisões: IV próximo ( $12.800 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$ ), IV médio ( $4.000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ ), e IV distante ( $200 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ). Ainda segundo o autor, as divisões mais analisadas são a região do IV médio, relacionada às transições vibracionais fundamentais, e o IV próximo, relacionado às harmônicas ou modos de combinação de frequências fundamentais, ambas regiões associadas às vibrações provocadas pelas ligações C–H, N–H, e O–H.



**Figura 13.** Espectro eletromagnético. Fonte: INPE (2019)

Segundo ROHMAN e MAN (2010), a espectroscopia de absorção no infravermelho permite analisar de maneira qualitativa os compostos orgânicos presentes em um determinado material, visto que os modos característicos de vibração de cada grupo absorvem a radiação em frequências específicas, permitindo assim gerar um espectro relacionando as informações sobre a intensidade da radiação e a frequência da vibração. A Figura 14 ilustra um comparativo de espectrograma de infravermelho elaborado por NISGOSKI (2005), comparando a variação medula-casca e base-topo sobre a madeira de *Pinus taeda* L..

De acordo com SALIBA *et al.* (2001), o espectro gerado pela técnica de espectroscopia no infravermelho representa a substância como um todo, mas certas ligações de grupos de átomos originam bandas que ocorrem em frequências semelhantes, independentemente do arranjo dessa molécula. Dessa forma, é justamente a presença de bandas características de ligações de grupos específicos que permite avaliar o espectro e obter informações estruturais úteis a respeito do material.



**Figura 14.** Aspecto geral dos espectros de infravermelho obtidos da madeira. (NISGOSKI, 2005).

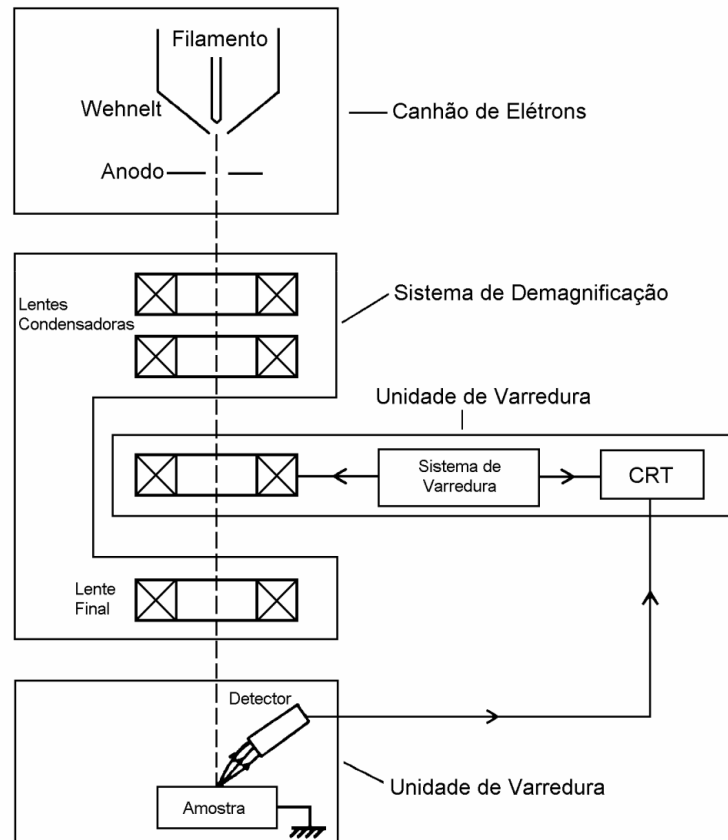
Nesse contexto, ESTEVES *et al.* (2006) afirmam que a técnica de espectroscopia no infravermelho pode ser utilizada para identificar mudanças em madeiras, decorrentes da aplicação de tratamentos térmicos. Estudo realizado por WEILAND e GUYONNET (2003) constatou alterações nos componentes da madeira de *Pinus pinaster* modificada termicamente, utilizando a técnica de espectroscopia DRIFT. Já MITSUI e TSUCHIKAWA (2005) observaram uma redução na altura do pico da banda relativa à lignina, após irradiar madeiras de *Fagus crenata* e *Chamaecyparis obtusa* a 50°C durante período de 50 horas.

### 2.6.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que difere da microscopia ótica tradicional, pois gera imagens a partir do uso de um feixe de elétrons ao invés de fótons (luz branca), permitindo assim uma maior resolução de imagens. Esta técnica foi desenvolvida com o objetivo de contornar o limite máximo de resolução atingido pela microscopia ótica sem que haja perda de nitidez, podendo assim alcançar valores de resolução da ordem de 1nm a 5nm (DEDAVID *et al.*, 2007).

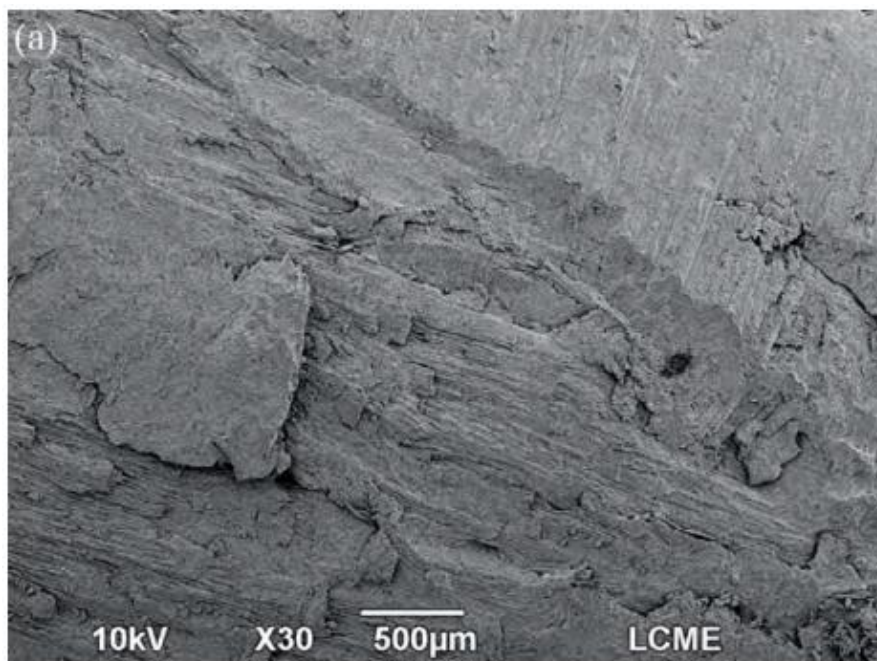
De acordo com CAVALHEIRO (2018), o MEV (Figura 15) é um equipamento que apresenta como principais componentes o canhão de elétrons (responsável por produzir os elétrons), o sistema de demagnificação (responsável por reduzir o diâmetro do feixe

eletrônico), a unidade de varredura (responsável por realizar a leitura), a câmara de amostra, os sistemas de detectores (responsáveis por captar os elétrons), e o sistema de visualização (responsável por interpretar a informação do detector e gerar a imagem).



**Figura 15.** Esquema de funcionamento da técnica de Microscopia eletrônica de varredura. Fonte: CAVALHEIRO (2018)

Na Figura 16 é possível observar uma imagem da superfície de madeira de *Pinus taeda* obtida pelos autores VIANA *et al.* (2021) através da técnica de Microscopia eletrônica de varredura. As principais características que podem ser destacadas na figura são a representação do objeto avaliado em escala de cinzas, a tensão aceleradora aplicada (10kV), o aumento aplicado (x30) e a escala alcançada (500  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 16.** Superfície de madeira de *Pinus taeda* obtida através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Fonte: (VIANA *et al.*, 2021)

### 2.6.3 pH

A acidez da madeira é uma propriedade muito importante para determinar as suas possibilidades de uso, pois trata-se de uma característica que infere diretamente no desempenho substâncias preservantes e/ou adesivas (UCAR e UCAR, 2008).

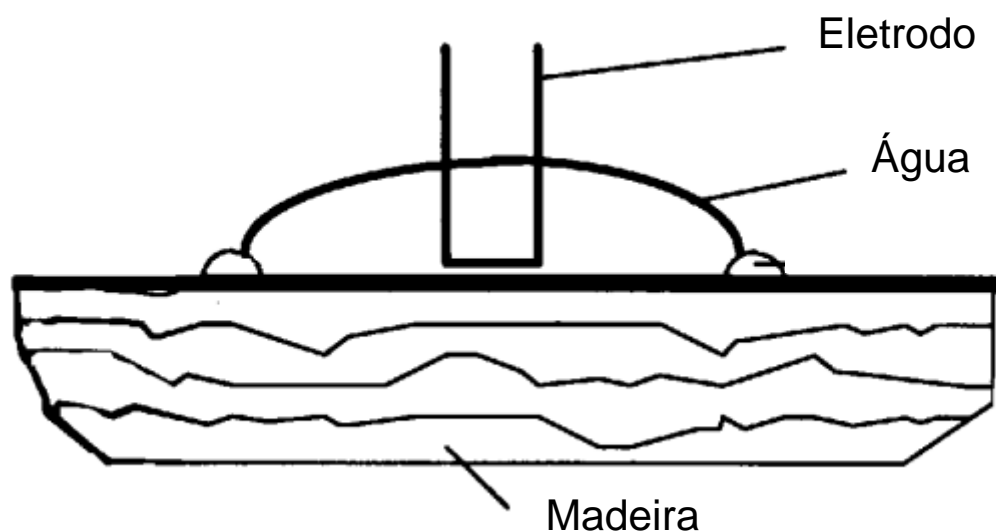
Nesse contexto, diversos estudos já foram publicados avaliando o comportamento da acidez da madeira, e a sua variação devido a fatores tais como: secagem ao ar livre (ROFFAEL, 1987), posição no tronco entre cerne e alburno (KRILOV e LASANDER, 1988), e também em relação à temperatura (CHOON e ROFFAEL, 1990), e tempo de armazenamento da madeira após o corte (ELIAS e IRLE, 1996).

Nesse contexto, a determinação da acidez da madeira ocorre através da avaliação do potencial hidrogeniônico (pH). Segundo STAMM (1961), este método consiste na avaliação da interação entre a água e a madeira, de modo que se esta não adsorver seletivamente íons H<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup>, ambas substâncias terão o mesmo pH.

A forma mais simples de realizar a determinação do pH da madeira é através da deposição de uma gota de água destilada na sua superfície do material, e posteriormente a colocação de um eletrodo em contato com a madeira com capacidade de medir atividade



hidrogeniônica, conforme esquema ilustrado por JIROUŠ-RAJKOVIĆ (2004), presente na Figura 17.



**Figura 17.** Esquema de determinação de pH da madeira com auxílio de eletrodo. Adaptado de: JIROUŠ-RAJKOVIĆ (2004)

## 2.7 PERFIL DE DENSIDADE

### 2.7.1 Densitometria de raios X

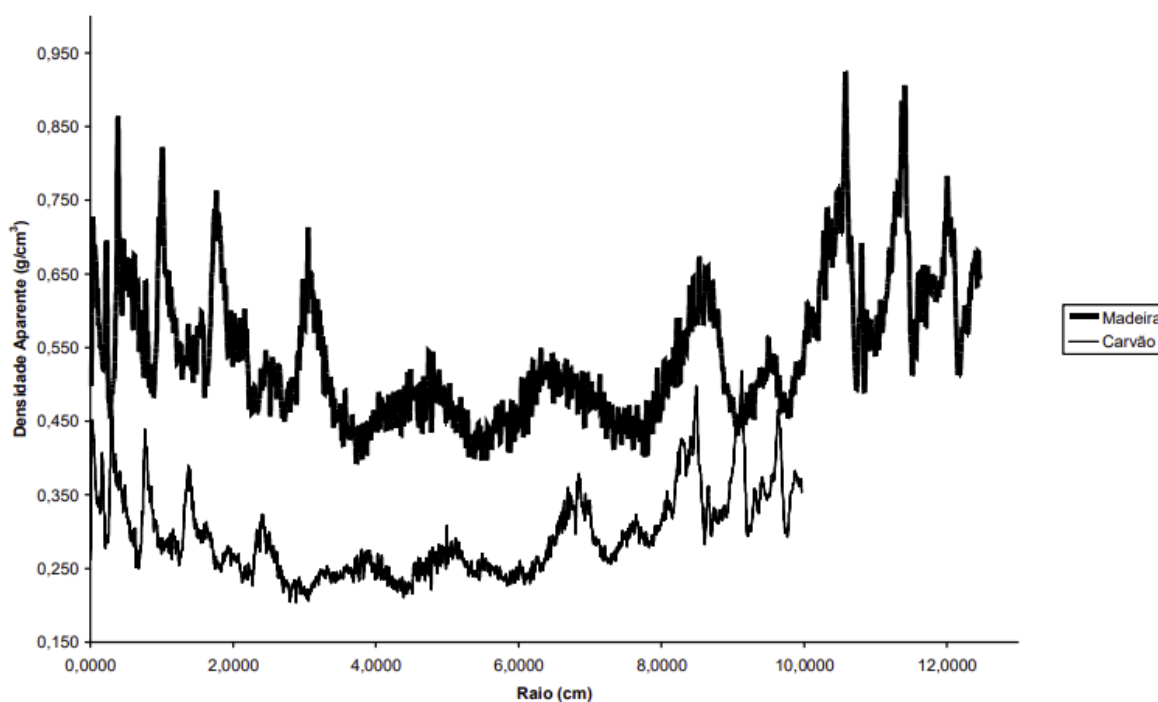
A densitometria de raios X é uma técnica precisa e prática para a avaliação quantitativa das propriedades da madeira e seus derivados. A principal vantagem desta técnica é a possibilidade de obter um registro radiográfico da madeira, de alta sensibilidade e resolução (CHAVESTA *et al.*, 2022). Além disso, BELINI *et al.* (2011) destaca que é uma técnica que permite analisar e interpretar os perfis de densidade de maneira muito rápida.

De acordo com SURDI *et al.* (2014), trata-se de uma técnica que tem como possíveis aplicações determinar: a qualidade do lenho de árvores de florestas naturais e plantadas; a produção anual de biomassa do lenho e a relação com a sua estrutura anatômica; assim como também detectar as variações de densidade ao longo da madeira para determinar as seções com capacidade de atender a fins mais exigentes.

O alto grau de sensibilidade e resolução desta técnica já permitiu também a demarcação de anéis de crescimento (PORTAL CAHUANA *et al.*, 2019), e diferenciar o lenho juvenil e tardia (LOBÃO *et al.*, 2012).

Nesse contexto, KURKOWIAK *et al.* (2022) afirmam que o princípio de determinação da densidade ocorre através da penetração dos raios X no material, onde parte desta radiação será absorvida, e parte será refletida para um detector. Logo, usando os valores de transmissão

e levando em consideração a relação peso/densidade, o Densitômetro é capaz de calcular a variação de densidade ao longo do plano, como observado na Figura 18.



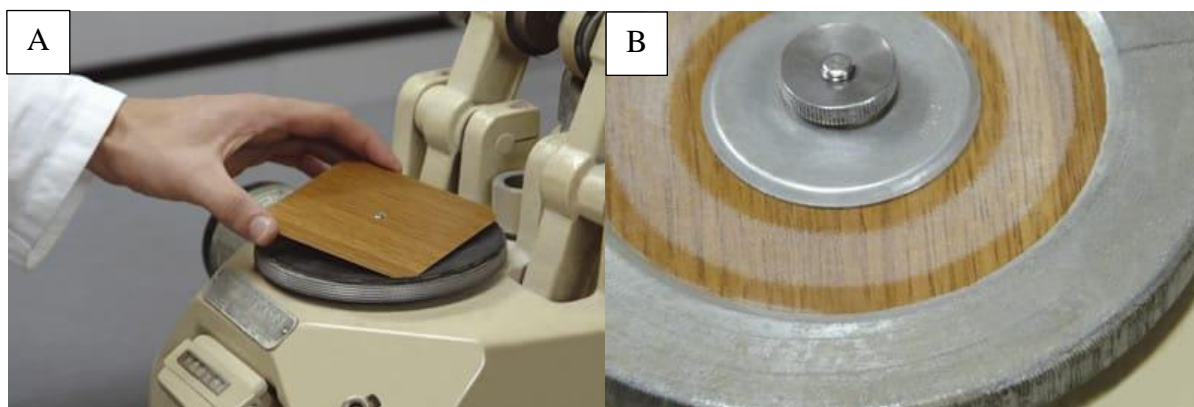
**Figura 18.** Variação de densidade de madeira e carvão de *Eucalyptus grandis* obtidas utilizando técnica de densitometria de raios X. Fonte: CAVALHEIRO (2018)

## 2.8 RESISTÊNCIA AO ENVELHECIMENTO

### 2.8.1 Abrasão

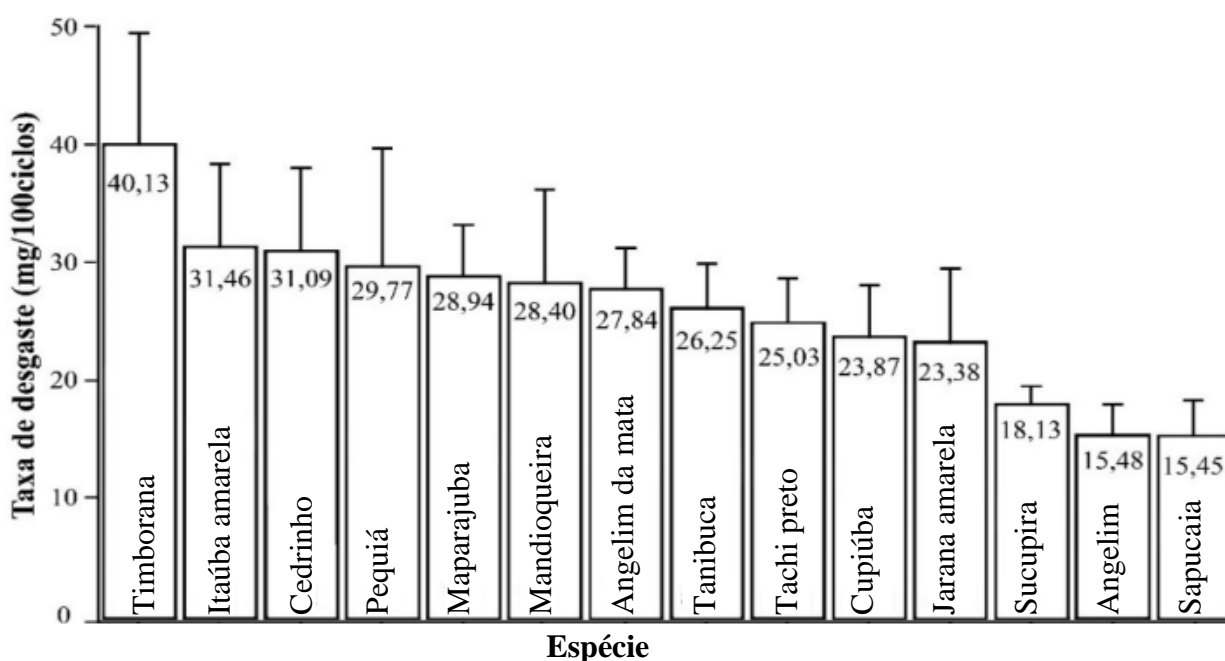
Um dos principais ensaios de avaliação para o desgaste em madeiras é a resistência à abrasão, ensaio que consiste na exposição da amostra a movimentos repetitivos, simulando movimentos de objetos ou pessoas TEIXEIRA *et al.* (2019). De acordo com SILVA e BITTENCOURT (2002), os fatores de desgaste servem para determinar a vida útil e potencial de aplicação de um material.

TEIXEIRA *et al.* (2019) destaca que o ensaio de abrasão (Figura 19) é um teste de baixa complexidade, que pode ser conduzido sem maiores problemas, porém exige a presença de um operador experiente, e a limpeza dos rebolos durante o teste para evitar o empastamento, o qual pode influenciar diretamente nos resultados.



**Figura 19.** Ensaio de abrasão (A) e amostra de madeira laminada ensaiada (B). Fonte: FORMICA (2019)

A metodologia mais utilizada para avaliação de resistência a abrasão em madeiras é aquela definida pela norma ASTM-D4060 (1995), a qual consiste em expor a madeira a uma quantidade de ciclos de desgaste pré-determinadas, onde é possível ajustar tanto a carga sobre o material, quanto a velocidade do ciclo. Posteriormente, a amostra é pesada e tem calculado o seu desgaste em função do número de ciclos, e da diferença entre a massa apresentada antes e após o ensaio. A Figura 20 apresenta um estudo comparando a resistência à abrasão de 14 espécies de madeiras tropicais.



**Figura 20.** Taxa de desgaste à abrasão das espécies de madeiras. Adaptado de: TEIXEIRA *et al.* (2019)

Esta propriedade pode ser utilizada não só para comparar o desempenho entre espécies madeireiras, mas também para avaliar o efeito de tratamentos aplicados para aumentar a durabilidade. STOLF (2005) constatou, por exemplo, um aumento na resistência à abrasão de

madeira de *Pinus caribaea*, após a aplicação de estireno e metacrilato de metila, enquanto FREITAS (2015) aplicou tratamento termomecânico em madeira de *Simarouba amara*, e constatou que o aumento da densidade não representa, necessariamente, um aumento da resistência ao desgaste.

## 2.9 PROPRIEDADES SUPERFICIAIS

### 2.9.1 Colorimetria

A Colorimetria é o ramo da ciência que estuda e quantifica o fenômeno de percepção de cores pelos seres humanos (WISKUR e ANSLYN, 2001). Segundo GONÇALEZ (1993), a colorimetria consiste na associação de variáveis numéricas às interações da luz sobre a superfície do material, evitando assim os erros causados pela variabilidade decorrente das percepções pessoais.

De acordo com CAMARGOS (1999) a cor é um aspecto físico da natureza e, por tanto, cada pessoa percebe de forma única, através dos olhos, a ação da luz no espectro do visível, localizado entre  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  no espectro eletromagnético. De acordo com GONÇALEZ (1993), a cor de um determinado objeto varia de acordo com a sua interação com a radiação eletromagnética, visto que parte desta radiação é absorvida, e parte é refletida, sendo a parte refletida aquela que determinará a cor do material.

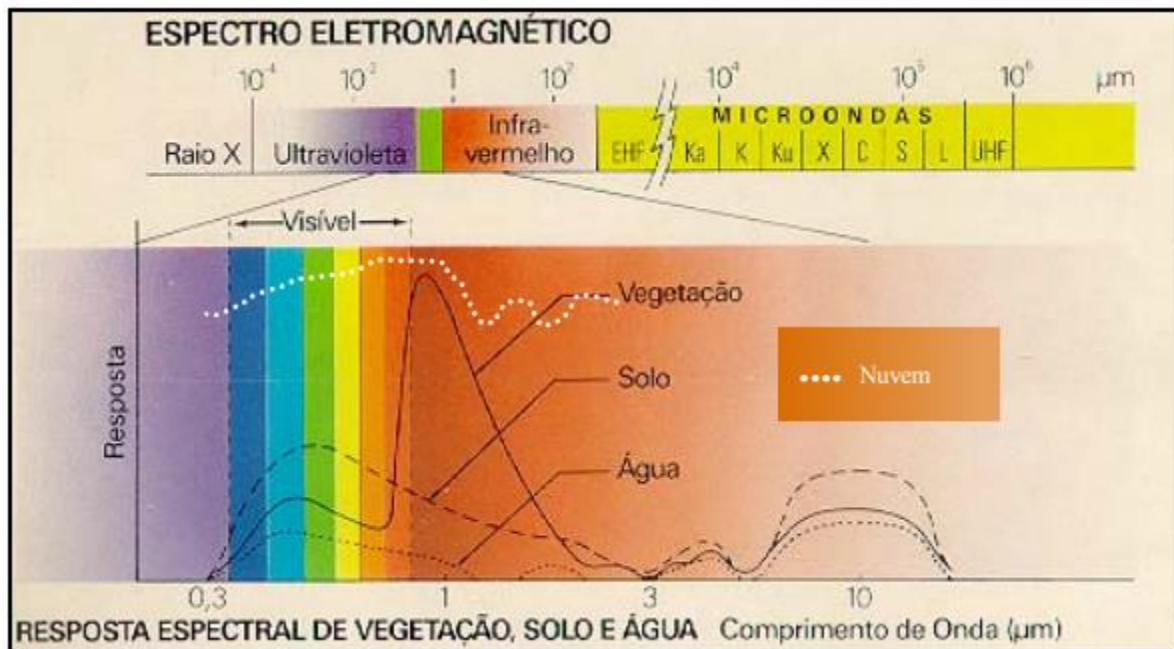
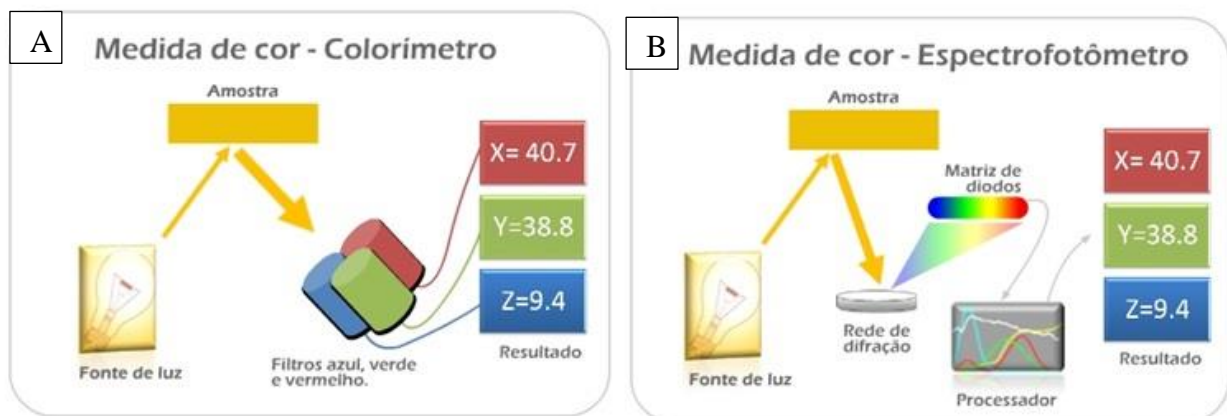


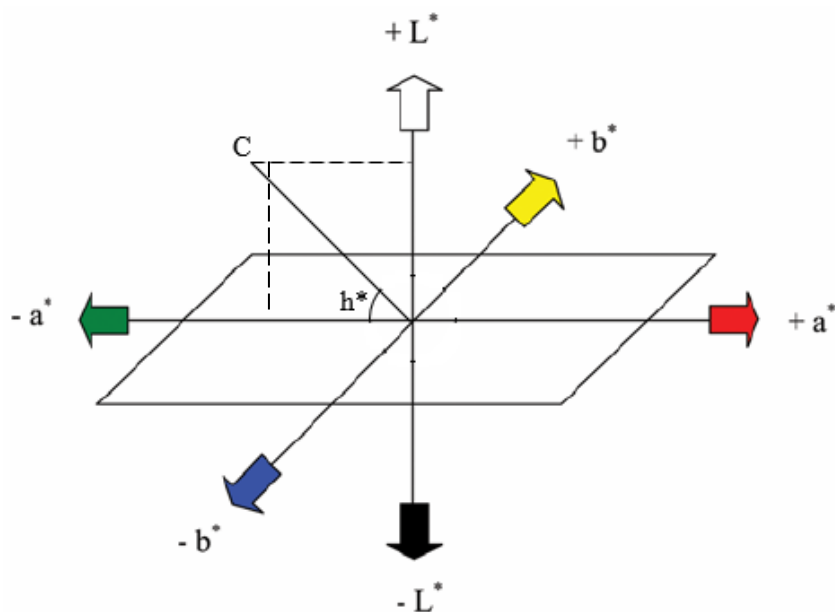
Figura 21. Espectro Eletromagnético (DE MORAES, 2002).

Segundo GAY e ALMEIDA SILVA (2003), para substituir as avaliações visuais, que estão sujeitas à individualidade do observador, e da falta de critérios pré-estabelecidos, faz-se necessária a utilização de equipamento de mensuração que permita ser calibrado e ajustado para padronizar a qualidade metrológica da medição da cor. Nesse contexto, RAPPOLD e SMITH (2004) afirmam que os instrumentos capazes de analisar dados de cor em superfícies são divididos em dois grupos: os colorímetros (Figura 22.A), os quais utilizam filtros e fotodetectores para quantificar a cor dos materiais expostos à luz, e os espectrofotômetros (Figura 22.B), os quais iluminam a superfície do objeto e calculam o comprimento de onda e a quantidade de luz que foi refletida.



**Figura 22.** Técnica utilizada para medida de cor pelo Colorímetro (A), e pelo Espectrofotômetro (B). Fonte: DELTACOLOR (2013)

O sistema mais difundido na medição de cores é o sistema de fórmulas recomendadas pela *Commission International de l'Eclairage*, conhecida como CIELAB 1976 (Figura 23), que é obtido através dos parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $C$  e  $h^*$ . Este sistema divide-se em três fatores: a luminosidade ou claridade ( $L^*$ ), a qual representa as cores do preto (0) ao branco (100), a tonalidade ou matiz ( $a^*b^*$ , e  $h^*$ ), sendo que  $a^*$  representa as cores verde (-60) a vermelho (+60),  $b^*$  as cores azul (-60) a amarelo (+60), e  $h^*$  que é o ângulo do círculo (derivado dos valores de  $a^*$  e  $b^*$ ), variando entre 0 e 60 em madeiras, e a saturação ou cromaticidade ( $C$ ), que representa o desvio a partir do ponto correspondente ao cinza no eixo  $L^*$  (CAMARGOS e GONÇALEZ, 2001).



**Figura 23.** Distribuição de cores e parâmetros colorimétricos no Sistema CIELAB 1976. Adaptado de: MOHAMMADI *et al.* (2015)

No mercado madeireiro, a escolha de uma espécie de madeira é influenciada, principalmente, por seu aspecto, isto é, cor e figura. Tal comportamento acarretou na utilização em larga escala de espécies mais comuns em detrimento de outras pouco estudadas e difundidas, porém com características tecnológicas semelhantes (CAMARGOS e GONÇALEZ, 2001). A partir desses dois fatores (cor e figura) é possível obter a valorização de espécies pouco conhecidas, fazendo analogias com espécies já tradicionais que levam à criação de padrões no mercado, tais como: “padrão mogno”, “padrão cerejeira”, etc. (AUTRAN e GONÇALEZ, 2006).

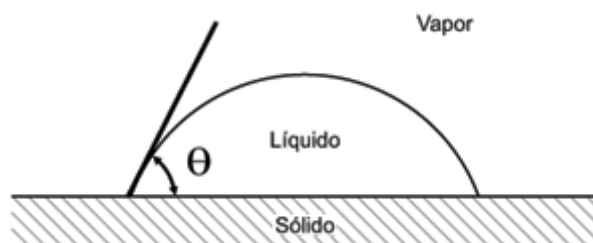
Logo, a análise da cor da madeira procura criar um diferencial para os móveis fabricados por empresas que possuem padrões de qualidade a serem atingidos em função da sua demanda. Dessa forma, (CAMARGOS e GONÇALEZ, 2001) têm demonstrado que a determinação da cor pode ser utilizada para definir parâmetros de identificação de espécies, classificação e possibilidade de usos finais com maior valor econômico.

### 2.9.2 Molhabilidade

Entre as formas diretas e indiretas de avaliação da qualidade da superfície da madeira na literatura, pode-se citar a determinação da molhabilidade, propriedade que ganha destaque por se tratar de um parâmetro quantitativo que permite qualificar de forma direta e objetiva a superfície da madeira e de sólidos em geral (GARDNER *et al.*, 1991).

Segundo BERG (1993), a molhabilidade é definida como a manifestação macroscópica das interações moleculares entre líquidos e sólidos, quando em contato direto na interface. De modo geral, a caracterização da molhabilidade em madeira tem sido realizada com o objetivo de otimizar os processos relativos à aplicação de produtos de acabamento, e à colagem de superfícies (AYRILMIS *et al.*, 2009; ROWELL, 2012).

A determinação da molhabilidade pode ser realizada utilizando a técnica de medição do ângulo de contato (Figura 24), que representa a interação física entre a superfície da madeira e a água. Devido à existência da energia livre superficial dos átomos que compõem o material, a sua adesão sobre outro será tanto maior quanto maiores forem as energias de superfícies envolvidas (BURKARTER, 2010; DE GENNES *et al.*, 2013; FOWKES, 1964; JOHNSON e DETTRE, 1993; ROURA e FORT, 2004; WU, 1971).



**Figura 24.** Ângulo de contato para uma gota sobre uma superfície sólida. Fonte: (WOLF *et al.*, 2006)

Dessa forma, conclui-se que as madeiras possuem elevados níveis de energia de superfície por apresentarem características hidrofílicas (afinidade com a água) e a diminuição da hidrofiliabilidade da madeira, em muitos casos, é pretendida, principalmente para aumentar a sua durabilidade (RAABE *et al.*, 2017).

Estudo realizado por PÉTRISSANS *et al.* (2003) observou uma redução da molhabilidade após a aplicação de tratamento térmico em madeiras de *Fagus sylvatica* e *Pinus sylvestris*. De acordo com DEGROOT *et al.* (1988), a redução de higroscopicidade está associada a mudanças químicas provocadas na lignina e na celulose, decorrentes da exposição da madeira a altas temperaturas. Além disso, PONCSÁK *et al.* (2006) afirmam que durante a aplicação de tratamentos térmicos, ocorre uma redução do número de hidroxilas (OH) presentes na madeira, as quais são substituídas por grupos O-acetil, de caráter mais hidrofóbico.

Estudo realizado por TRAJKOVIĆ *et al.* (2007) constatou uma redução da molhabilidade após modificar madeira de faia e abeto utilizando ácido cítrico. Segundo os autores, a modificação química permitiu uma redução na energia livre disponível na superfície,

tornando a madeira mais impermeável. Segundo VUKUSIC *et al.* (2006), este resultado estaria associado à reação química de esterificação, reação entre os grupos carboxilas (COOH) do ácido e os grupos hidroxilas (OH) da madeira, reduzindo à sua capacidade de interação com a água.

### **2.9.3 Dureza**

A dureza representa uma propriedade muito importante da madeira pois ela está diretamente ligada a outras propriedades mecânicas, o que faz com que tal propriedade por si só possa ser utilizada um bom indicador da qualidade da madeira para usos mais nobres como a movelaria e a indústria da construção civil (HIRATA *et al.*, 2001).

Nesse contexto, HANSSON e ANTTI (2006) afirmam que as formas mais comuns e simples de avaliar a dureza do material são através das técnicas de Dureza Janka e Brinell.

De acordo com a norma ASTM-D143 (2014), o teste de Dureza Janka consiste na endentação de uma esfera de metal com diâmetro de 11,28mm na superfície do material até criar uma profundidade com área de  $1\text{cm}^2$ , de modo que a dureza será representada pela carga necessária para realizar tal perfuração.

Por outro lado, a norma EN-1543 (1998) estabelece que o teste de Dureza Brinell consiste na endentação de uma esfera de metal com diâmetro de 10 mm na superfície do material a uma razão de carga constante de 1,000 N por período de 25 segundos, de modo que a dureza será calculada utilizando o diâmetro da área endentada, o qual é medido utilizando resolução de 0,2 mm.

De acordo com HIRATA *et al.* (2001), o teste de Dureza Brinell é mais amplamente utilizado na Europa, enquanto a Dureza Janka é utilizada na América.



# CAPÍTULO I - ESTUDO EXPLORATÓRIO PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DO TRATAMENTO TERMOMECÂNICO E DA QUANTIDADE DE ÁCIDO CÍTRICO A SER APLICADA EM MADEIRA SÓLIDA DE *Pinus* sp.

---

## 1 INTRODUÇÃO

A madeira é um material renovável que apresenta diversas qualidades, bem como ampla versatilidade de transformação para atender os mais diversos usos. Entretanto, a forte pressão exploratória sobre as florestas nativas, a conscientização ambiental, e os processos de certificação florestal tiveram como consequência a necessidade de desenvolvimento tecnológico, buscando aumentar o conhecimento sobre novas espécies florestais, e reduzir problemas comuns da madeira como a anisotropia, a estabilidade dimensional e a durabilidade natural.

A anisotropia é definida como uma característica que um material possui em que certa propriedade física varia de acordo com a direção. Na madeira este fenômeno se manifesta através da expansão ou retração assimétrica nos seus sentidos tangencial, radial e longitudinal (OLIVEIRA e SILVA, 2003). Este fenômeno de inchamento e encolhimento (instabilidade dimensional) da madeira é um problema de suma importância, não apenas do ponto de vista econômico e técnico (CHANG *et al.*, 2012), mas do ponto de vista do incômodo gerado ao usuário final, o qual se manifesta através do inchaço de uma gaveta, o empenamento de uma porta, etc.

Nesse contexto, diversos métodos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de contornar estes problemas. O tratamento termomecânico, por exemplo, consiste no uso combinado de temperatura e pressão visando reduzir os espaços vazios na madeira, e torná-la menos higroscópica, reduzindo a sua capacidade de interagir com a água (NAVI e SANDBERG, 2012).

Estudo realizado por GONG *et al.* (2010) constatou uma menor higroscopicidade e maior massa específica após a aplicação de tratamento termomecânico em madeira de *Populus tremuloides*. Já estudo realizado por ARRUDA e DEL MENEZZI (2016) constatou que a

compressão de compensado de *Trattinickia burseraefolia* em condições que não levem à fratura do material permite um aumento também das propriedades mecânicas.

Por outro lado, existe também a modificação química, processo que consiste na adição ou impregnação de substâncias com o objetivo de alterar as características naturais da madeira. O ácido cítrico, por exemplo, é um ácido orgânico fraco encontrado em frutas cítricas, atóxico, não inflamável, biodegradável e de baixo custo (PASTORE *et al.*, 2011), cuja aplicação melhorou as propriedades físico-mecânicas de *Acacia mangium* (UMEMURA *et al.*, 2012b), assim como a resistência biológica de *Fagus silvatica* (DESPOT *et al.*, 2008) e *Pinus sylvestris* (HASAN *et al.*, 2007).

De acordo com KAMKE e WINANDY (2008), o mercado para produtos à base de madeira encontra-se em expansão, apesar da baixa durabilidade natural que estes apresentam. Logo, aumentar sua durabilidade é a chave para uma expansão cada vez maior do mercado, demandando assim o desenvolvimento de tecnologias e processos que aumentem a durabilidade dos produtos à base de madeira, como por exemplo, os tratamentos térmicos.

Diante do exposto, o presente capítulo teve como objetivo avaliar o efeito da temperatura e do teor de ácido cítrico na estabilidade dimensional de madeira sólida de *Pinus sp.* submetida a tratamento termomecânico.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

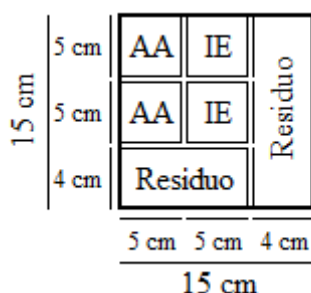
### 2.1 MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

Para o estudo foram adquiridas duas pranchas de madeira sólida de *Pinus* sp. no mercado madeireiro do Distrito Federal (DF), com dimensões de 380 cm x 15 cm x 2,8 cm (comprimento x largura x espessura), e densidade aparente de 0,41g/cm<sup>3</sup>.

As pranchas foram desdobradas em 16 peças com dimensões mínimas de 15 x 45 x 2,5 cm (largura x comprimento x espessura), as quais foram mantidas em sala de climatização (20±3°C, 65±1% de umidade relativa do ar) do Laboratório de Tecnologia da Madeira do Departamento de Engenharia Florestal (EFL-UnB) por um período de 30 dias.

### 2.2 TESTE PRELIMINAR

Para determinar as temperaturas e concentrações de ácido cítrico a serem utilizadas, foram selecionadas 4 tábuas, as quais foram desdobradas em 12 amostras com dimensões mínimas de 15 x 15 x 2,5 cm (comprimento x largura x espessura), cujo esquema de corte para caracterização tecnológica está ilustrado na Figura 25.

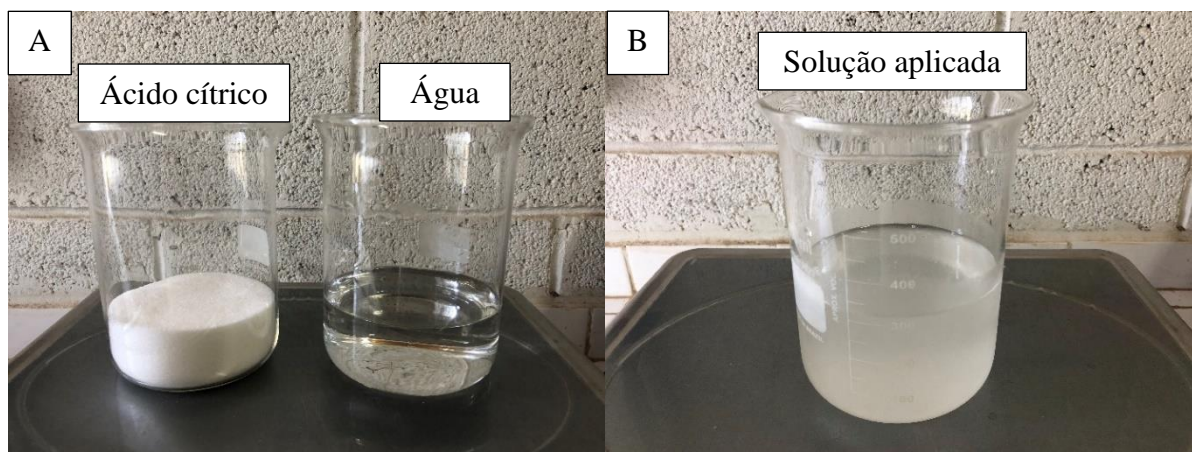


**Figura 25.** Esquema de corte das amostras de 15 cm x 15 cm x 2,5 cm, a partir da peça de madeira sólida de *Pinus* sp., e dos corpos-de-prova para os ensaios de propriedades físicas, a partir das amostras desdobradas. Onde: AA/IE: Absorção de água e Inchamento em espessura.

### 2.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA

#### 2.3.1 Preparo da solução de ácido cítrico e aplicação

O preparo da solução de ácido cítrico (AC) foi realizado diluindo-se AC em água a temperatura ambiente (28°C), na proporção de massa de 1:1, conforme metodologia proposta por DEL MENEZZI *et al.* (2018). A Figura 26A apresenta dois recipientes contendo ácido cítrico anidrido em pó, e água destilada, respectivamente. Já a Figura 26B apresenta a solução após a diluição do ácido na água na proporção 1:1.



**Figura 26.** Preparação da solução de ácido cítrico. Ácido cítrico anidrido em pó e água (A), e solução formada após a mistura na proporção 1:1 (B).

A aplicação do ácido cítrico foi realizada através da pulverização da solução sobre uma das superfícies, e posterior acondicionamento em estufa a 60°C, por 6 horas (Figura 27), para que o ácido cítrico pudesse reagir adicionando grupos químicos funcionais à madeira. A quantidade de ácido aplicada foi proporcional à massa da superfície do material, uma lâmina de 15 cm x 15 cm x 0,25 mm (comprimento x largura x espessura), aplicado em concentrações de 5 e 10% da massa da referida lâmina, quantidade esta suficiente para poder cobrir toda a superfície do material.



**Figura 27.** Acondicionamento das amostras em estufa para reação do ácido cítrico com a madeira.

## 2.4 TRATAMENTO TERMOMECÂNICO

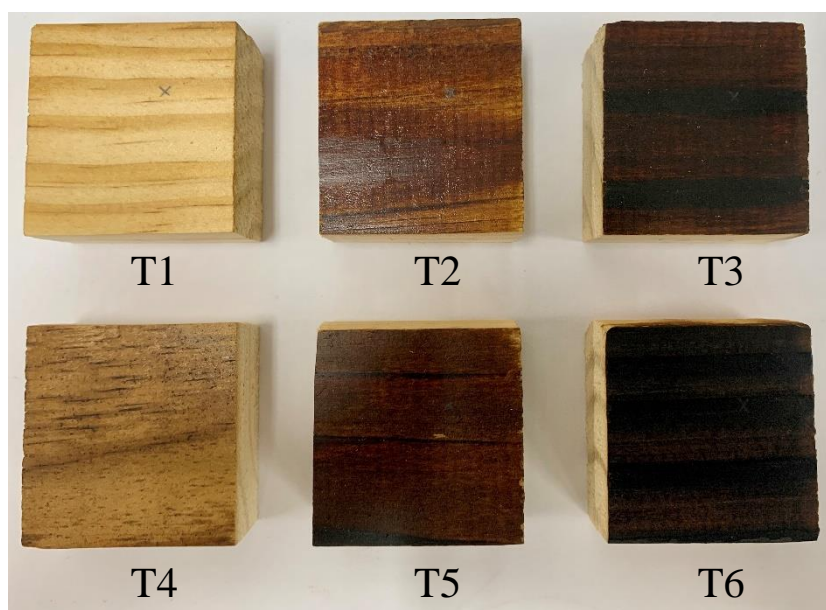
### 2.4.1 Resistência à compressão perpendicular ( $f_{c,90^\circ}$ )

Foram selecionados 10 corpos-de-prova, de 5 cm x 5 cm x 2,5 cm, para determinação da resistência à compressão perpendicular ao plano do material ( $f_{c,90^\circ}$ ). O ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia da Madeira do Departamento de Engenharia Florestal (EFL-UnB), adotando os critérios estabelecidos na norma ASTM-D143 (2014), e com auxílio de Máquina Universal de Ensaio (EMIC DL 30.000N).

A pressão aplicada pela prensa foi regulada utilizando como base a resistência apresentada no ensaio de  $f_{c,90^\circ}$ , enquanto a temperatura foi regulada de acordo com o ponto de fusão dos polímeros presentes na madeira da espécie. A Tabela 3 apresenta o arranjo experimental utilizado para estabelecer o programa de densificação. A Figura 28 apresenta o aspecto visual das amostras após a aplicação do tratamento.

**Tabela 3.** Arranjo experimental do teste preliminar.

Tratamentos	Temperatura (°C)	Pressão (%)	Ácido cítrico (%; proporção)	Número de amostras (n)
T1	170	50	não aplicado	2
T2	170	50	5; 1:1	2
T3	170	50	10; 1:50	2
T4	190	50	não aplicado	2
T5	190	50	5; 50:50	2
T6	190	50	10; 50:50	2



**Figura 28.** Aspecto visual das amostras de *Pinus* sp. após aplicação do tratamento.

#### 2.4.2 Prensagem do material

A aplicação do tratamento termomecânico nas amostras de madeira sólida de *Pinus* sp. foi realizada nas dependências do Laboratório de Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais, localizado na Fazenda Água Limpa da Universidade de Brasília (FAL/UnB), através de uma prensa termohidráulica da marca INDUMEC com as seguintes características: área de prensagem de 60 cm x 60 cm, capacidade de carga de 1000 kN, sistema de aquecimento por resistência elétrica, e painel de controle para ajuste de temperatura, tempo e pressão.

A Equação 1 apresenta a relação aplicada para quantificar a pressão que deverá ser ajustada no manômetro da prensa para aplicar carga equivalente à 50% da resistência de compressão perpendicular ( $f_{c,90^\circ}$ ) do material.

$$Pm = P \frac{(Ac)}{551,55} \quad (1)$$

Onde:

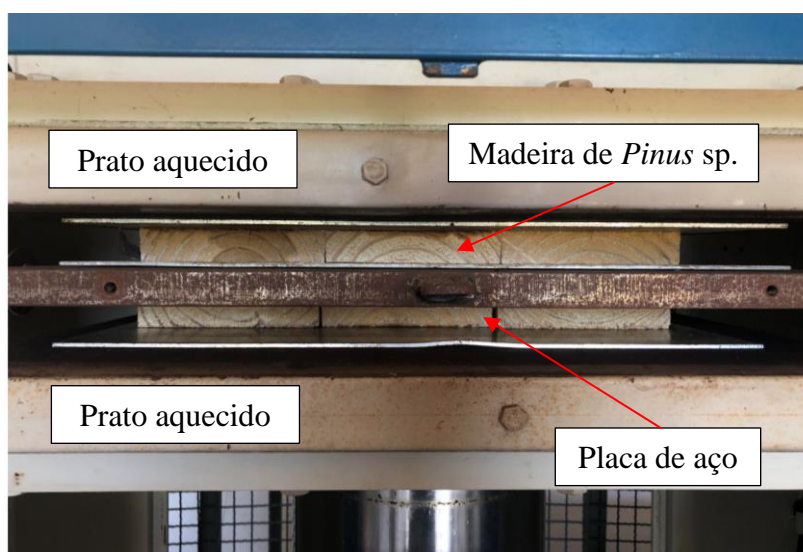
$Pm$  = pressão no manômetro ( $g/cm^3$ );

$P$  = pressão equivalente a 50 de  $f_{c,90^\circ}$  ( $Kgf/cm^2$ );

$Ac$  = área a ser comprimida ( $cm^2$ );

551,55 = área útil de prensagem ( $cm^2$ ).

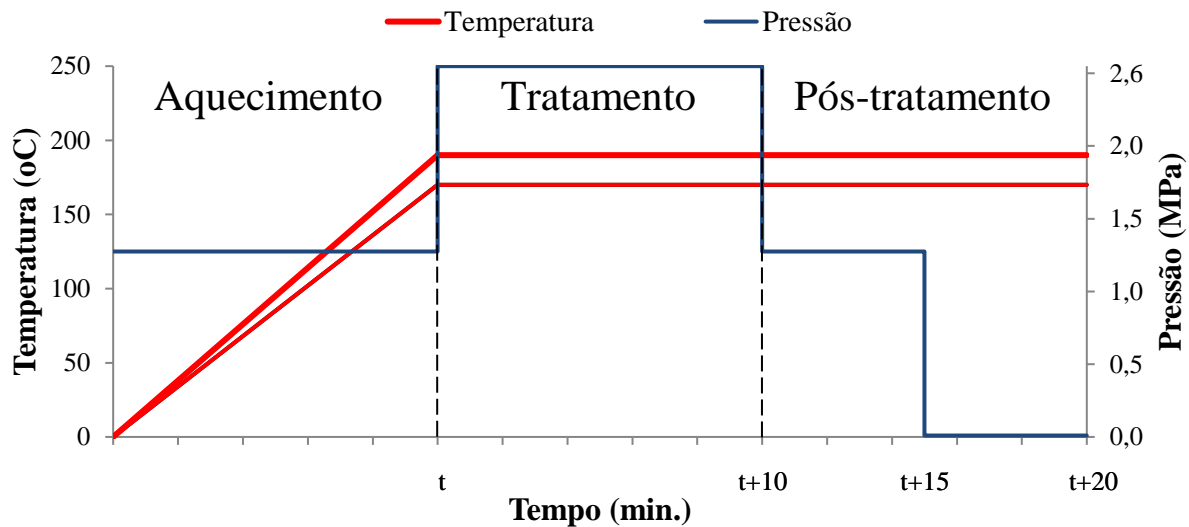
Para que fosse possível aplicar a densificação em apenas uma das superfícies foi colocada uma placa de aço, com dimensões de 50 cm x 50 cm x 5 cm (comprimento x largura x espessura), a qual isolou uma das superfícies do material, permitindo assim a aplicação unilateral do tratamento termomecânico, conforme ilustrado na Figura 29.



**Figura 29.** Aplicação do tratamento termomecânico em madeira sólida de *Pinus* sp.



A Figura 30 apresenta o diagrama de variação de pressão e temperatura para aplicação de tratamento termomecânico.



**Figura 30.** Diagrama de variação de pressão e temperatura do tratamento termomecânico.

Dessa forma, o tratamento foi dividido em três etapas:

- **Aquecimento** - período compreendido de zero até  $t$  (em minutos) necessários para a amostra atingir a temperatura avaliada (170 ou 190°C), com aplicação de pressão parcial (1,3 MPa);
- **Densificação** - período de  $t$  até  $t + 10$  (em minutos) com aplicação de pressão total (2,6 MPa), e temperatura avaliada (170 ou 190°C);
- **Pós-tratamento** - período de  $t + 10$  até  $t + 15$  (em minutos) onde a pressão foi reduzida à metade (1,3 MPa), e  $t + 15$  até  $t + 20$  (em minutos) com liberação total da pressão, visando permitir a liberação de tensões internas de compressão de forma mais lenta e gradativa, reduzindo assim a tendência do material voltar à sua condição original de espessura, fenômeno conhecido como “*Shape Memory*”.

O controle de temperatura do material, durante a aplicação do tratamento termomecânico, foi realizado utilizando sensor de temperatura (termopar) modelo *TD-890*, da marca ICEL, fixado na parte interna da amostra. Tal dispositivo registrou o valor de temperatura em intervalos de 20 segundos, permitindo assim plotar a curva de aquecimento apresentada pelo material durante a aplicação do tratamento.

O efeito do tratamento termomecânico aplicado sobre as amostras foi mensurado a partir dos seguintes parâmetros: densidade aparente ( $\rho$ ), taxa de compactação (TxC), taxa de

densificação (TxD), e a perda de massa (PM), os quais foram calculados a partir das Equações 2 a 5, respectivamente. Para tal, foi coletada a espessura de cada amostra em quatro pontos, tomando a média simples como valor final, e a massa, antes e após aplicação do tratamento termomecânico.

$$\rho = \frac{M}{V} \quad (2)$$

$$TxC = \frac{(E_i - E_f)}{E_i} * 100 \quad (3)$$

$$TxD = \frac{(\rho_f - \rho_i)}{\rho_i} * 100 \quad (4)$$

$$PM = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} * 100 \quad (5)$$

Onde:

$\rho$  = densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>);

$M$  = massa (g);

$V$  = volume (cm<sup>3</sup>);

$TxC$  = Taxa de compactação (%);

$E_i$  = espessura pré-densificação (mm);

$E_f$  = espessura pós-densificação (mm);

$TxD$  = Taxa de densificação (%);

$\rho_i$  = densidade pré-densificação (g/cm<sup>3</sup>);

$\rho_f$  = densidade pós-densificação (g/cm<sup>3</sup>);

$PM$  = Perda de massa (%);

$M_i$  = massa inicial (g);

$M_f$  = massa final (g).



## 2.5 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

### 2.5.1 *Massa específica aparente*

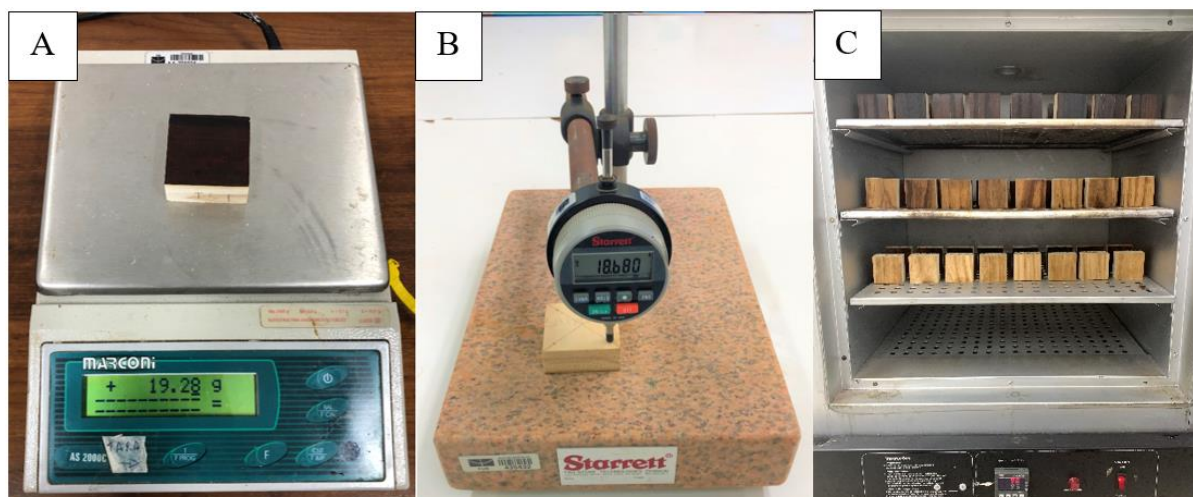
Para a determinação da massa específica aparente, foram medidas a massa, utilizando balança com resolução de 0,01g, e a espessura em quatro pontos, utilizando um paquímetro com resolução de 0,01mm, considerando a média simples como valor final.

Dessa forma, foi possível acompanhar a variação apresentada por esta propriedade após aplicação de tratamento termomecânico, em função das distintas temperaturas e quantidades de ácido avaliadas.

### 2.5.2 *Ensaio de Absorção de água e Inchamento em espessura*

O ensaio de Absorção de água (AA) e Inchamento em espessura (IE) foi realizado em conformidade com a norma ASTM-D143 (2014). Para cada tratamento foram confeccionados oito corpos-de-prova, com dimensões de 5 cm x 5 cm x espessura do tratamento, os quais foram submersos em recipientes de vidro com água destilada. Foram medidas a massa, com auxílio de uma balança com precisão de 0,01g da marca MARCONI (Figura 31A), e a espessura em cinco posições, com auxílio de relógio comparador digital com precisão de 0,001mm da marca STARRETT (Figura 32B), nos períodos de 0, 2, 4, 8, e 24 horas de imersão em água.

Posteriormente, as amostras foram retiradas da água e colocadas em estufa com circulação forçada de ar da marca FANEM (Figura 33C) com temperatura de  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ .



**Figura 31.** Balança digital (A), Relógio comparador (B), e Estufa com circulação forçada de ar (C).

Após atingir massa constante, foram coletadas, novamente, a massa e a espessura para calcular o teor de umidade de equilíbrio (TUE), e a taxa de não retorno em espessura (TNRE).

Os valores de AA e IE para cada período de imersão (p), assim como o TUE e TNRE foram obtidos a partir das Equações 6 a 9, respectivamente.

$$AA_p = \frac{(M_p - M_i)}{M_i} * 100 \quad (6)$$

$$IE_p = \frac{(\bar{E}_p - \bar{E}_i)}{\bar{E}_i} * 100 \quad (7)$$

$$TUE = \frac{(M_i - M_{0\%})}{M_{0\%}} * 100 \quad (8)$$

$$TNRE = \frac{(E_{0\%} - E_i)}{E_i} * 100 \quad (9)$$

Onde:

AA = Absorção de água (%);

M<sub>p</sub> = massa no período imerso (g);

M<sub>i</sub> = massa inicial (g);

IE = Inchamento em espessura (%);

$\bar{E}_p$  = espessura média no período imerso (mm);

$\bar{E}_i$  = espessura média inicial (mm).

TUE = teor de umidade de equilíbrio (%);

M<sub>i</sub> = massa inicial prévia à imersão (g);

M<sub>0%</sub> = massa final após a secagem (g);

TNRE = taxa de não retorno em espessura (%);

$\bar{E}_i$  = espessura média inicial prévia à imersão (mm);

$\bar{E}_{0\%}$  = espessura média final após a secagem (mm).

A taxa de absorção (TxA) e a taxa de inchamento (TxI) foram acompanhadas ao longo do processo de imersão, sendo calculadas para cada período de avaliação (2, 4, 8, e 24 horas), conforme as Equações 10 e 11, respectivamente.

$$TxA = \frac{(Mp - Mi)}{t} \quad (10)$$

$$TxI = \frac{(Ep - Ei)}{t} \quad (11)$$

Onde:

$TxA$  = Taxa de Absorção (g/h);

$M_p$  = massa no período imerso (g);

$M_i$  = massa inicial (g);

$t$  = tempo de imersão (h);

$TxI$  = Taxa de Inchamento (mm/h);

$\bar{E}_p$  = espessura média no período (mm);

$\bar{E}_i$  = espessura média inicial (mm).

## 2.6 ANÁLISE DOS DADOS

Os dados foram avaliados com auxílio do software IBM SPSS (*Statistical Package for Social Sciences*) versão 21.0.

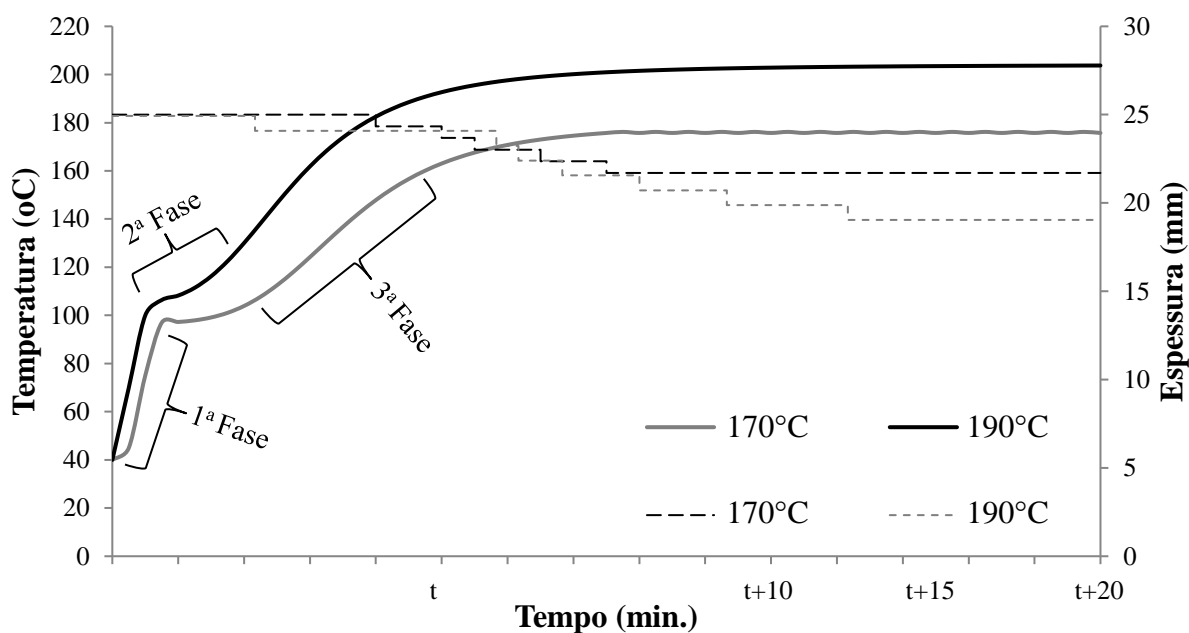
O efeito do teor de ácido cítrico sobre massa específica aparente e as demais propriedades físicas, no ensaio preliminar, foi avaliado a partir de análise de variância (ANOVA), com posterior comparação de médias realizada pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Uma vez escolhido o melhor tratamento, foi avaliada a influência em relação às propriedades químicas (FTIR, MEV, e pH), à densitometria, ao seu envelhecimento (abrasão), e às propriedades superficiais (colorimetria, molhabilidade, e dureza).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 TRATAMENTO TERMOMECÂNICO

A Figura 32 apresenta as curvas de aquecimento e as variações de espessura apresentadas pela madeira de *Pinus* sp. durante a aplicação dos tratamentos termomecânicos avaliados.



**Figura 32.** Temperatura interna da madeira de *Pinus* sp. e ajustes realizados pela prensa durante os tratamentos aplicados.

Onde: Linha contínua = variação de temperatura; Linha tracejada = variação de espessura.

Os tratamentos termomecânicos tiveram uma duração média de 29 e 31 minutos, para as temperaturas de 170°C e 190°C, respectivamente. Em um primeiro momento é possível constatar que apesar dos tratamentos terem apresentado duração distinta, ambas curvas de aquecimento apresentaram comportamento semelhante onde, ao invés de apresentar uma taxa de aquecimento linear, apresentou uma variação na velocidade de aquecimento que pode ser dividida em três fases distintas.

Segundo BRITO (1990), quando a madeira é exposta a aquecimento de até 190°C de temperatura (primeira fase do fenômeno da pirólise lenta), esta apresenta desidratação de sua superfície e, conseqüentemente, liberação de vapor d'água carregado de compostos voláteis (dióxido de carbono, ácidos acético e fórmico, e glioxal). Neste contexto, DEL MENEZZI (2004) afirma que as variações apresentadas pelas curvas de aquecimento estão associadas à ação da água na madeira, visto que a 1ª fase (caracterizada pelo rápido aquecimento) é justificada em função da boa condutividade térmica da água, enquanto que a 2ª fase (queda na

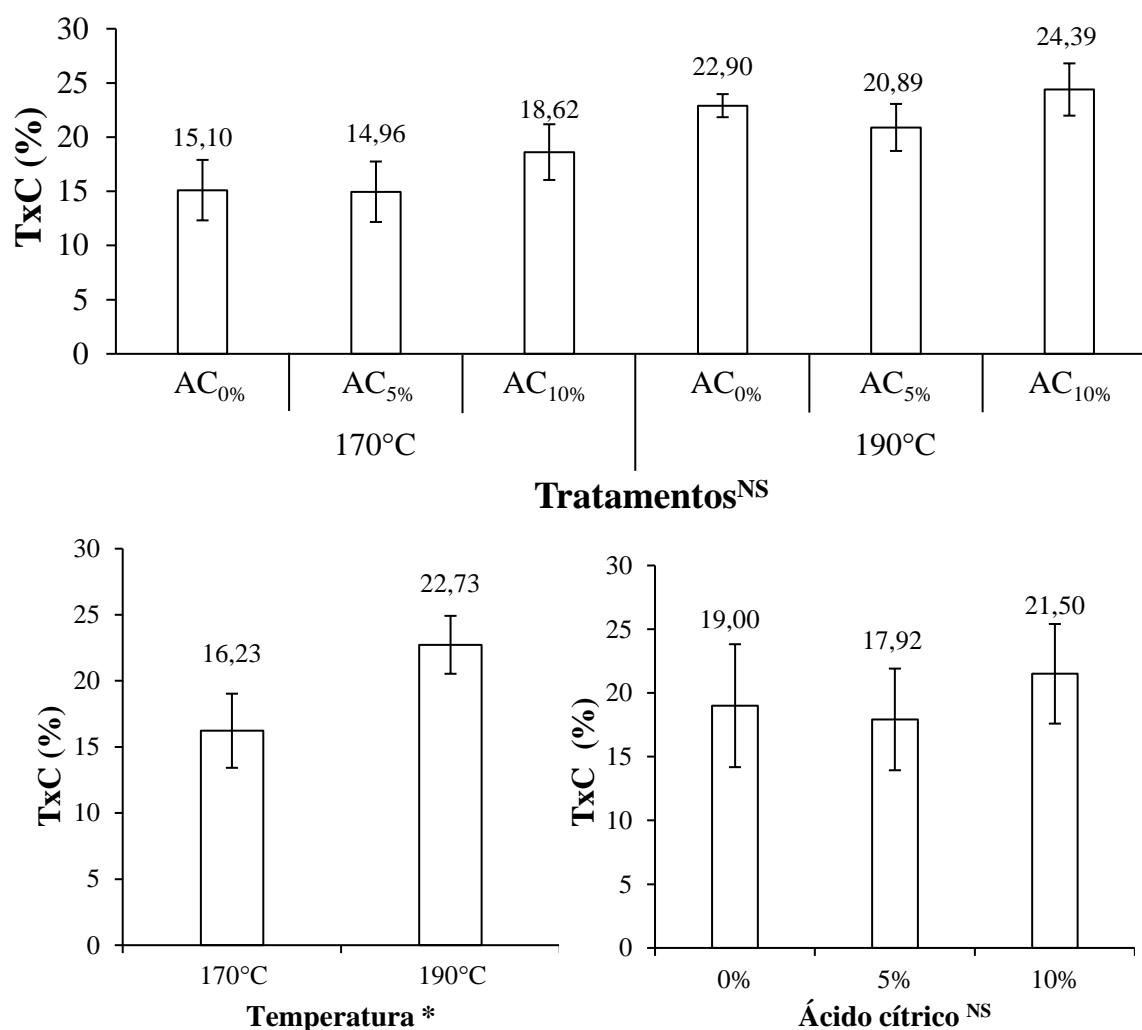
velocidade de aquecimento) é justificada pela saída do vapor d'água carregada de compostos voláteis. Por último, KUROWSKA *et al.* (2010) afirma que a 3ª fase (retomada do aquecimento) está associada à uma maior proximidade entre as partículas do material, permitindo assim uma maior condutividade térmica e aumento da temperatura até estabilização.

Por outro lado, é possível observar que ambos os tratamentos apresentaram comportamentos distintos em relação às curvas de espessura. Estas variações ocorreram como consequência dos ajustes realizados pela prensa. Nota-se que para o tratamento de 170°C foram registrados um total de 5 ajustes, sendo a espessura inicial de 25,0 mm e a espessura final de 21,7, compressão esta que ocorreu em um intervalo de aproximadamente 7 minutos. Já o tratamento de 190°C apresentou um total de 7 ajustes, sendo a espessura inicial foi de 24,9 mm e a espessura final de 19,1 mm, compressão esta que ocorreu em um intervalo de aproximadamente 18 minutos.

De acordo com FIGUEROA e DE MORAES (2009), tal variação de comportamento está associada à temperatura de transição vítrea (Tg), isto é, temperatura mínima necessária para que a madeira passe de um estado sólido para um estado de maior maleabilidade, condição esta que ofereceu uma menor resistência à pressão aplicada pela prensa, resultando em um material de menor espessura.

Nesse contexto, STELTE *et al.* (2011) afirmam que os principais polímeros da madeira apresentam ponto de fusão variável, de maneira que a Tg não apresenta uma temperatura específica, mas sim uma faixa de temperatura. A hemicelulose, por exemplo, apresenta Tg na faixa de 150 a 220°C, enquanto na celulose esta faixa ocorre entre 200 e 250°C (PAULA *et al.*, 2014). Já a Lignina apresenta Tg bastante variável, compreendendo temperaturas entre 135 e 190°C (KLOCK *et al.*, 2005). Dessa forma, os resultados sugerem que a variação de espessura apresentada entre os tratamentos ocorreu, principalmente, em função da menor resistência oferecida pelas cadeias de hemicelulose e lignina quando expostas a 190°C.

A Figura 33 apresenta a taxa de compactação (TxC) da madeira de *Pinus* sp. para os seis tratamentos avaliados, e para os tratamentos agrupados em função da temperatura e teor de ácido cítrico. No APÊNDICE I estão disponíveis os resultados das análises descritivas (Tabelas 1, 3 e 4), e das Análises de variância (Tabelas 2 e 5).



**Figura 33.** Valores médios da taxa de compactação (TxC) da madeira de *Pinus* sp. dos seis tratamentos e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados.

Onde: Colunas com letra diferente apresentam diferença estatística para Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Apesar dos tratamentos terem apresentados TxC distintas, variando entre 14,96 e 24,39%, estes não apresentaram diferença estatística significativa. Para a temperatura de 170°C, a aplicação de ácido cítrico (AC) em teores de 5% e 10% proporcionou, respectivamente, uma redução média de 0,97% e um aumento médio de 23,25%. Por outro lado, é possível constatar que o aumento da temperatura para 190°C combinada à aplicação de AC nos mesmos teores (5 e 10%) apresentou comportamento semelhante, proporcionando uma redução média da TxC da ordem de 8,73% para AC5%, e um aumento médio de 6,50% para AC10%.

Estes resultados corroboram com PELIT *et al.* (2014), que aplicaram tratamento termomecânico em madeira de *Pinus sylvestris* L a uma temperatura de 150°C durante um período de 10 minutos. Ainda segundo os autores, a variação apresentada pela TxC está

associada à presença de tensões internas que são formadas dentro da estrutura celular durante o processo da compressão, e à perda de umidade, sendo ambos fatores responsáveis por provocar o fenômeno de spring-back, que se manifesta através da volta do material à sua espessura original.

Quanto aos fatores, as médias agrupadas em função de mesma temperatura apresentaram diferença estatística significativa, onde a temperatura de 190°C apresentou uma TxC 40,08% superior à temperatura de 170°C. Tal resultado corrobora com BEKHTA *et al.* (2012), que afirma que a TxC apresenta sensibilidade à temperatura, visto que a maior temperatura proporciona uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, oferecendo assim uma resistência ao esforço de compressão realizado pela prensa durante o tratamento termomecânico.

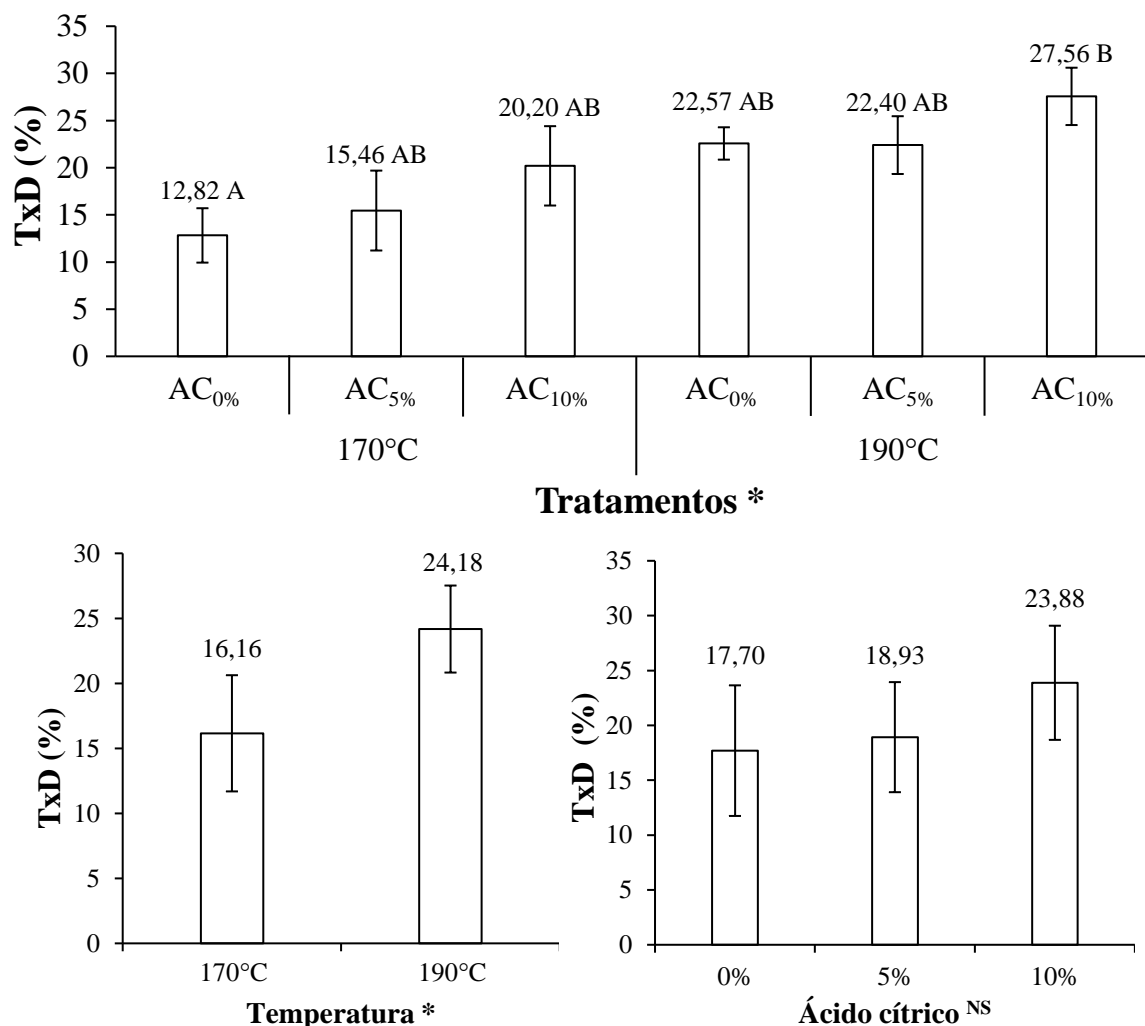
Já em relação as médias agrupadas em função de mesmo teor de ácido cítrico (AC) não foi verificada diferença estatística significativa, comportamento este que pode ser justificado pelo comportamento inverso que os tratamentos apresentaram, isto é, redução média da TxC em 5,68% para o teor de AC5%, e aumento médio de 13,16% para o teor de AC10%. Embora AMIROU *et al.* (2017) afirme que o ácido cítrico tenha capacidade de atuar como catalizador, podendo reduzir a energia necessária para atingir a temperatura de transição vítrea, tal comportamento não ficou evidenciado nos resultados apresentados neste trabalho.

A Figura 34 apresenta a taxa de densificação (TxD) da madeira de *Pinus* sp. para os seis tratamentos avaliados, e para os tratamentos agrupados em função da temperatura e teor de ácido cítrico. No APÊNDICE I estão disponíveis os resultados das análises descritivas (Tabelas 6, 9 e 10), das Análises de variância (Tabelas 7 e 11), e do Teste de Tukey (Tabela 8).

A TxD apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. Para a temperatura de 170°C, a aplicação de ácido cítrico (AC) em teores de 5% e 10% proporcionou um aumento médio de 20,55% e 57,54%, respectivamente. Por outro lado, é possível constatar que o aumento da temperatura para 190°C combinada à aplicação de AC nos mesmos teores (5 e 10%) apresentou comportamento distinto, proporcionando uma redução média na massa específica da ordem de 0,77% para AC5%, e um aumento médio de 22,13% para AC10%.

Tais resultados diferem de ULKER *et al.* (2012), e PERTUZZATTI *et al.* (2018) que aplicaram tratamento termomecânico em madeira de *Pinus sylvestris* L. e *Pinus elliotti*, e obtiveram, respectivamente, TxD de 93% e 83%. De acordo com KUTNAR e ŠERNEK (2007), o aumento na massa específica após a aplicação de tratamento termomecânico estará sujeito a diversos fatores, tais como tipo de madeira, espessura, temperatura e pressão

aplicadas. Logo, a divergência de resultados pode ser atribuída à pressão aplicada, pois o presente estudo submeteu as amostras à temperaturas semelhantes, porém com aplicação de pressão de 2,6 MPa, enquanto os autores aplicaram pressões de 6 MPa e 4,9 MPa, respectivamente.



**Figura 34.** Valores médios da taxa de densificação (TxD) da madeira de *Pinus* spp dos seis tratamentos e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados.

Onde: Colunas com letra diferente apresentam diferença estatística para Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

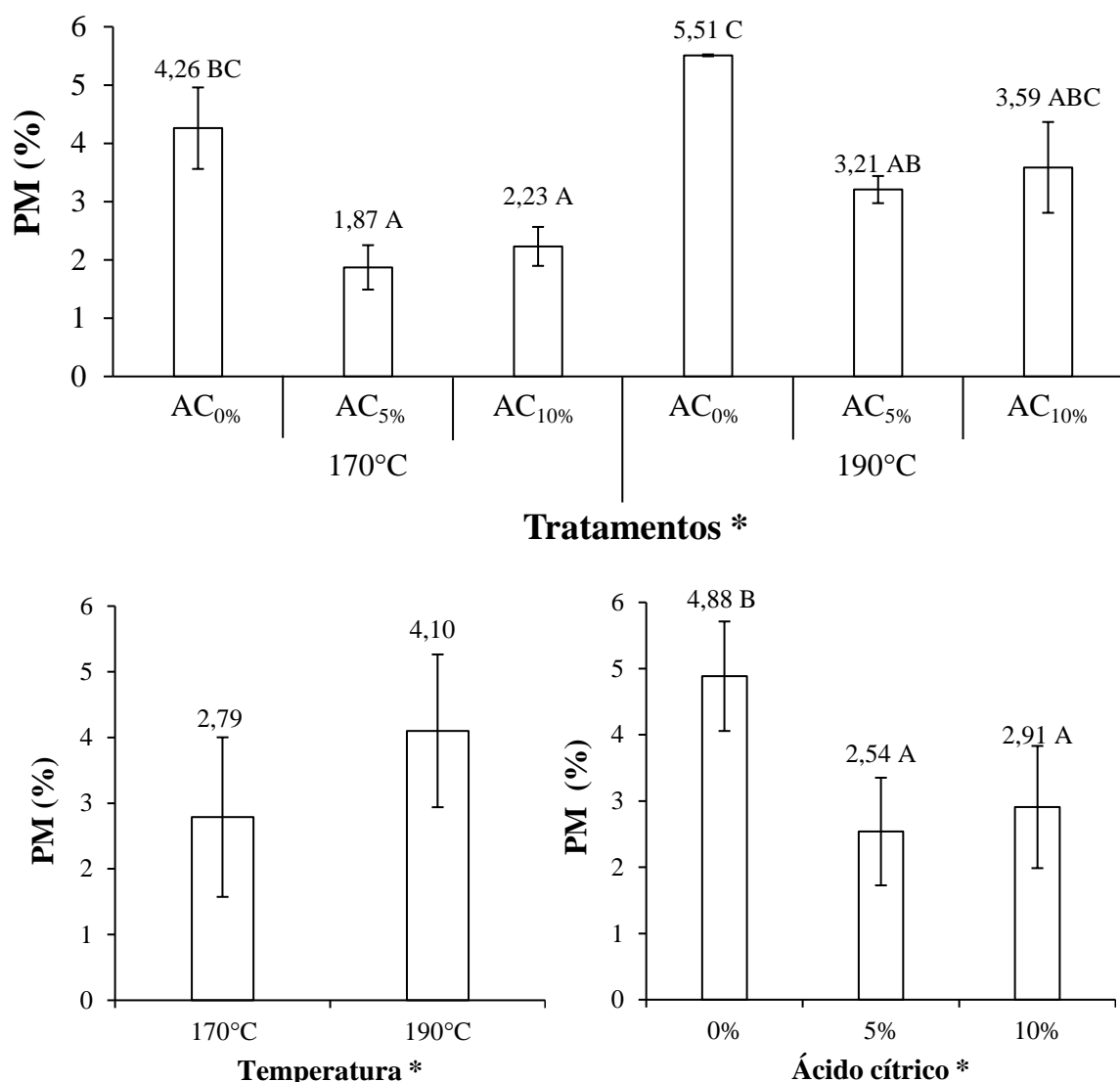
Quanto aos fatores, as médias agrupadas em função de mesma temperatura também apresentaram diferença estatística significativa, onde a temperatura de 190°C apresentou uma TxD 49,64% superior à temperatura de 170°C. Dessa forma, os resultados apresentados sugerem que o aumento ocorreu pois, embora a maior temperatura promova uma maior degradação térmica e, conseqüentemente, uma maior perda de massa, esta perda ocorreu em



intensidade menor do que a redução em espessura apresentada pela madeira, conforme o resultado observado para a TxC.

Já em relação as médias agrupadas em função de mesmo teor de ácido cítrico (AC), apesar da tendência de aumento apresentado pelas médias, que passaram de 17,70 para 23,88, tal tendência não apresentou diferença estatística significativa. Tais resultados sugerem que o AC não foi aplicado em concentrações suficientes para permitir uma maior compactação do material e/ou uma redução da perda de massa durante a aplicação do tratamento termomecânico.

A Figura 35 apresenta a Perda de Massa (PM) da madeira de *Pinus* sp. para os seis tratamentos avaliados, e para os tratamentos agrupados em função da temperatura e teor de ácido cítrico. No APÊNDICE I estão disponíveis os resultados das análises descritivas (Tabelas 12, 15 e 16), das Análises de variância (Tabelas 13 e 17), e Testes de Tukey (Tabelas 14 e 18).



**Figura 35.** Valores médios da perda de massa (PM) dos seis tratamentos e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados.

Onde: Colunas com letra diferente apresentam diferença estatística para Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

A PM apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. Para a temperatura de 170°C, a aplicação de ácido cítrico (AC) em teores de 5% e 10% proporcionou uma redução média de 56,06% e 47,61%, respectivamente. Já em relação à temperatura de 190°C combinada à aplicação de AC nos mesmos teores, os resultados foram semelhantes, proporcionando uma redução média na PM da ordem de 41,80% (AC<sub>5%</sub>), e de 34,90% (AC<sub>10%</sub>).

Os resultados corroboram com ALLEGRETTI *et al.* (2012), que aplicou tratamento térmico na madeira de *Piceae abies* KARST. e *Abies Alba* MILL., e constatou que a partir da temperatura de 160°C a perda de massa não é justificada apenas pela perda de umidade (secagem), mas também pela degradação térmica dos constituintes da madeira.

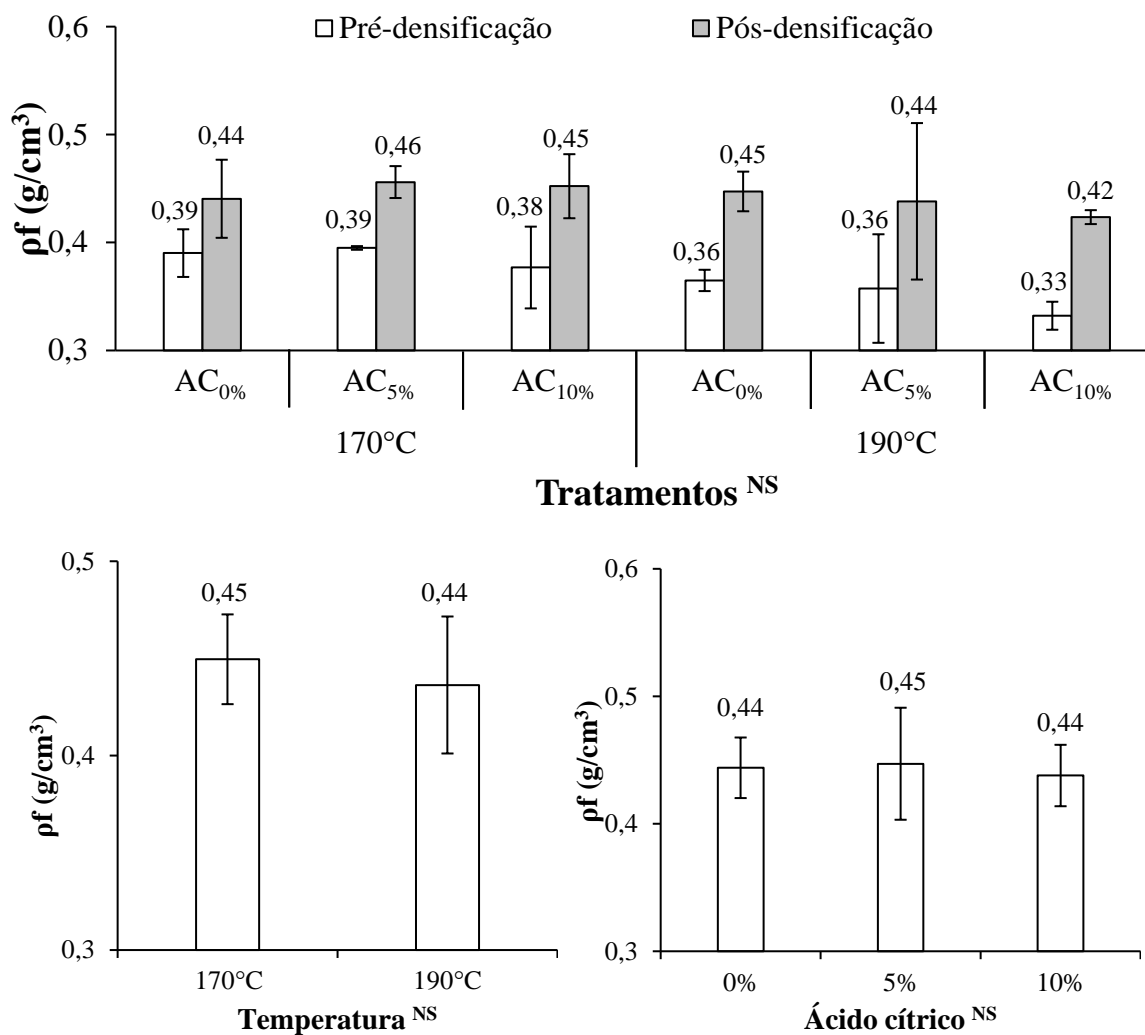
Quanto aos fatores, as médias agrupadas em função de mesma temperatura também apresentaram diferença estatística significativa, onde a temperatura de 190°C apresentou uma PM 47,11% superior à temperatura de 170°C. Estes resultados ratificam FIGUEROA e DE MORAES (2009), que afirmam que a temperatura deve ser ajustada durante o tratamento termomecânico de maneira a buscar proporcionar uma maior mobilidade das cadeias poliméricas ao menor custo de degradação térmica possível.

Já em relação as médias agrupadas em função de mesmo teor de ácido cítrico (AC), estas também apresentaram diferença estatística significativa, passando de 4,88% para 2,54% (AC5%) e 2,91% (AC10%). Estudo realizado por BERUBE *et al.* (2018) constatou que a aplicação de ácido cítrico promoveu uma redução na permeabilidade de *Pinus strobus*. Dessa forma, os resultados encontrados no presente estudo sugerem que o ácido cítrico pode ter atuado como uma barreira dificultando a saída da água durante a etapa de aquecimento (1º estágio do tratamento termomecânico), reduzindo assim a PM apresentada pelos tratamentos.

A Figura 36 apresenta a Densidade aparente Pré e Pós-densificação ( $\rho$ ) da madeira de *Pinus* sp. para os seis tratamentos avaliados, e para os tratamentos agrupados em função da temperatura e teor de ácido cítrico. No APÊNDICE I estão disponíveis os resultados das análises descritivas (Tabelas 19, 21 e 22), e das Análises de variância (Tabelas 20 e 23).

Dessa forma, observa-se que todas as combinações de temperatura e ácido cítrico escolhidas para o tratamento termomecânico foram satisfatórias para atender o objetivo de densificar as tábuas de *Pinus* sp. que passaram de uma massa específica aparente média de 0,37 g/cm<sup>3</sup> para 0,44 g/cm<sup>3</sup>, representando assim um aumento médio de 19,11%, sem que houvesse diferença estatística significativa entre os tratamentos.

Tal aumento de densidade foi decorrente da redução da espessura das amostras, cuja intensidade foi quantificada através da TxC (19,48%), apresentando assim maior influência do que a PM (3,44%), decorrente da saída de vapor d'água (secagem) e dos compostos voláteis presentes no material durante o processo de prensagem.



**Figura 36.** Valores médios da densidade final ( $\rho_f$ ) dos seis tratamentos e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados.

Isto ocorre pois, embora a PM se mostre como um fator negativo, a aplicação de calor durante o tratamento termomecânico visa atingir o ponto de fusão dos polímeros (transição vítrea), condição em que as cadeias poliméricas oferecem menor resistência ao esforço de compressão (NAVI e SANDBERG, 2012).

Quanto aos fatores, as médias agrupadas em função de mesma temperatura não houve diferença estatística significativa, isto é, a  $\rho_f$  se manteve próxima para ambos os grupos de tratamentos (170°C e 190°C). O mesmo comportamento foi verificado entre as médias agrupadas em função de mesmo teor de ácido cítrico (AC), onde não houve diferença estatística entre os três grupos (AC0%, AC5% e AC10%).

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

### 3.2.1 Absorção de água e Inchamento em espessura

As Figuras 37 e 38 apresentam as taxas de absorção (TxA) e de inchamento (TxI) da madeira de *Pinus* sp. para os seis tratamentos avaliados, após 2, 4, 8, e 24 horas de imersão em água. No APÊNDICE I estão disponíveis os resultados da análise descritiva (Tabelas 24 e 25), de acordo com o tratamento e período de exposição ao intemperismo natural.

Nota-se que ambas as curvas apresentaram comportamento semelhante, marcado por uma rápida absorção de água no período inicial de imersão, tendo o período de 2 horas de imersão como o ápice da curva, seguido por um decréscimo gradual da velocidade de entrada da água, conforme observado nos registros de 4 e 8 horas de imersão, até atingir a estabilização (24 horas de imersão), condição na qual as amostras atingiram a saturação.

De acordo com KUMAR e FLYNN (2006), esta variação na velocidade de entrada de água no material é típica dos processos de imersão de materiais em água, estando registrado na literatura como “comportamento padrão de adsorção”. Nesse contexto, KHAZAEI (2008) afirma que a principal justificativa para a mudança na velocidade de adsorção é a forma como a água se desloca ao longo do material, isto é, saturando a superfície de maneira instantânea através da porosidade e capilaridade natural da madeira, enquanto o interior apresenta uma maior dificuldade de saturação em função da restrição mecânica gerada pelas fibras da madeira, e pela presença de ar.

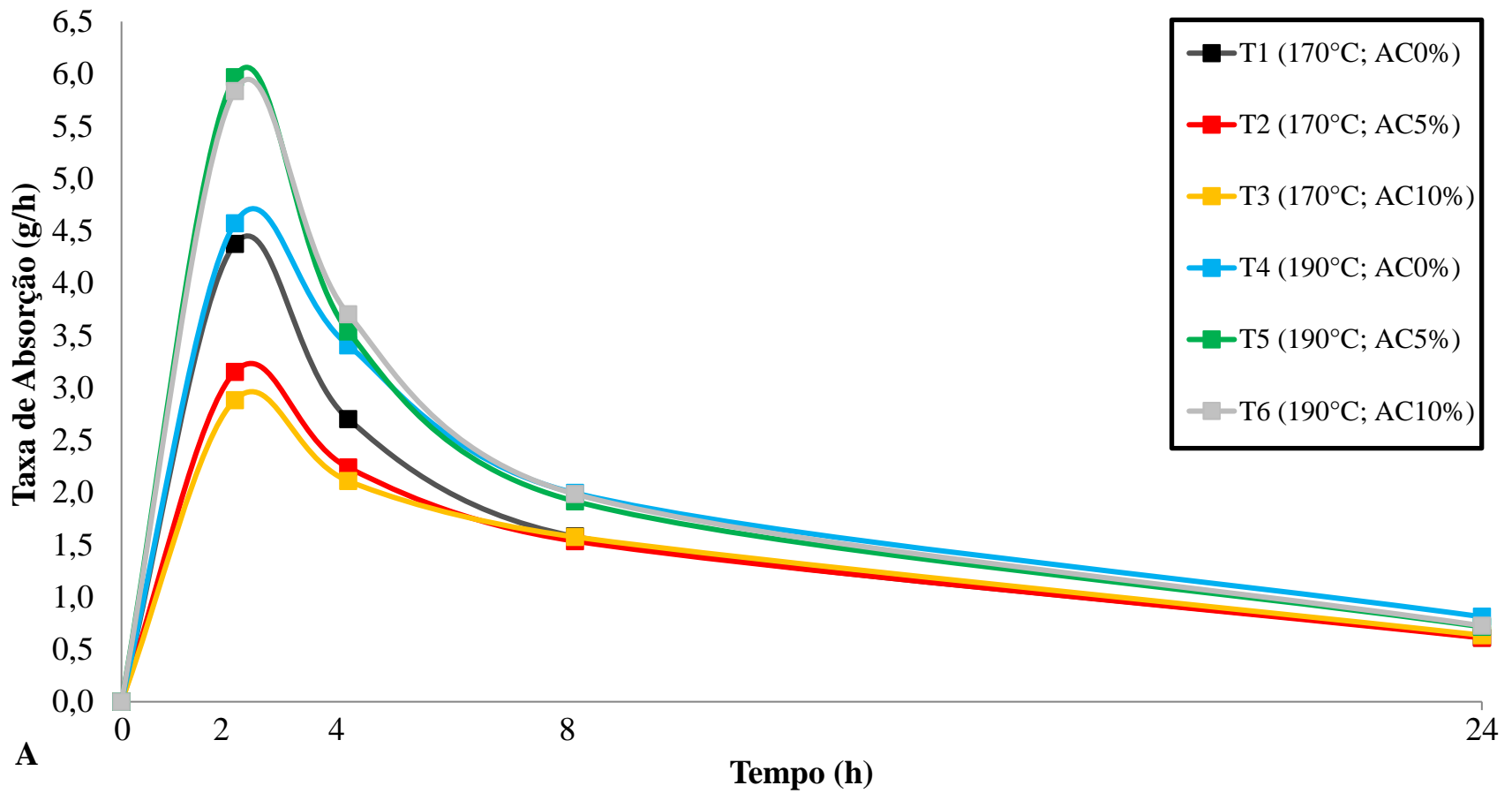
Quanto ao efeito do ácido cítrico, observa-se que a substância apresentou comportamento inverso para cada temperatura avaliada. Para a temperatura de 170°C, as concentrações de ácido cítrico de 5% e 10% proporcionaram, respectivamente, uma redução média de 22,57% e 28,02% na velocidade de absorção durante os períodos de maior absorção (2 e 4 horas de imersão). Já na temperatura de 190°C, as concentrações de ácido cítrico de 5 e 10% proporcionaram, respectivamente, um aumento médio de 28,31% e 29,31% na velocidade de absorção.

Os resultados encontrados para a temperatura de 170°C corroboram com VUKUSIC *et al.* (2006), autores que afirmam que o ácido cítrico confere à madeira uma maior resistência à umidade devido à reticulação polimérica que a substância proporciona sobre o material, e que

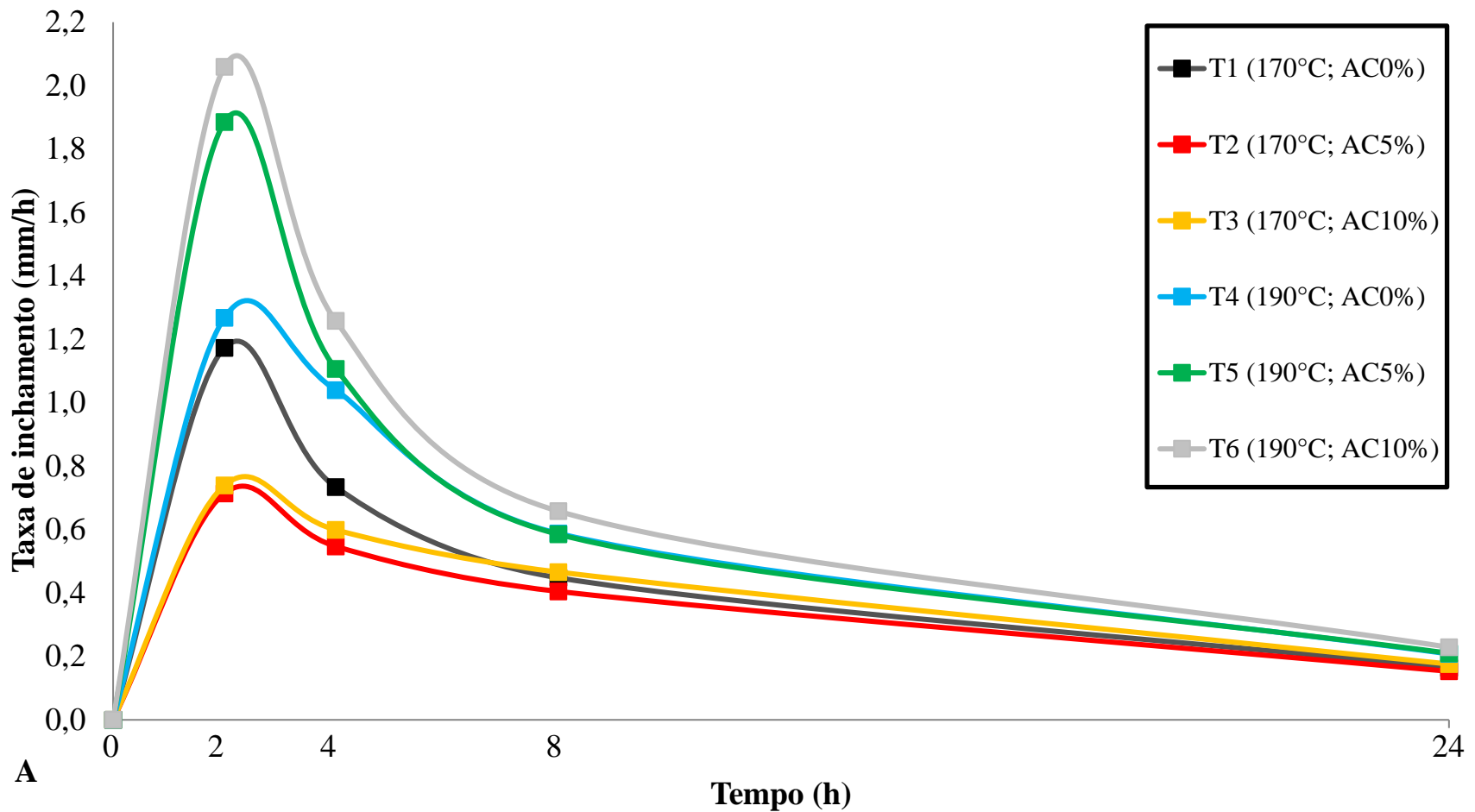
permite ligações cruzadas entre os biopolímeros (celulose/lignina) dando origem a macromoléculas insolúveis em água.

Por outro lado, os resultados encontrados para a temperatura de 190°C, apesar de contraditórios, estariam associados a um colapso apresentado pelos corpos-de-prova na forma de rachaduras e fendas (Figura 39), facilitando assim a entrada de água no material.

Já em relação ao teor de ácido cítrico, os resultados encontrados no estudo para a temperatura de 170°C corroboraram com UMEMURA *et al.* (2012b), autores que verificaram uma relação inversa entre a quantidade de ácido cítrico e as propriedades físicas de absorção de água e inchamento em espessura de painéis de *Acacia mangium*, destacando assim o potencial da substância como tratamento para melhorar a estabilidade dimensional da madeira.

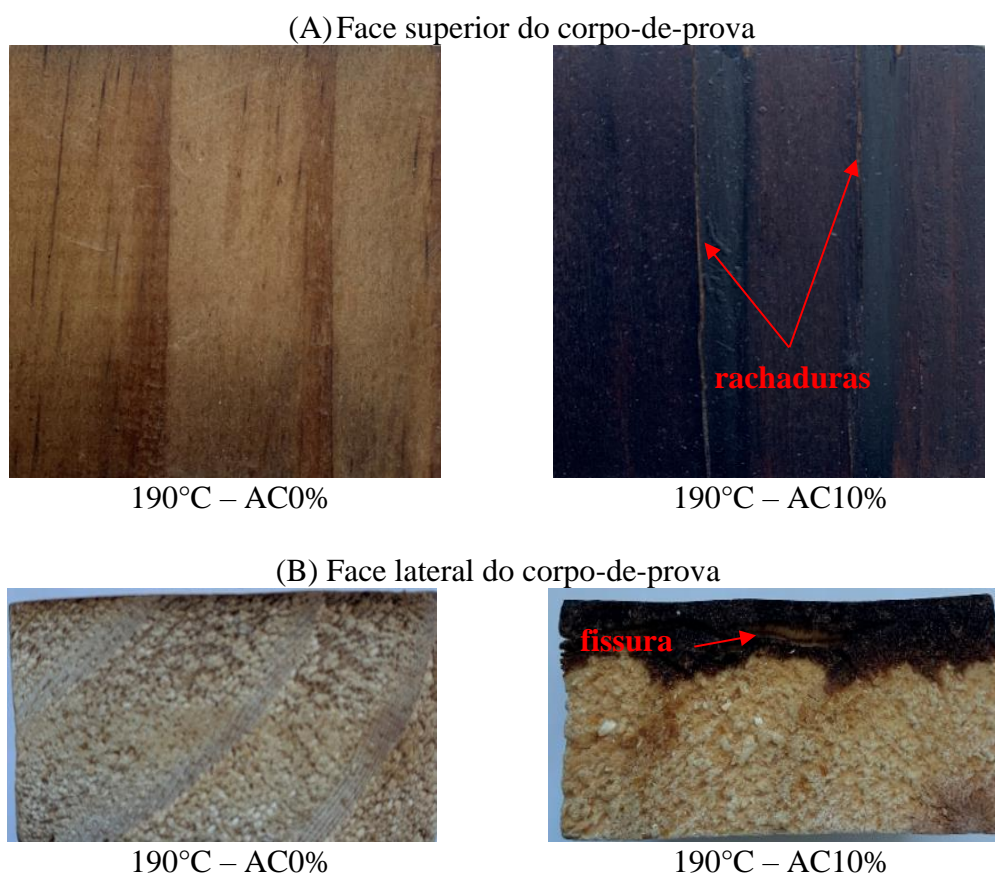


**Figura 37.** Taxa de absorção de água da madeira de *Pinus* sp. para os seis tratamentos avaliados no teste preliminar.



**Figura 38.** Taxa de inchamento em espessura da madeira de *Pinus* sp. para os seis tratamentos avaliados no teste preliminar.

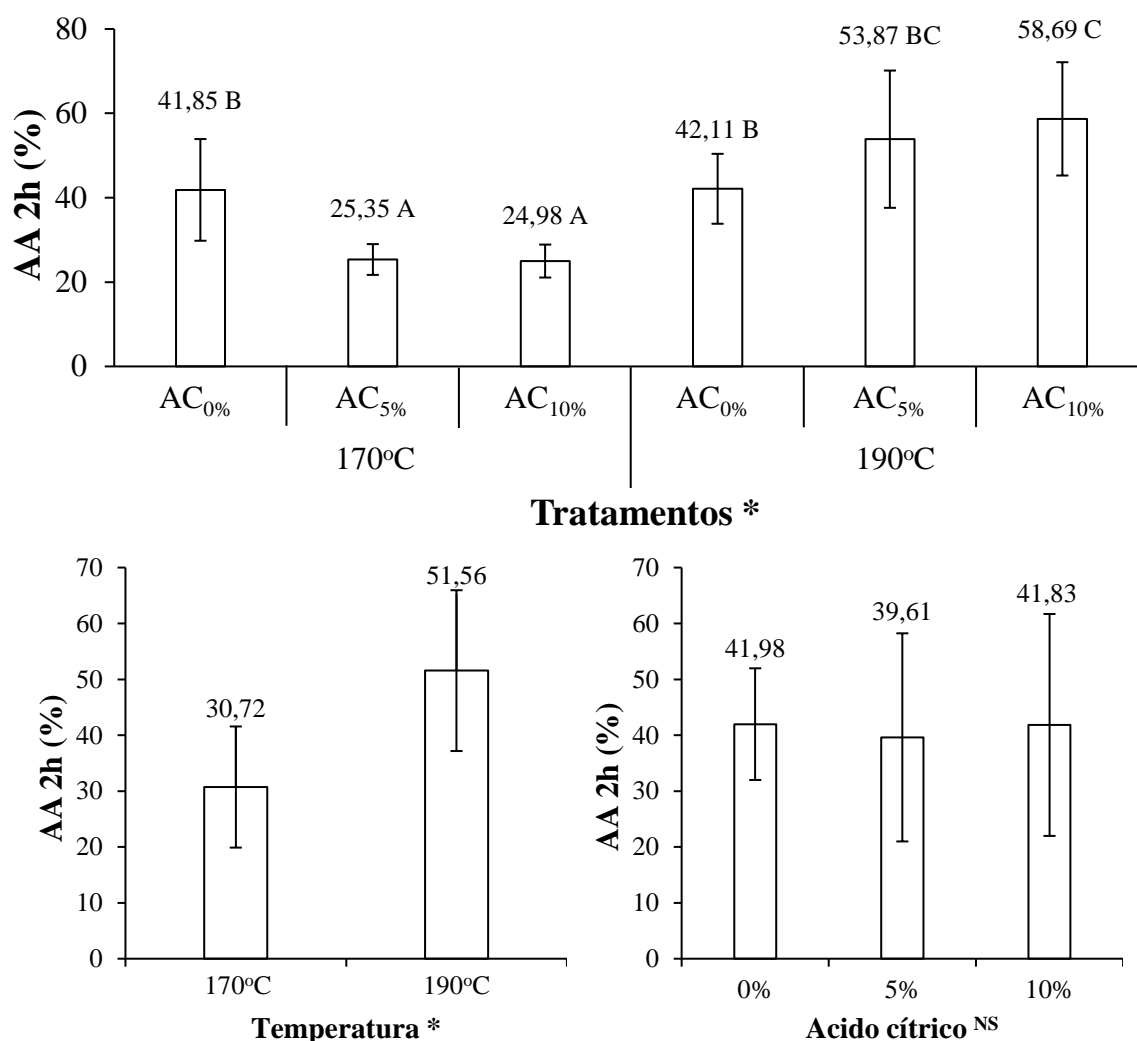




**Figura 39.** Aspecto visual dos corpos-de-prova após o ensaio de absorção de água e inchamento em espessura

A Figura 40 apresenta a Absorção de água após 2 horas de imersão (AA 2h) da madeira de *Pinus* sp. para os seis tratamentos avaliados, e para os tratamentos agrupados em função da temperatura e teor de ácido cítrico. No APÊNDICE I estão disponíveis os resultados das análises descritivas (Tabelas 26, 29 e 30), das análises de variância (Tabelas 27 e 31), e do teste de Tukey (Tabela 28).

A propriedade de AA 2h apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. Para a temperatura de 170°C, a aplicação de ácido cítrico em teores de 5% e 10% proporcionaram, respectivamente, uma redução média de 39,43% e 40,31%. Por outro lado, é possível constatar que o aumento da temperatura para 190°C combinada à aplicação de ácido cítrico nos mesmos teores (5 e 10%) apresentou comportamento inverso, proporcionando um aumento médio da quantidade de água absorvida da ordem de 28,73% e 40,24%, respectivamente.



**Figura 40.** Absorção de água da madeira de *Pinus* sp. após 2 horas de imersão (AA 2h) para os tratamentos avaliados, e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados.

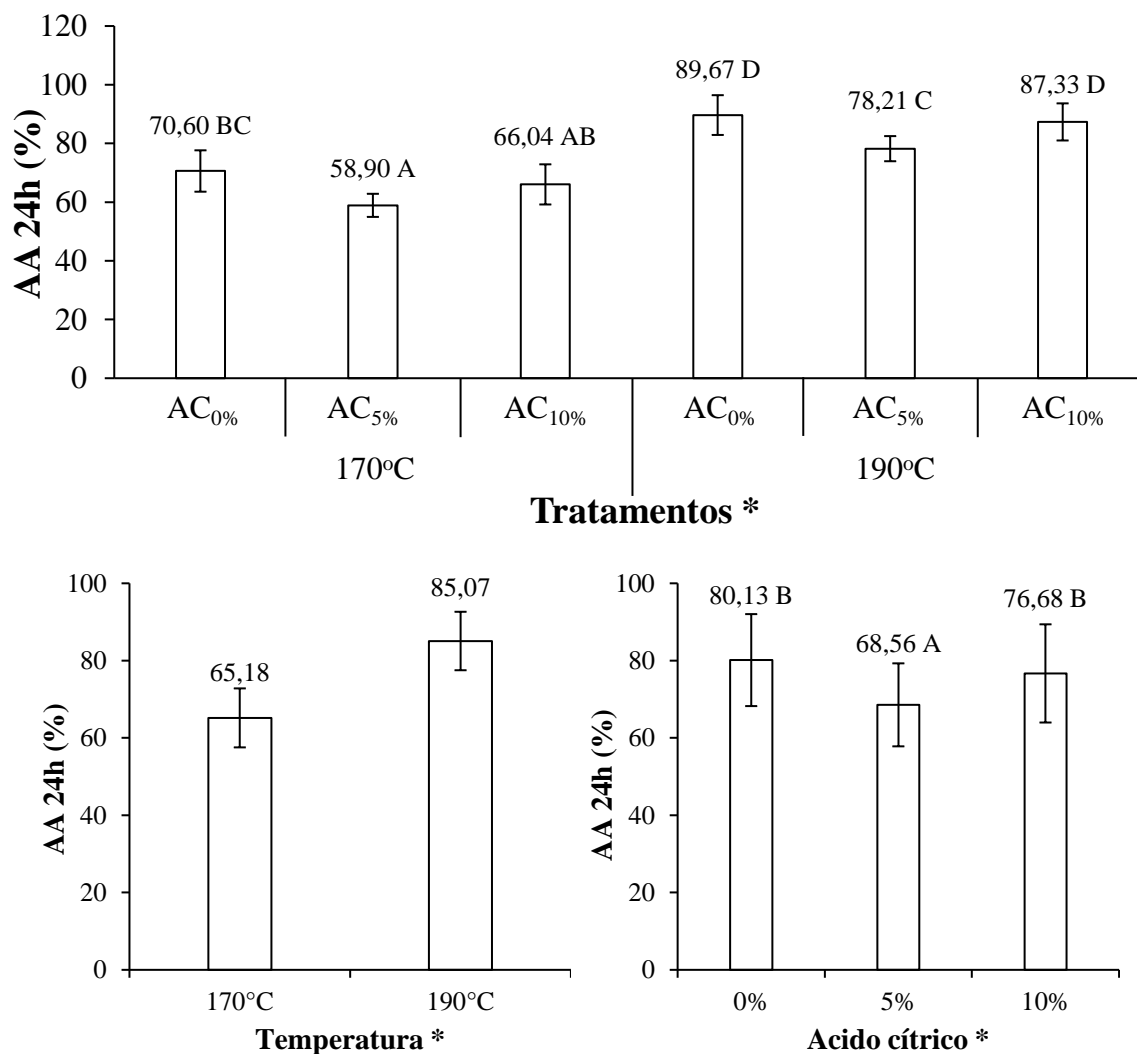
Onde: Colunas com letra diferente apresentam diferença estatística para Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Quanto aos fatores, as médias agrupadas em função de mesma temperatura também apresentaram diferença estatística significativa, onde a temperatura de 190°C apresentou uma AA 2h 67,80% superior à temperatura de 170°C, evidenciando que o aumento deste fator apresentou efeito negativo.

Já em relação as médias agrupadas em função de mesmo teor de ácido cítrico não apresentaram diferença estatística significativa, comportamento este que pode ser justificado pelo comportamento inverso que os tratamentos apresentaram, isto é, redução de AA 2h para a temperatura de 170°C, e aumento para a temperatura de 190°C.

A Figura 41 apresenta a Absorção de água da madeira de *Pinus* sp. após 24 horas de imersão (AA 24h) para os seis tratamentos avaliados, e para os tratamentos agrupados em

função da temperatura e teor de ácido cítrico. No APÊNDICE I estão disponíveis os resultados das análises descritivas (Tabelas 32, 35 e 36), das análises de variância (Tabelas 33 e 37), e dos testes de Tukey (Tabela 34 e 38).



**Figura 41.** Absorção de água da madeira de *Pinus* sp. após 24 horas de imersão (AA 24h) para os seis tratamentos avaliados, e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados.

Onde: Colunas com letra diferente apresentam diferença estatística para Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

A propriedade de AA 24h manteve a tendência da AA 2h e também apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. No entanto, por apresentar um maior tempo de imersão em água, tanto na temperatura de 170°C quanto na de 190°C, a aplicação de ácido cítrico em teores de 5% e 10% proporcionaram, respectivamente, uma redução média de 16,57% (T2), 6,46% (T3), 12,77% (T5) e 2,61% (T6).

Os resultados encontrados para a temperatura de 170°C foram semelhantes àqueles obtidos por BEDNARCZUK *et al.* (2017), que verificaram um AA 24h variando entre 55 e 61% para painéis compensados fabricados com lâminas de *Pinus elliotti*.

Já REIS *et al.* (2019) verificou uma redução de 24,22% na AA 24h como consequência do aumento da densidade aparente de painéis compensados fabricados com lâminas de *Pinus oocarpa*, comportamento inverso ao que foi evidenciado no presente estudo, onde tratamentos de menor densidade (170°C) apresentaram melhor desempenho que aqueles de maior densidade (190°C).

Quanto aos fatores, as médias agrupadas em função de mesma temperatura mantiveram a tendência observada na propriedade AA 2h e apresentaram, também, diferença estatística significativa, onde a temperatura de 190°C apresentou uma AA 24h 30,51% superior à temperatura de 170°C, reforçando o comportamento negativo apresentado pelo aumento deste fator.

Os resultados encontrados diferem de SHI e WALKER (2006), autores que afirmam que a propriedade de absorção de água apresenta relação inversa com a densidade do material, devido à menor disponibilidade de espaços vazios dentro do material e, conseqüentemente, de uma menor permeabilidade de suas células.

De acordo com estudo realizado por BEKHTA *et al.* (2017), o aumento da temperatura do tratamento termomecânico de 150°C para 190°C teve capacidade de não apenas reduzir o tamanho dos lúmens das células, como também de aumentar o número de paredes celulares por unidade de volume, reduzindo assim a absorção de água apresentada pelas lâminas de *Alnus glutinosa*.

Logo, tal divergência de resultados em relação ao efeito da temperatura de prensagem sobre a propriedade de absorção de água estaria associado a um colapso apresentado pelos corpos-de-prova na forma de rachaduras e fendas ilustradas previamente, facilitando assim a entrada de água no material.

Já em relação as médias agrupadas em função de mesmo teor de ácido cítrico, o maior tempo de imersão permitiu que houvesse diferença estatística significativa para o teor de 5% de ácido cítrico, onde a AA 24h apresentou uma redução de 14,44% em relação aos tratamentos sem ácido cítrico, enquanto o teor de 10% da substância proporcionou uma ligeira redução, da ordem de 4,30%.

Tais resultados coincidem com SYAMANI *et al.* (2018), autores que estudaram o efeito do teor de ácido cítrico sobre a propriedade de AA 24h de painéis aglomerados de *Imperata*

*cylindrica*, e verificaram uma redução da quantidade de água absorvida como consequência do aumento da substância.

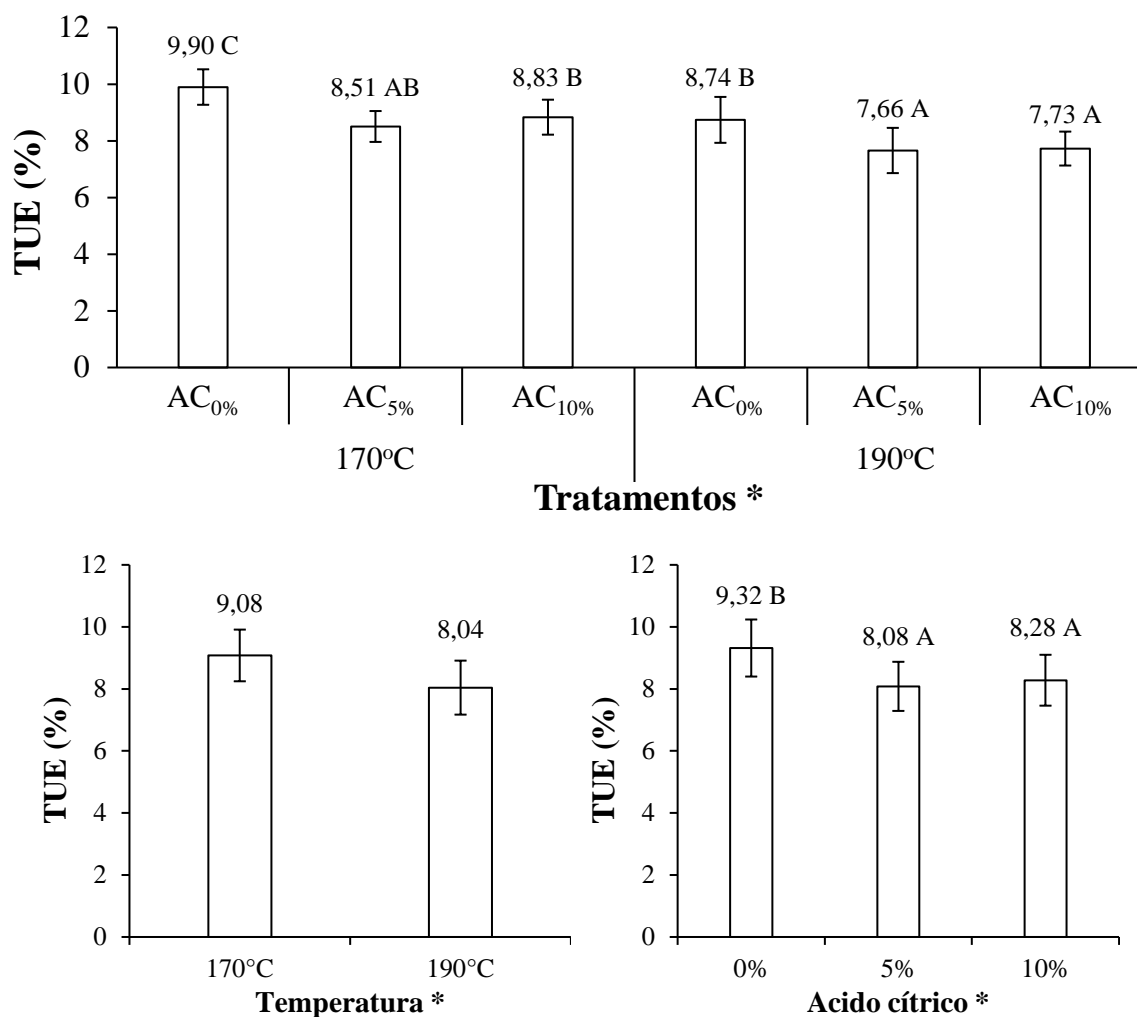
Comportamento semelhante foi verificado também por WIDYORINI *et al.* (2019) ao avaliar o efeito do teor de ácido cítrico na AA 24h de painéis aglomerados de *Salacca* sp., sendo que tais autores associam esse melhor desempenho ao processo de esterificação, isto é, às ligações formadas entre os grupos hidroxila da madeira, e carboxila do ácido.

A Figura 42 apresenta o Teor de umidade de equilíbrio (TUE) da madeira de *Pinus* sp. para os seis tratamentos avaliados, e para os tratamentos agrupados em função da temperatura e teor de ácido cítrico. No APÊNDICE I estão disponíveis os resultados das análises descritivas (Tabelas 39, 42 e 43), das análises de variância (Tabelas 40 e 44), e dos testes de Tukey (Tabelas 41 e 45).

A propriedade de TUE apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. Para a temperatura de 170°C, a aplicação de ácido cítrico em teores de 5% e 10% proporcionaram, respectivamente, uma redução média de 14,06% e 10,74% no TUE. Já em relação à temperatura para 190°C, a aplicação de ácido cítrico nos mesmos teores (5% e 10%) resultou também em uma redução média de 12,36% e 11,59%, respectivamente.

Os resultados encontrados foram semelhantes àqueles obtidos por HIDAYAT *et al.* (2017), que verificaram um TUE variando entre 7,68% e 8,69% para tábuas de madeira sólida de *Pinus koraiensis* submetidos a tratamento térmico. Já ZANUNCIO *et al.* (2018) avaliaram as propriedades físicas de tábuas de *Pinus oocarpa* e encontraram um TUE médio de variando entre 12,13% e 6,06%, ficando assim evidente o efeito positivo que a temperatura e o ácido cítrico apresentaram nos resultados do presente estudo.

Quanto aos fatores, as médias agrupadas em função de mesma temperatura também apresentaram diferença estatística significativa, onde a temperatura de 190°C apresentou uma TUE 11,43% inferior à temperatura de 170°C, evidenciando que o aumento deste fator apresentou efeito positivo, sugerindo que a madeira de *Pinus* sp. tratada nestas condições apresentou uma menor higroscopicidade.



**Figura 42.** Teor de umidade de equilíbrio (TUE) da madeira de *Pinus* sp. para os seis tratamentos avaliados, e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados.

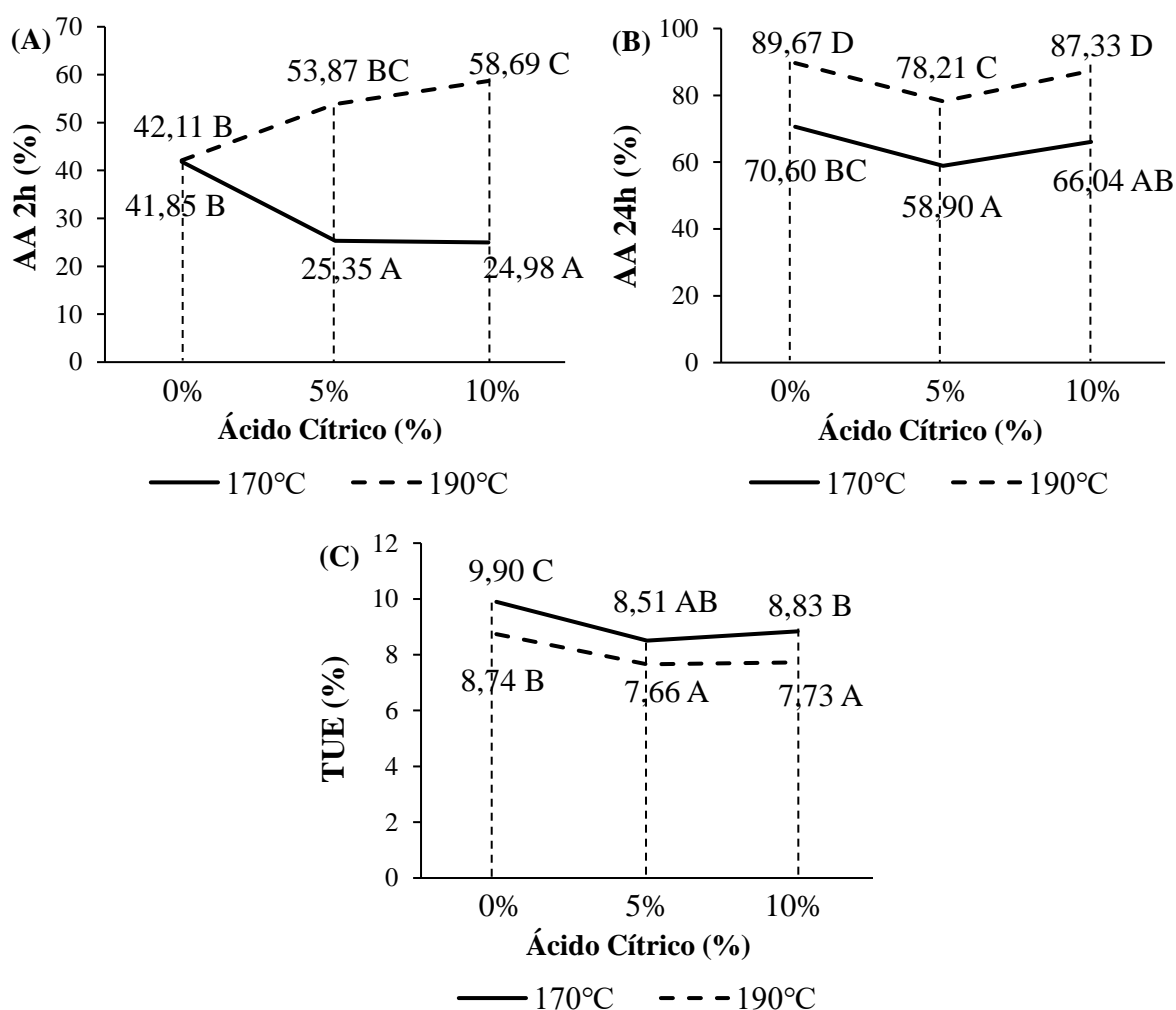
Onde: Colunas com letra diferente apresentam diferença estatística para Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Os resultados corroboram com KOZAKIEWICZ *et al.* (2019), autores que aplicaram tratamento térmico em madeira sólida de *Populus nigra* e verificaram uma redução no TUE como resposta ao aumento da temperatura empregada. De acordo com BOONSTRA e TJEERDSMA (2006) a redução do TUE estaria associado à degradação térmica provocada pelo tratamento sobre as hemiceluloses, mitigando assim a capacidade de absorção de água da madeira.

Já em relação as médias agrupadas em função de mesmo teor de ácido cítrico, a aplicação desta substância provocou diferença estatística significativa para o TUE, onde o teor de 5% e 10% de ácido cítrico proporcionaram uma redução de 13,26% e 12,54%, respectivamente.

Nesse contexto, a redução do TUE corrobora com DEL MENEZZI *et al.* (2018), autores que avaliaram o efeito do ácido cítrico como adesivo de lâminas de *Populus* sp.. De acordo com GAUSS *et al.* (2021), isto ocorre pois os grupos hidroxila (-OH) presentes na madeira são substituídos pelos grupos carboxila (-COOH) do ácido cítrico, reação esta que é conhecida como esterificação.

A Figura 43 apresenta a interação entre o efeito da temperatura e do teor de ácido cítrico nas propriedades de Absorção de água após 2 horas de imersão (AA 2h), 24 horas de imersão (AA 24h), e Teor de umidade de equilíbrio (TUE).



**Figura 43.** Interação entre os fatores temperatura e ácido cítrico para as propriedades de Absorção de água após 2 horas de imersão (A), 24 horas de imersão (B) e Teor de Umidade de Equilíbrio (C).

A análise fatorial apresentou interação significativa entre a temperatura e ácido cítrico para a propriedade de AA 2h. O aumento da temperatura de 170°C para 190°C representou um aumento significativo para a AA 2h nas amostras tratadas com ácido cítrico, que passaram de uma situação de menor quantidade de água absorvida para uma situação de maior absorção

quando comparadas às amostras sem ácido cítrico, demonstrando que o ácido cítrico apresenta maior sensibilidade à temperatura do que a madeira de *Pinus* sp. propriamente dita.

Já a interação entre fatores (temperatura e ácido cítrico) não se mostrou significativa para a propriedade de AA 24h. Nesta propriedade, o aumento de temperatura de 170°C para 190°C representou um aumento bastante equivalente para as três condições de ácido cítrico abordadas (0%, 5% e 10%). Tal diferença de comportamento pode ser entendida em função do maior tempo de imersão em água, visto que, enquanto a AA 2h compara a água absorvida no período de maior velocidade de absorção, a AA 24h realiza essa comparação com as curvas de absorção já estabilizadas.

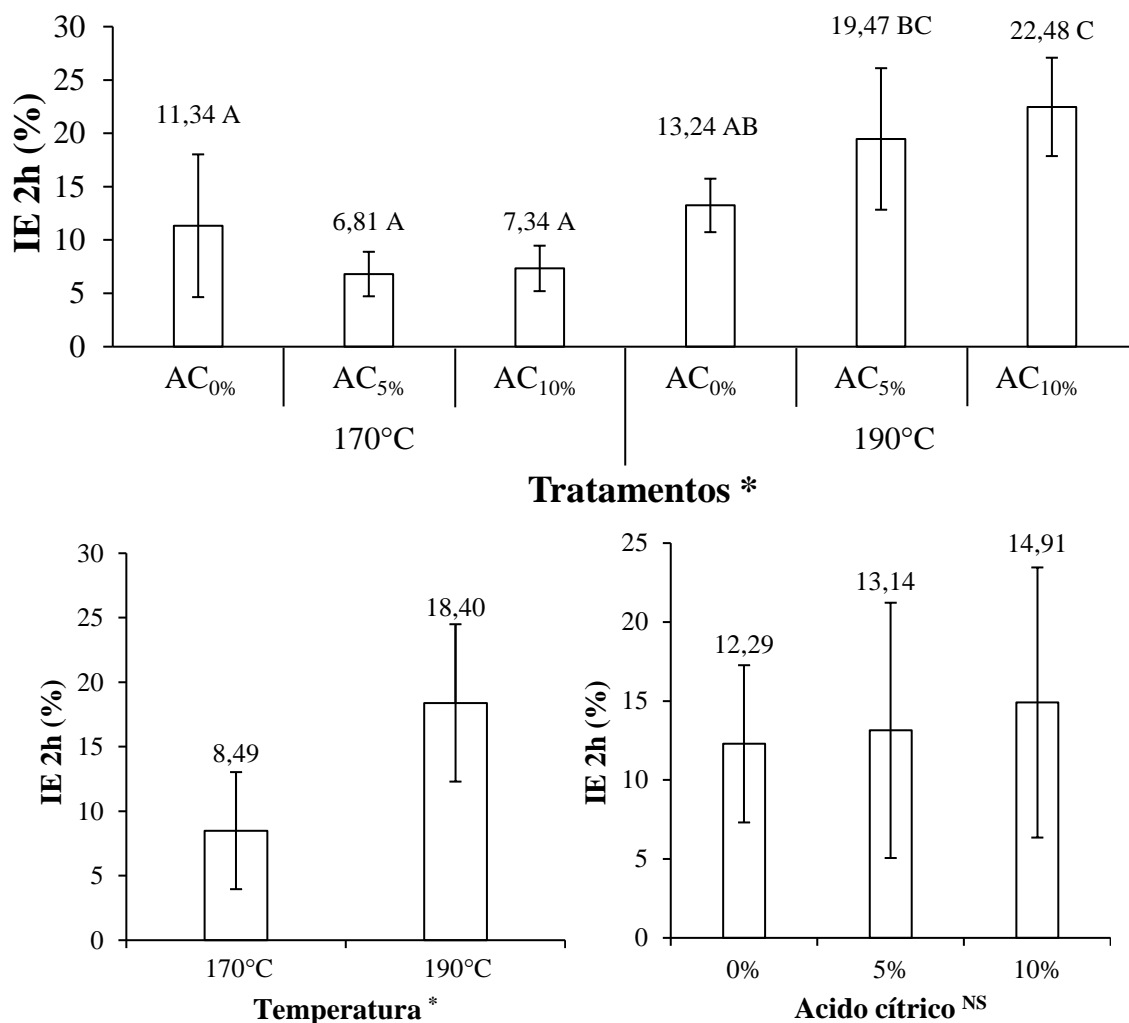
Por último, a interação entre a temperatura e o ácido cítrico também não se mostrou significativa para a propriedade de TUE. No entanto, diferente da AA 24h, o aumento da temperatura de 170°C para 190°C representou uma redução equivalente para os teores de ácido cítrico analisados. Este comportamento pode ser explicado pelo efeito da temperatura na higroscopicidade do material, isto é, a maior temperatura promove a maior degradação térmica da madeira e, conseqüentemente, reduz a disponibilidade de sítios hidroxila (-OH).

A Figura 44 apresenta o Inchamento em espessura após 2 horas de imersão (IE 2h) da madeira de *Pinus* sp. para os seis tratamentos avaliados, e para os tratamentos agrupados em função da temperatura e teor de ácido cítrico. No APÊNDICE I estão disponíveis os resultados das análises descritivas (Tabelas 46, 49 e 50), das análises de variância (Tabelas 47 e 51), e do teste de Tukey (Tabela 48).

A propriedade de IE 2h apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. Para a temperatura de 170°C, a aplicação de ácido cítrico em teores de 5% e 10% proporcionaram, respectivamente, uma redução média de 39,94% e 35,29%, seguindo a tendência apresentada pela AA 2h. Por outro lado, é possível constatar que o aumento da temperatura para 190°C combinada à aplicação de ácido cítrico nos mesmos teores (5% e 10%) também apresentou comportamento inverso, proporcionando um aumento médio da espessura da ordem de 47,73% e 69,74%, respectivamente.

Quanto aos fatores, as médias agrupadas em função de mesma temperatura também apresentaram diferença estatística significativa, onde a temperatura de 190°C apresentou uma IE 2h 116,58% superior à temperatura de 170°C, evidenciando que o aumento deste fator apresentou efeito bastante negativo. Já em relação as médias agrupadas em função de mesmo teor de ácido cítrico não apresentaram diferença estatística significativa, comportamento este que pode ser justificado pelo comportamento inverso que os tratamentos apresentaram, isto é, redução de IE 2h para a temperatura de 170°C, e aumento para a temperatura de 190°C.





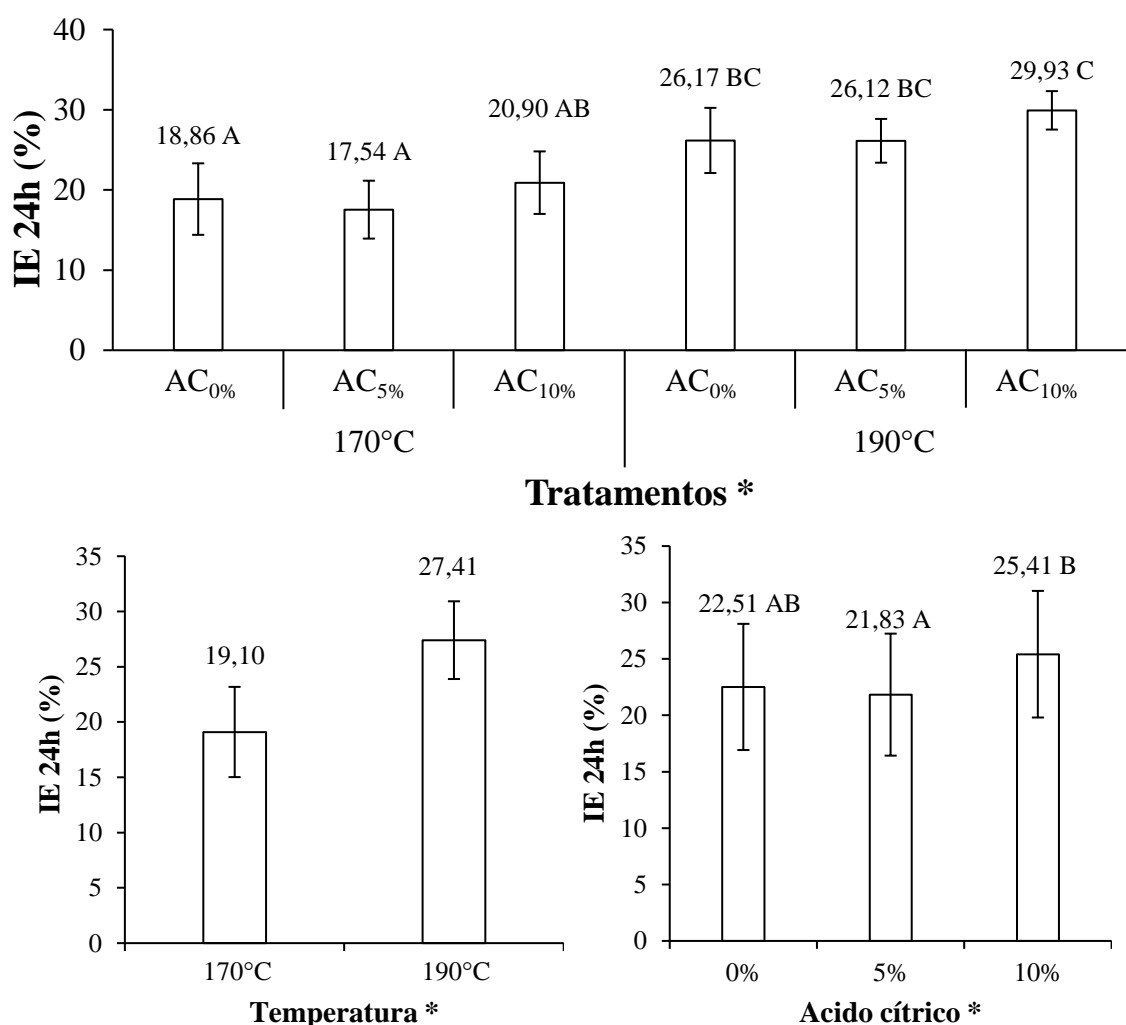
**Figura 44.** Inchamento em espessura após 2 horas de imersão (IE 2h) dos seis tratamentos e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados. Onde: Colunas com letra diferente apresentam diferença estatística para Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

A Figura 45 apresenta o Inchamento em espessura após 24 horas de imersão (IE 24h) da madeira de *Pinus* sp. para os seis tratamentos avaliados, e para os tratamentos agrupados em função da temperatura e teor de ácido cítrico. No APÊNDICE I estão disponíveis os resultados das análises descritivas (Tabelas 50, 55 e 56), das análises de variância (Tabelas 53 e 57), e dos testes de Tukey (Tabelas 54 e 58).

A propriedade de IE 24h manteve a tendência da IE 2h e também apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. No entanto, além da diferença de resultado em função da temperatura, houve diferença também em função do teor de ácido cítrico. Para a temperatura de 170°C, o teor de ácido cítrico de 5% proporcionou uma redução média da propriedade de 6,99%, enquanto o teor de 10% provocou um aumento médio de 10,86%. Já na temperatura de 190°C a aplicação da substância em concentração de 5%

apresentou uma redução bastante pequena da IE 24h (0,2%) enquanto o teor de 10% provocou um aumento de 14,34%.

Os resultados encontrados foram superiores àqueles obtidos por MEDVED *et al.* (2019), que verificou um IE 24h variando entre 12 e 16% para painéis aglomerados fabricados com partículas de *Pinus silvestris*. Já estudo realizado por GÜLER e YAŞAR (2020) avaliando as propriedades de painéis de fibra de média densidade de *Pinus brutia* obteve um IE 24h variando entre 11,66% e 15,30%.



**Figura 45.** Inchamento em espessura após 24 horas de imersão (IE 24h) dos seis tratamentos e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados.

Onde: Colunas com letra diferente apresentam diferença estatística para Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Quanto aos fatores, as médias agrupadas em função de mesma temperatura mantiveram a tendência observada na propriedade IE 2h e apresentaram, também, diferença estatística

significativa, onde a temperatura de 190°C apresentou uma IE 24h 43,50% superior à temperatura de 170°C, reforçando o comportamento negativo apresentado pelo aumento deste fator.

Os resultados encontrados corroboram com CANDAN *et al.* (2013), autores que aplicaram tratamento térmico em tábuas de madeira sólida de *Paulownia* sp. e verificaram um aumento do inchamento em espessura como consequência do aumento da temperatura aplicada durante o tratamento.

De acordo com MARAGHI *et al.* (2018), o pior desempenho das amostras tratadas a 190°C estaria associada ao aumento da densidade visto que, havendo uma maior quantidade de material madeira por unidade volumétrica há, conseqüentemente, uma menor disponibilidade de espaços vazios para a entrada da água.

UNSAL *et al.* (2011) afirmam que isto ocorre também devido ao efeito de *springback*, isto é, da tendência natural que a madeira apresenta de retornar à sua condição original após a retirada da carga. Já ANSHARI *et al.* (2011) creditam o pior desempenho à não liberação das tensões de compressão que são geradas durante o processo de prensagem, e ao fato de que, quanto maior for a redução em espessura proporcionada pelo tratamento termomecânico, maior será a instabilidade apresentada do material.

Já em relação as médias agrupadas em função de mesmo teor de ácido cítrico, o maior tempo de imersão permitiu que houvesse diferença estatística significativa para o teor de 5% de ácido cítrico, onde a IE 24h apresentou uma redução de 3,03% em relação aos tratamentos sem ácido cítrico, enquanto o teor de 10% da substância proporcionou um aumento médio da ordem de 11,41%.

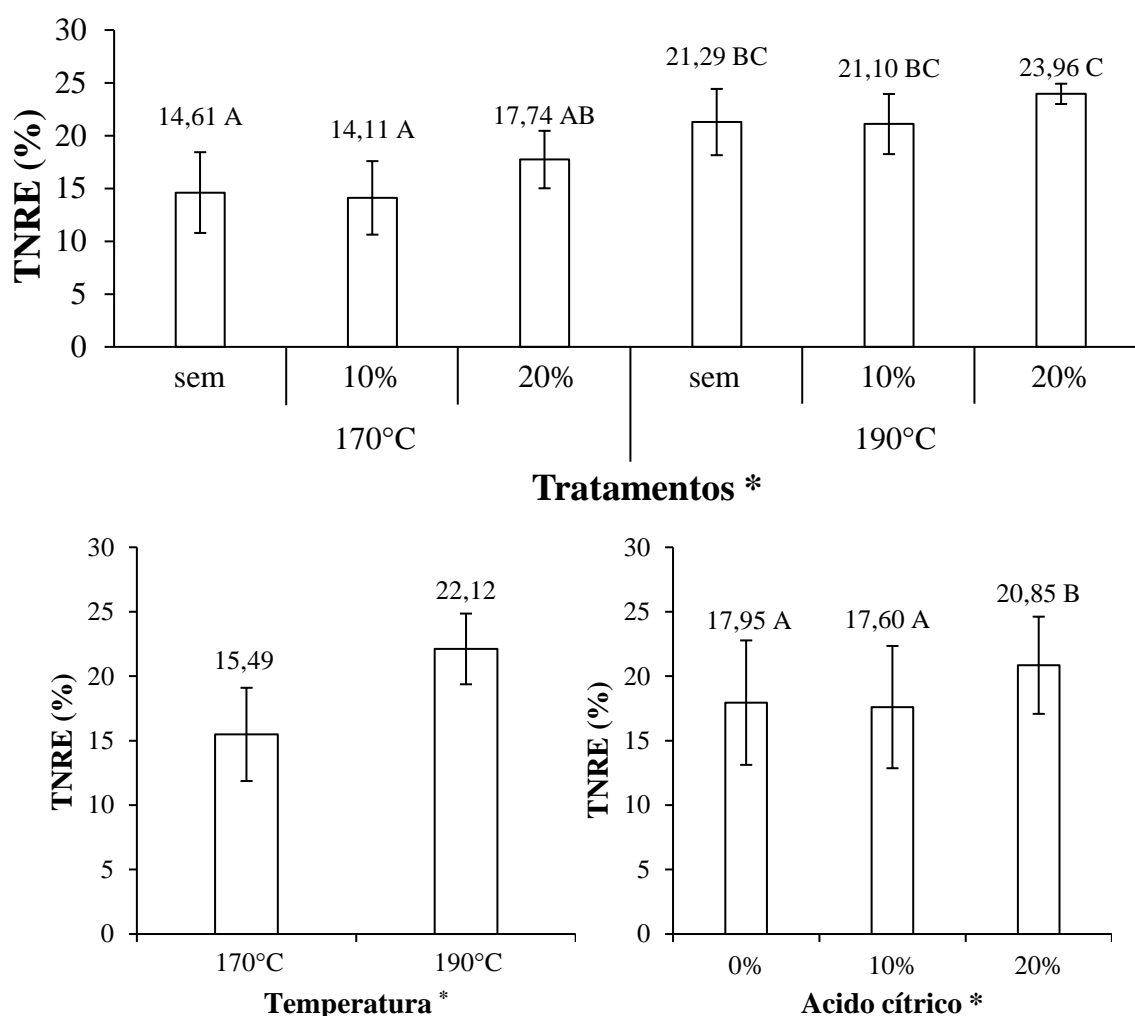
Resultado semelhante foi obtido por estudo realizado por SYAMANI *et al.* (2018) em que os autores verificaram uma redução do inchamento em espessura da ordem de 50% como consequência ao aumento do teor de ácido cítrico empregado em painéis aglomerados de *Imperata cylindrica*.

A Figura 46 apresenta a Taxa de Não-Retorno em Espessura (TNRE) da madeira de *Pinus* sp. para os seis tratamentos avaliados, e para os tratamentos agrupados em função da temperatura e teor de ácido cítrico. No APÊNDICE I estão disponíveis os resultados das Análises descritivas (Tabelas 59, 62 e 63), das Análises de variância (Tabelas 60 e 64), e dos Testes de Tukey (Tabelas 61 e 65).

A propriedade de TNRE apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. Para a temperatura de 170°C, a aplicação de ácido cítrico (AC) em teores de 5% e 10% proporcionou, respectivamente, uma redução média de 3,46% (T1), e um

aumento médio de 21,38% (T2) no TNRE. Já em relação à temperatura para 190°C, foi mantida a tendência observada na temperatura de 170°C, onde a aplicação de AC nos mesmos teores (5 e 10%) resultou também em uma redução média de 0,88% e um aumento médio de 12,55%, respectivamente.

Os resultados encontrados são semelhantes àqueles obtidos por SANTOS e DEL MENEZZI (2018), autores que aplicaram tratamento termomecânico em painéis OSB fabricados com partículas de *Pinus* sp. e verificaram um TNRE variando entre 5,93% e 24,84%.



**Figura 46.** Taxa de não-retorno em espessura (TNRE) dos seis tratamentos e suas respectivas análises fatoriais com o efeito dos fatores temperatura e ácido cítrico isolados. Onde: Colunas com letra diferente apresentam diferença estatística para Teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Quanto aos fatores, as médias agrupadas em função de mesma temperatura também apresentaram diferença estatística significativa, onde a temperatura de 190°C apresentou uma TNRE 42,81% superior à temperatura de 170°C, evidenciando que o aumento deste fator

apresentou efeito negativo, sugerindo que a madeira de *Pinus* sp. tratada nestas condições apresentou uma menor estabilidade dimensional.

Tais resultados corroboram com ARRUDA *et al.* (2012), que estudaram o efeito de tratamentos termomecânicos em lâminas de *Schizolobium amazonicum* e verificaram um aumento da TNRE como consequência do aumento da temperatura. De acordo com COSTA e MENEZZI (2017) este comportamento ocorre quando o tratamento termomecânico não se mostra capaz de liberar as tensões de compressão que são geradas durante o processo de prensagem.

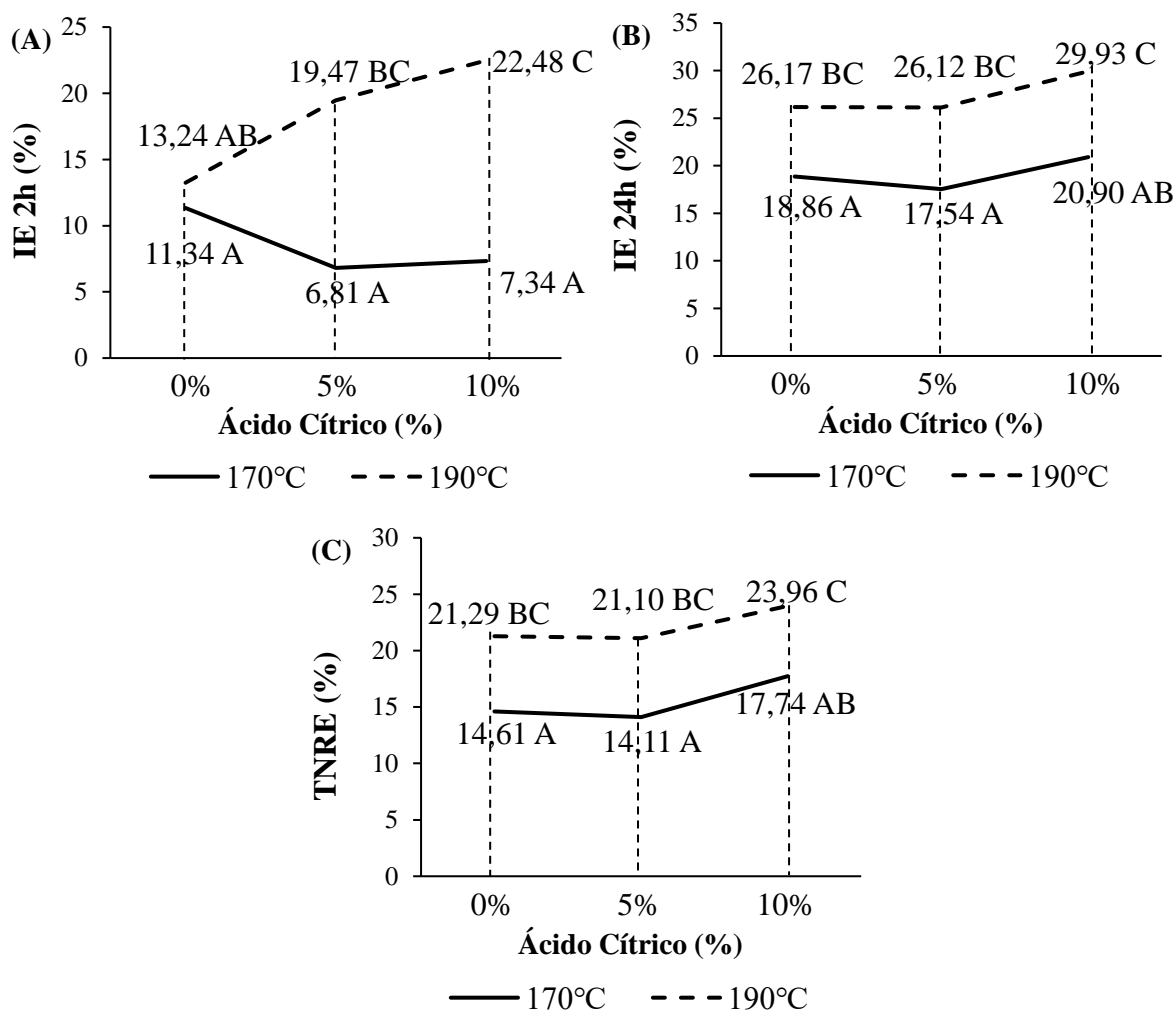
Já em relação as médias agrupadas em função de mesmo teor de ácido cítrico, a aplicação desta substância provocou diferença estatística significativa para o TNRE, com o teor de AC apresentando comportamento inverso, isto é, redução média de 2,93% para AC5%, e aumento de 13,90% para AC10%.

Estes resultados diferem daqueles obtidos por estudo realizado por WIDYORINI *et al.* (2019), onde o aumento do teor de ácido cítrico teve como consequência a redução do inchamento em espessura e, conseqüentemente, do TNRE. Por outro lado, LI *et al.* (2015) afirmam que o ácido cítrico pode agir como um catalisador reduzindo o calor necessário para promover reações químicas na madeira.

Nesse contexto, os resultados obtidos no presente estudo sugerem que a maior quantidade de ácido cítrico pode ter atuado reduzindo a temperatura de transição vítrea dos polímeros presentes na madeira e, conseqüentemente, promovido uma maior densificação do material. Dessa forma, a maior densificação pode ter provocado uma maior formação de tensões de compressão, provendo assim maior instabilidade às amostras tratadas com AC10%.

A Figura 47 apresenta a interação entre o efeito da temperatura e do teor de ácido cítrico nas propriedades de Inchamento em espessura após 2 horas de imersão (IE 2h), 24 horas de imersão (IE 24h), e Taxa de Não-Retorno em Espessura (TNRE).

A análise fatorial apresentou interação significativa entre a temperatura e ácido cítrico para a propriedade de IE 2h. O aumento da temperatura de 170°C para 190°C representou um aumento significativo para a IE 2h nas amostras tratadas com ácido cítrico, que passaram a apresentar uma menor estabilidade dimensional, demonstrando que o ácido cítrico apresenta maior sensibilidade à temperatura do que a madeira de *Pinus* sp. propriamente dita. Tais resultados apresentaram comportamento semelhante àquele observado na propriedade de taxa de compressão (TxC), isto é, o maior IE ocorreu nos tratamentos que apresentaram maior redução de espessura nos corpos-de-prova e que, conseqüentemente, apresentaram uma maior nível de tensões internas.



**Figura 47.** Interação entre os fatores temperatura e ácido cítrico para as propriedades de Inchamento em espessura em 2 horas de imersão (A), 24 horas de imersão (B) e Taxa de Não Retorno em Espessura (C).

Já a interação entre fatores (temperatura e ácido cítrico) não se mostrou significativa para a propriedade de IE 24h. Nesta propriedade, o aumento de temperatura de 170° para 190°C representou um aumento bastante equivalente para as três condições de ácido cítrico abordadas (0%, 5% e 10%). Tal diferença de comportamento pode ser entendida em função do maior tempo de imersão em água, visto que, enquanto a IE 2h compara a espessura das amostras no período de maior velocidade de absorção de água, a IE 24h realiza essa comparação com as curvas de absorção já estabilizadas.

Por último, a interação entre a temperatura e o ácido cítrico também não se mostrou significativa para a propriedade de TNRE. No entanto, diferente do TUE, o aumento da temperatura de 170°C para 190°C representou um aumento equivalente para os teores de ácido cítrico analisados. Este comportamento pode ser explicado pelo efeito da temperatura na

temperatura de transição vítrea, isto é, a maior temperatura aplicada promove uma maior maleabilidade da madeira e, conseqüentemente, uma maior compactação, gerando assim um material mais instável.

## 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A aplicação de ácido cítrico apresentou efeito positivo quando combinado com a menor temperatura (170°C), visto que os tratamentos T2 (AC<sub>5%</sub>) e T3 (AC<sub>10%</sub>) apresentaram menor absorção de água, inchamento em espessura, menor teor de umidade de equilíbrio, e menor taxa de não-retorno em espessura, resultados que indicam uma menor higroscopicidade e uma maior estabilidade dimensional quando comparadas ao tratamento T1.

Já em relação à maior temperatura (190°C), o ácido cítrico apresentou efeito inverso (tratamentos T5 e T6), de modo que os resultados sugerem que, apesar da substância ter proporcionado uma maior taxa de compactação e densificação, houve também a formação de tensões de inchamento em grande quantidade, gerando fraturas na superfície da madeira e, conseqüentemente, proporcionando uma menor estabilidade dimensional quando comparada à amostra densificada sem a aplicação de ácido cítrico (tratamento T4).

Quanto ao aspecto visual, a aplicação de ácido cítrico provocou um escurecimento muito mais intenso para a mesma temperatura de prensagem, passando de uma coloração amarelada para uma coloração marrom escura, porém sem apresentar nenhum indício de carbonização que comprometesse sua superfície.

Dessa forma, o melhor resultado foi aquele apresentado pelos tratamentos T2 (Temperatura de 170°C e teor de ácido cítrico de 5%) e T3 (Temperatura de 170°C e teor de ácido cítrico de 10%). Dessa forma, tal combinação de parâmetros seria a escolhida para realizar o comparativo do efeito do ácido cítrico em relação às propriedades que abordadas no Capítulo II.

No entanto, tendo em consideração o contexto vivido na pandemia de Covid-19, não foi possível realizar tais ensaios nas dependências da Universidade de Brasília, mas sim nas Universidades de Göttingen (Alemanha) e do Porto (Portugal). Para tal, foi necessário validar os resultados obtidos na avaliação dos fatores do tratamento termomecânico, e das propriedades físicas utilizando a mesma configuração de temperatura, pressão e teor de ácido cítrico, em madeiras da espécie *Pinus sylvestris* obtidas na Alemanha, de modo a avaliar se os resultados serão semelhantes ou não àqueles obtidos com a madeira de *Pinus* sp. do Brasil, e proceder com as análises complementares.



# CAPÍTULO II - EFEITO DO TEOR DE ÁCIDO CÍTRICO SOBRE AS PROPRIEDADES SUPERFICIAIS E QUÍMICAS DE MADEIRAS DE *Pinus sylvestris* SUBMETIDAS A TRATAMENTO TERMOMECÂNICO

---

## 1 INTRODUÇÃO

O ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) é um ácido orgânico presente em frutas cítricas (laranja, limão, lima e tangerina), e que pode ser encontrado na forma anidra como um pó cristalino de coloração branca e inodora (LEE *et al.*, 2020).

Segundo CIRIMINNA *et al.* (2017), trata-se de uma substância que já é amplamente empregada nos setores alimentício (conservante, acidulante) e farmacêutico (anticoagulante, saborizante). Em madeiras têm sido aplicado como agente reticulante (VUKUSIC *et al.*, 2006), como adesivo na confecção de painéis (DEL MENEZZI *et al.*, 2018) e com a finalidade de melhorar a estabilidade dimensional de painéis (AMIROU *et al.*, 2017).

De modo geral, as alterações provocadas na madeira pelo ácido cítrico são atribuídas ao processo de esterificação, isto é, às reações provocadas entre os grupos carboxila (-COOH) do ácido e dos grupos hidroxila (-OH) presentes na madeira (ESSOUA *et al.*, 2016). No entanto, ainda são bastante incipientes os estudos avaliando o efeito desta substância nas propriedades da madeira.

Nesse contexto, a modificação da madeira já foi avaliada por diversos estudos utilizando técnicas de espectrometria na região do infravermelho – FTIR com foco na identificação de reações de esterificação através da variação nos picos das bandas de 1720-1750  $cm^{-1}$  e 1200-1300  $cm^{-1}$  (UMEMURA *et al.* 2012; KUSUMAH *et al.* 2016), por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura observando as alterações provocadas na superfície do material (BAO *et al.* (2017); BERUBE *et al.* (2018)), e através da técnica de pH, avaliando a alteração da atividade hidrogeniônica na madeira (BOONSTRA *et al.* (2007)).

Outra técnica que já foi adotada em diversos estudos para avaliar alterações na madeira de maneira não destrutiva é a densitometria de raios-X (GAITAN-ALVAREZ *et al.* (2019); KURKOWIAK *et al.* 2022), a qual permite obter um perfil de densidade da maneira rápida, de modo avaliar como ocorre a distribuição da substância dentro do material, podendo ser homogênea ou irregular de acordo com as características de cada espécie.

Já a avaliação da qualidade da superfície da madeira pode ser mensuradas através de técnicas e parâmetros tais como colorimetria (HRČKOVÁ *et al.*, 2018), molhabilidade (ALTGEN *et al.*, 2020), dureza (GARSKAITE *et al.*, 2019), resistência a abrasão (HERMANN *et al.*, 2021), entre outros.

MOURA e BRITO (2011) afirmam que a aplicação de tratamento térmico resulta no escurecimento na superfície da madeira. No entanto, ZANUNCIO *et al.* (2014) destacam que tal escurecimento não é visto como defeito, visto que a cor é tida como um indicativo de qualidade, onde madeiras tropicais (escuras) apresentam maior valor econômico que a madeiras coníferas (claras).

Quanto à molhabilidade, LOPES *et al.* (2018) verificaram que aplicação de tratamentos térmicos resultou em um aumento do ângulo de contato, evidenciando uma redução da permeabilidade da superfície da madeira. Já em relação à dureza, VAN NGUYEN *et al.* (2018) observaram que o tratamento térmico apresenta um limite de temperatura até o qual a sua aplicação resulta em efeito benéfico, isto é, onde o aumento da dureza é superior à degradação térmica causada sobre os polímeros presentes na madeira.

Por último, AYTIN *et al.* (2015) verificaram resultados opostos para o efeito do tratamento térmico sobre a resistência à abrasão, isto é, aumento da propriedade na face radial, e redução desta na face radial.

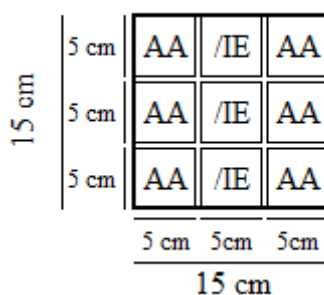
Diante do exposto, o presente capítulo teve como objetivo avaliar o efeito do teor de ácido cítrico nas propriedades superficiais de madeira sólida de *Pinus sylvestris* submetida a tratamento termomecânico.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

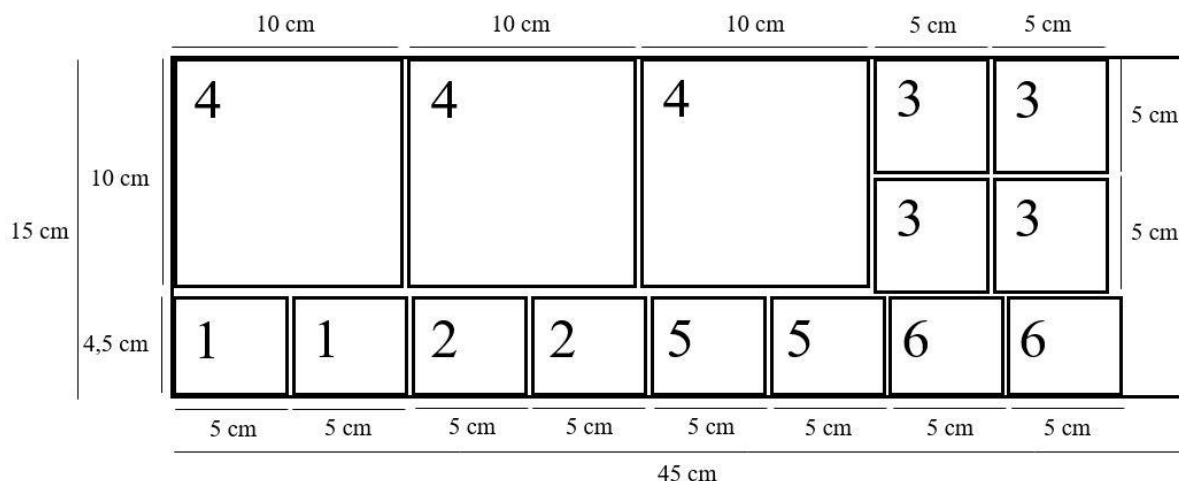
Para o estudo foram obtidas várias peças de *Pinus sylvestris* no estoque da carpintaria da Universidade de Göttingen, as quais foram desdobradas em tábuas menores, com dimensões de 15 cm x 15 cm x 2,5 cm (comprimento x largura x espessura) para o estudo preliminar, com dimensões de 45 x 15 x 2,5 (comprimento x largura x espessura) para os estudos complementares, e densidade nominal de 0,59 g/cm<sup>3</sup>.

O delineamento experimental do estudo preliminar consistiu em doze tratamentos, onde os fatores avaliados foram tipo de lenho (cerne e alburno), temperatura (170°C e 190°C), e quantidade de ácido cítrico (sem, 5% e 10%), sendo que para cada tratamento foram obtidas duas amostras com dimensões de 15 x 15 x 2,5 cm (comprimento x largura x espessura), dimensões estas escolhidas com o objetivo de realizar a caracterização tecnológica relativa às propriedades físicas, cujo esquema de corte está ilustrado na Figura 48.



**Figura 48.** Esquema de corte das amostras de 15 cm x 15 cm x 2,5 cm, a partir da peça de madeira sólida de *Pinus sylvestris*, e dos corpos-de-prova para os ensaios de propriedades físicas, a partir das amostras desdobradas. Onde: AA/IE: Absorção de água e Inchamento em espessura.

Já o delineamento experimental dos estudos complementares consistiu em quatro tratamentos: Testemunha, Densificado, Combinado a 5%, e Combinado a 10%, sendo os três últimos escolhidos em função de melhor desempenho de propriedades físicas, onde para cada tratamento foram obtidas 3 tábuas com dimensões de 15 x 45 x 2,5 cm (comprimento x largura x espessura), dimensões estas escolhidas com o objetivo de realizar a caracterização tecnológica relativa às propriedades superficiais, análise química, resistência ao envelhecimento, e densitometria, cujo esquema de corte está ilustrado na Figura 49.



**Figura 49.** Esquema de corte das amostras de 15 cm x 15 cm x 2,5 cm, a partir da peça de madeira sólida de *Pinus sylvestris*, e dos corpos-de-prova para os ensaios de propriedades físicas, a partir das amostras desdobradas. Onde: 1 = Colorimetria; 2 = Molhabilidade; 3 = Dureza; 4 = Abrasão; 5 = Análise química; 6 = Densitometria.

## 2.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA

O preparo da solução de ácido cítrico (AC) foi realizado diluindo-se AC em água a temperatura ambiente ( $\pm 28^\circ\text{C}$ ), na proporção 1:1, conforme metodologia proposta por DEL MENEZZI *et al.* (2018).

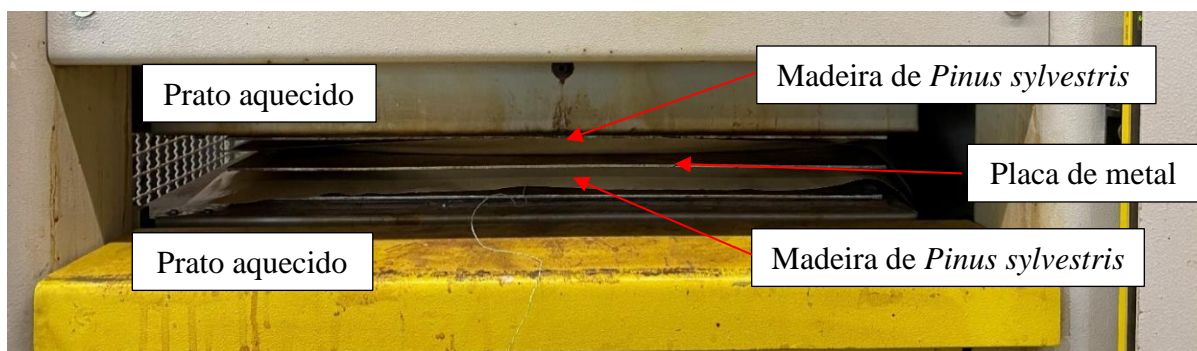
A aplicação do ácido cítrico foi realizada através da pulverização da solução sobre uma das superfícies, e posterior acondicionamento em estufa a  $60^\circ\text{C}$ , por 6 horas, para que o ácido cítrico pudesse reagir adicionando grupos químicos funcionais à madeira.

A quantidade de ácido aplicada foi proporcional à massa da superfície do material, uma lâmina de 150 mm x 150 mm x 2,5 mm (comprimento x largura x espessura), aplicado em concentrações de 0% (Testemunha e Densificado), 5% (Combinado a 5%), e 10% (Combinado a 10%) da massa da referida lâmina, quantidade esta suficiente para poder cobrir toda a superfície do material.

## 2.3 TRATAMENTO TERMOMECÂNICO

A aplicação do tratamento termomecânico (densificação) foi realizada através de prensa hidráulica modelo *LAP-40* da marca JOSS, com área de prensagem de 60 x 60 cm, e capacidade de carga de 400 kN, na Carpintaria da Faculdade Ciências Florestais e Ecologia Florestal, localizada na Universidade de Göttingen.

Para que fosse possível aplicar a densificação em apenas uma das superfícies foi colocada uma placa de aço, com dimensões de 60 cm x 60 cm x 0,5 cm (comprimento x largura x espessura), a qual isolou uma das superfícies do material, permitindo assim a aplicação unilateral do tratamento termomecânico, conforme ilustrado na Figura 50.



**Figura 50.** Aplicação de tratamento termomecânico em madeira de *Pinus sylvestris*.

A temperatura aplicada foi definida em 170°C e 190°C, tendo como referência o ponto de fusão dos polímeros presentes na madeira. Já a pressão foi ajustada de maneira automatizada pelo computador da prensa para aplicar carga equivalente à 50% da resistência de compressão perpendicular ( $f_{c,90^\circ}$ ) do material.

Dessa forma, o tratamento foi dividido em três etapas:

- **Aquecimento** - período compreendido de zero até  $t$  (em minutos) necessários para a amostra atingir a temperatura avaliada (170 ou 190°C), com aplicação de pressão parcial (1,3 MPa);
- **Densificação** - período de  $t$  até  $t + 10$  (em minutos) com aplicação de pressão total (2,6 MPa), e temperatura avaliada (170 ou 190°C);
- **Pós-tratamento** - período de  $t + 10$  até  $t + 15$  (em minutos) onde a pressão foi reduzida à metade (1,3 MPa), e  $t + 15$  até  $t + 20$  (em minutos) com liberação total da pressão, visando permitir a liberação de tensões internas de compressão de forma mais lenta e gradativa, reduzindo assim a tendência do material voltar à sua condição original de espessura, fenômeno conhecido como “*Shape Memory*”.

O pós-tratamento teve a finalidade de permitir a liberação de tensões internas de compressão de forma mais lenta e gradativa, reduzindo assim a tendência do material voltar à sua condição original de espessura, fenômeno conhecido como “*Shape Memory*” (NAVI e SANDBERG, 2012).

O efeito do tratamento termomecânico aplicado sobre as amostras foi mensurado a partir dos seguintes parâmetros: densidade aparente ( $\rho$ ), taxa de compactação (TxC), taxa de densificação (TxD), e a perda de massa (PM), os quais foram calculados a partir das Equações 2 a 5, disponíveis no tópico 2.4.2 *Prensagem do material*, do Capítulo I. Para tal, foi coletada

a espessura de cada amostra em quatro pontos, tomando a média simples como valor final, e a massa, antes e após aplicação do tratamento termomecânico.

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

### 2.4.1 *Massa específica aparente*

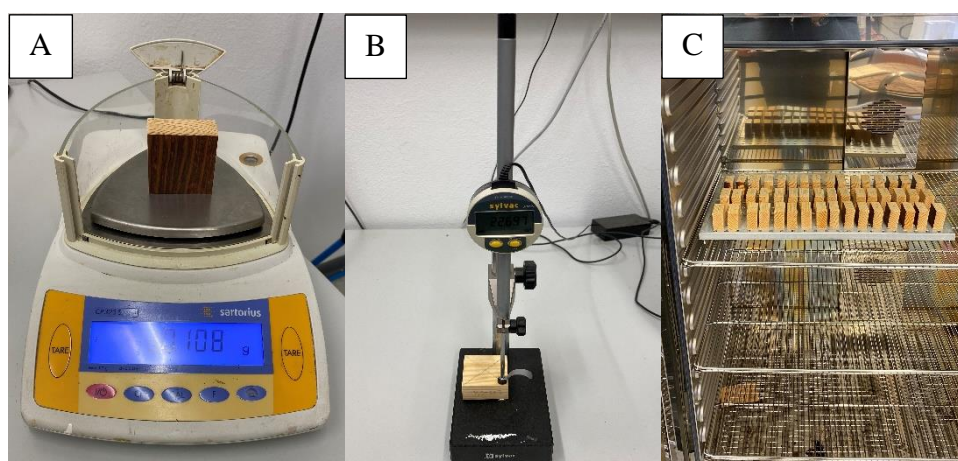
Para a determinação da massa específica aparente, foram medidas a massa, utilizando balança com precisão de 0,01g, e a espessura em quatro pontos, utilizando um paquímetro com precisão de 0,01mm, considerando a média simples como valor final.

Dessa forma, foi possível acompanhar a variação apresentada por esta propriedade após aplicação de tratamento termomecânico, em função das distintas temperaturas e quantidades de ácido avaliadas.

### 2.4.2 *Ensaio de absorção de água e Inchamento em espessura*

O ensaio de Absorção de água (AA) e Inchamento em espessura (IE) foi realizado em conformidade com a norma ASTM-D143 (2014). Para cada tratamento foram confeccionados 8 corpos-de-prova, com dimensões de 5 cm x 5 cm, os quais foram submersos em recipientes de vidro com água destilada. Foram medidas a massa, com auxílio de uma balança com precisão de 0,001g da marca SARTORIUS (Figura 51.A), e a espessura em cinco posições, com auxílio de relógio comparador digital com precisão de 0,001mm da marca SYLVAC (Figura 51.B), nos períodos de 0, 2, 4, 8, e 24 horas de imersão em água.

Posteriormente, as amostras foram retiradas da água e colocadas em estufa com circulação forçada de ar da marca MEMMERT (Figura 51.C) com temperatura de  $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 51.** Balança digital (A), Relógio comparador (B), e Estufa com circulação forçada de ar (C).

Após atingir massa constante, foram coletadas, novamente, a massa e a espessura para calcular o teor de umidade de equilíbrio (TUE), e a taxa de não retorno em espessura (TNRE).

Por último, a taxa de absorção (TxA) e a taxa de inchamento (TxI) foram acompanhadas ao longo do processo de imersão, sendo calculadas para cada período de avaliação (2, 4, 8, e 24 horas)

Os valores de AA e IE para cada período de imersão (p), assim como o TUE, TNRE, TxA e TxI foram obtidos a partir das Equações 6 a 11, disponíveis no tópico 2.5.2 *Ensaio de Absorção de água e Inchamento em espessura*, do Capítulo I.

## **2.5 ANÁLISE DOS DADOS**

Os dados foram avaliados com auxílio do software IBM SPSS (*Statistical Package for Social Sciences*) versão 21.0.

O efeito do teor de ácido cítrico sobre massa específica aparente e as demais propriedades físicas, no ensaio preliminar, foi avaliado a partir de análise de variância (ANOVA), com posterior comparação de médias realizada pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Uma vez escolhido o melhor tratamento, foi avaliada a influência do ácido cítrico em relação à análise química, em relação à densitometria, em relação ao seu envelhecimento (abrasão), e em relação às propriedades superficiais (colorimetria, molhabilidade, e dureza).

## **2.6 ANÁLISE QUÍMICA**

### **2.6.1 Espectroscopia de Médio Infravermelho (MIR)**

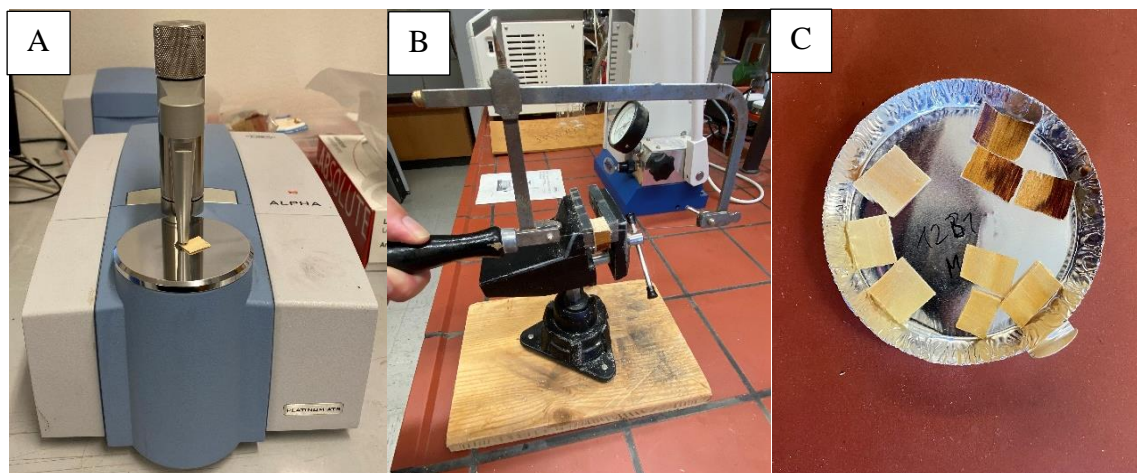
A técnica de Espectroscopia de Médio Infravermelho (MIR) é uma análise que foi escolhida com o objetivo de verificar a possível presença de grupos funcionais que evidenciem as reações químicas provocadas no material após a aplicação do ácido cítrico.

É considerado um método semi-quantitativo, isto pois permite apenas a comparação entre espectros de amostras que indicam maior ou menor presença de grupos químicos de acordo com a altura do pico, no entanto sem determinar a quantidade exata presente de cada grupo funcional na referida amostra. A metodologia foi adaptada com o intuito de focar nos espectros de grupos funcionais específicos relativos à esterificação, reação esta que ocorre no processo de adesão do ácido cítrico com materiais lignocelulósicos (KUSUMAH *et al.*, 2016; LIAO *et al.*, 2016; PEREIRA, 2017; UMEMURA *et al.*, 2012a; ZHAO e UMEMURA, 2015).



O ensaio de espectroscopia foi realizado utilizando um espectrômetro modelo *Alpha*, da marca BRUKER, utilizando a faixa do infravermelho médio (MIR), cujo intervalo abrange ondas de  $4.000\text{cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $1\text{ cm}^{-1}$ .

Para a confecção das amostras, foi necessária a obtenção de pequenas lâminas do material, as quais foram fixadas no equipamento utilizando acessório de grampo do espectrômetro (Figuras 52.A).



**Figura 52.** Espectrômetro *BRUKER ALPHA* com acessório grampo(A), processo de obtenção de lâminas (B), e lâminas de amostras (C).

Foram realizadas 64 leituras em um ponto específico de cada amostra (sendo três amostras por tratamento), gerando gráficos no modo absorvância. Dessa forma, com auxílio do *software OPUS*, foram gerados espectros com a média das três amostras para cada tratamento. Para comparação dos resultados foi utilizada a metodologia proposta por PASTORE (2004), a qual consiste na normalização dos espectros das médias em relação à altura da banda em  $906\text{ cm}^{-1}$ , atribuída por HORN *et al.* (1994) ao modo de vibração fora do plano do átomo de hidrogênio na posição C1 do anel de glicose da celulose que, segundo o autor, não sofre alteração após a aplicação de calor. Dessa forma, tal ajuste permitiu realizar a comparação dos espectros dos tratamentos a partir da altura das curvas no gráfico, de modo que quanto maior a altura, conseqüentemente maior a quantidade de grupos funcionais do número de onda correspondente.

### 2.6.2 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

A técnica de Microscopia eletrônica de varredura é uma análise que foi escolhida com o objetivo de verificar possíveis alterações na superfície da madeira decorrentes da aplicação



de tratamento termomecânico em diferentes teores de ácido cítrico (0%, 5% e 10%) a partir da obtenção de imagens de elevada resolução.

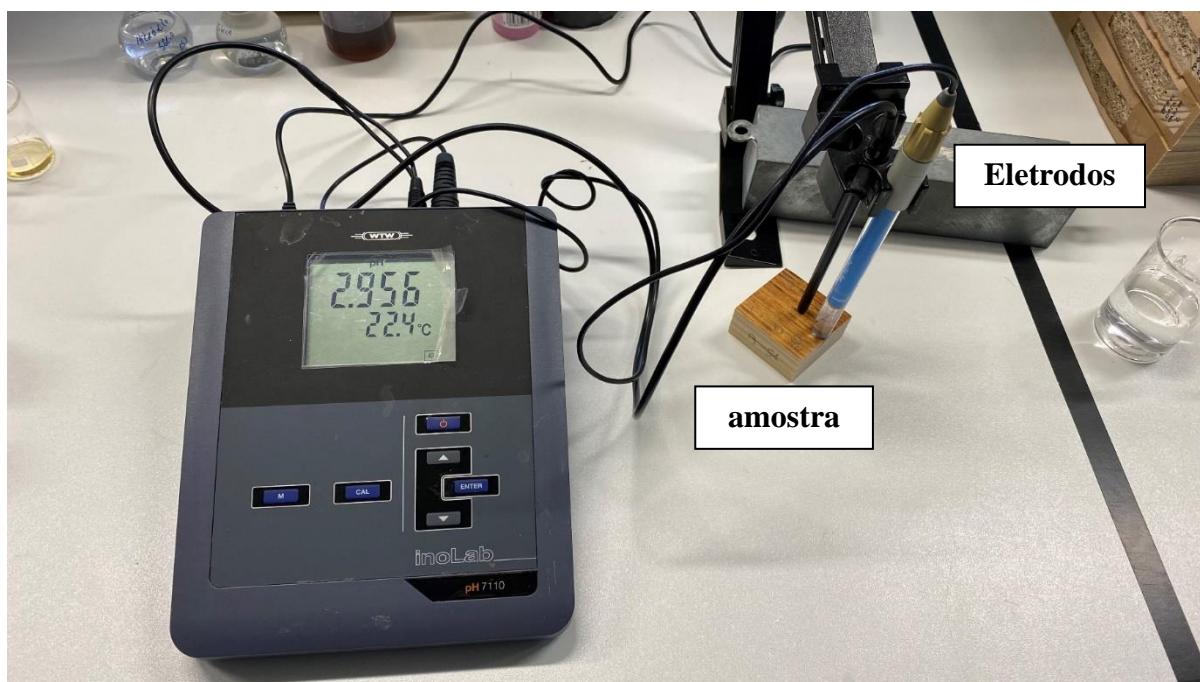
O ensaio de MEV foi realizado utilizando um espectrômetro modelo *Phenom XL*, da marca PHENOMWORLD (Figura 53.A), utilizando aplicação e tensão de 15Kv, com escala de 200  $\mu\text{m}$ , e ampliação de 300x. Para tal foi necessário realizar um preparo nas amostras (Figura 53.B) através da aplicação de camada de ouro e prata com impregnação a vácuo.



**Figura 53.** Microscópio *PHENOM XL* (A) e amostras de *Pinus sylvestris* preparadas para análise MEV (B).

### 2.6.3 Medição do pH

A técnica de medição do pH é uma análise que foi escolhida com o objetivo de verificar as possíveis alterações na acidez da superfície do material como consequência da aplicação de tratamento termomecânico e diferentes teores de ácido cítrico (0%, 5% e 10%). Tal técnica foi realizada utilizando o medidor de pH modelo pH 7110 da marca INOLAB (Figura 54).



**Figura 54.** Medidor de pH *INOLAB pH 7110* medindo a atividade do íon hidrogênio em amostra de *Pinus sylvestris*.

Para cada tratamento foram confeccionados 3 corpos-de-prova, com dimensões de 5 cm x 5 cm x espessura de cada tratamento. O pH foi determinado através da quantidade de atividade do íon hidrogênio, atividade esta que é mensurada com auxílio de dois eletrodos que foram posicionadas na superfície da amostra.

Para tal, o pH do material foi determinado utilizando a técnica do método de eléctrodo de superfície que consiste nas seguintes etapas:

1. Deposição de uma gota de 0,1 ml de água destilada sobre a superfície plana da madeira;
2. Colocação do eletrodo e da sonda de temperatura na zona molhada, fazendo ângulo de 90°C;
3. As medições foram feitas após 2 minutos do posicionamento do eletrodo na superfície do material, tempo este escolhido com o objetivo de permitir a estabilização da leitura, e evitar a ação da difusão da água.

Adicionalmente, foi analisada graficamente a evolução do pH ao longo do tempo por um período de 10 minutos.

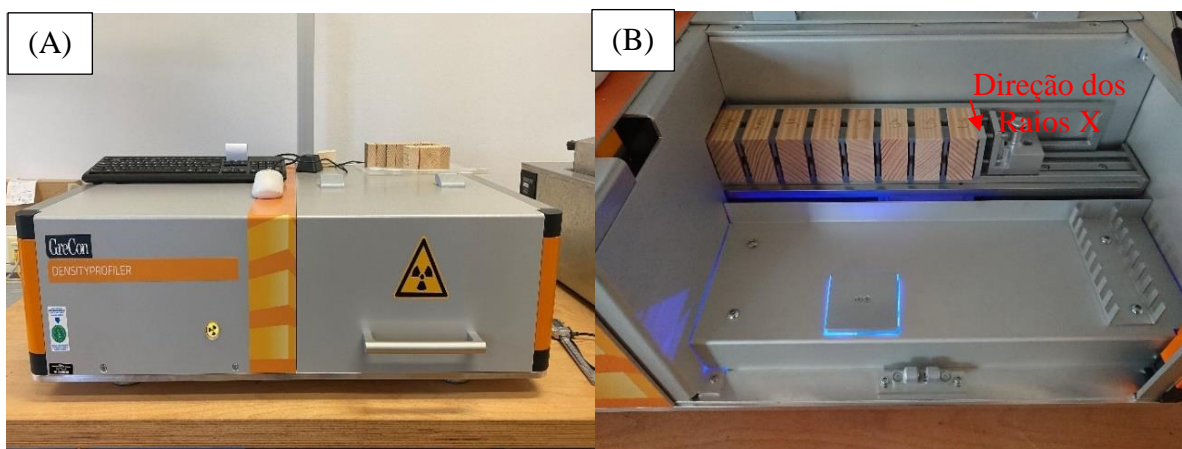
## 2.7 DENSITOMETRIA

A análise de Densitometria foi realizada através de técnica de Microtomografia computadorizada de raios X ( $X\mu$ CT). Dessa forma, a medição da densidade ao longo do perfil

foi realizada utilizando equipamento de perfil densitométrico de raios X modelo *DAX 6000* da marca GRECON (Figura 55).

Para tal, utilizou-se amostras com dimensões de 50 mm x 50 mm x espessura do tratamento, as quais foram posicionadas no equipamento de maneira que os raios X pudessem determinar o perfil de densidade no sentido radial. Além disso, a densidade foi registrada com a resolução do equipamento ajustada para 0,05 mm, e a voltagem de 33kV.

De acordo com KURKOWIAK *et al.* (2022), é necessário levar em consideração que os Raios x não possuem formato de feixe, mas sim de um plano com altura de 35 mm e largura de 100  $\mu$ m. Dessa forma, a densidade é representada pela média presente no plano vertical.



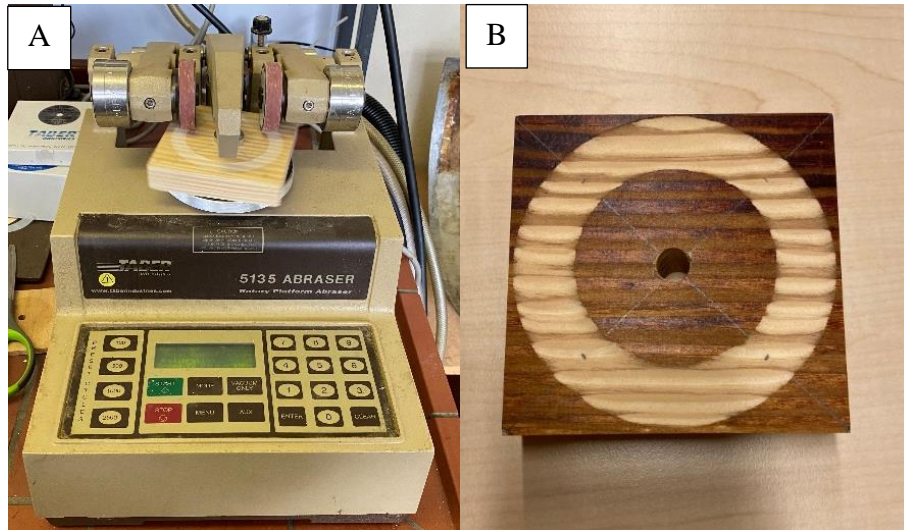
**Figura 55.** Medidor de densitometria (A) e compartimento das amostras (B).

## 2.8 RESISTÊNCIA AO ENVELHECIMENTO

### 2.8.1 Ensaio de Abrasão

O ensaio de abrasão foi realizado conforme norma ASTM-D4060 (1995), com auxílio de abrasímetro (Figura 56) da marca TABER. Foram utilizados 10 corpos de prova de 10 cm x 10 cm (comprimento x largura) por tratamento, os quais foram expostos a uma carga de 1000g, velocidade de 60 rotações por minuto (rpm), e 600 ciclos.





**Figura 56.** Abrasímetro *TABER ABRASER 5135* utilizado no ensaio de abrasão (A) e amostra ensaiada (B).

A resistência à abrasão ( $\Delta t$ ) e a Taxa de desgaste (TD) foram calculadas de acordo com as Equações 13 e 14.

$$\Delta t = \frac{(E_i - E_f)}{E_i} * 100 \quad (13)$$

$$TD = \frac{M_i - M_f}{N} * 100 \quad (14)$$

Onde:

$\Delta t$  = resistência à abrasão (%);

$E_i$  = massa inicial prévia ao ensaio (mg);

$E_f$  = massa final após o ensaio (mg);

TD = Taxa de desgaste (%);

$M_i$  = massa inicial prévia ao ensaio (mg);

$M_f$  = massa final após o ensaio (mg);

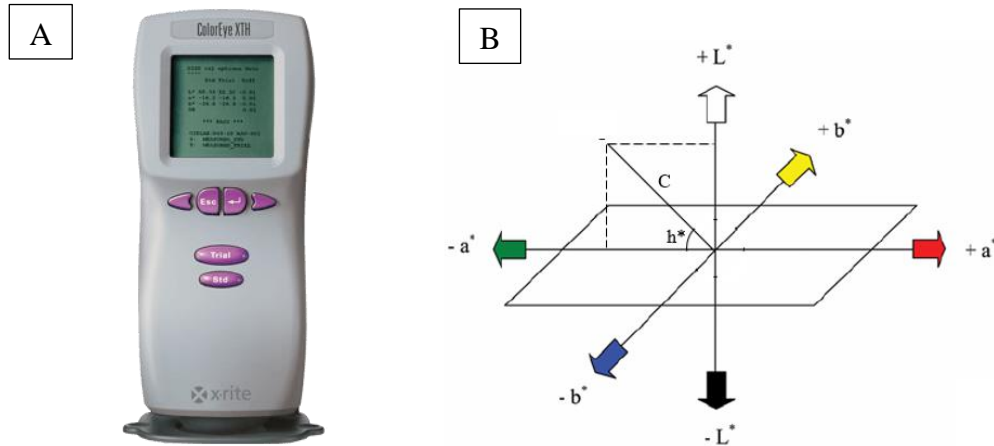
N = número de ciclos.

## 2.9 PROPRIEDADES SUPERFICIAIS

### 2.9.1 Colorimetria da madeira

O ensaio de colorimetria foi realizado utilizando o sistema CIELAB, conforme metodologia proposta por GONÇALEZ (1993), com auxílio de espectrofotômetro modelo *Color Eye XTH*, da marca X-RITE, conforme ilustrado na Figura 57.

Para tal, foram confeccionados 10 corpos-de-prova de 5 cm x 5 cm (comprimento x largura). Os parâmetros colorimétricos avaliados foram a luminosidade ( $L^*$ ), os componentes cromáticos  $a^*$  e  $b^*$ , a saturação (C), e o ângulo de tinta ( $h^*$ ).



**Figura 57.** Espectrofotômetro utilizado no ensaio de colorimetria (A) e sistema CIELAB (B).  
Fonte: X-RITE (2019); MOHAMMADI *et al.* (2015)

A variação total de cor após aplicação do tratamento foi avaliada de acordo com a **Equação 12.**

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (12)$$

Onde:

- $\Delta E$  = variação entre leitura inicial e a leitura final;
- $L^*$  = variação na luminosidade;
- $a^*$  = variação no componente verde-vermelho;
- $b^*$  = variação no componente azul-amarelo.

A classificação da variação da cor (Tabela 4) foi realizada utilizando metodologia elaborada por HIKITA *et al.* (2001), baseada em níveis de percepção a olho nu. Já a definição da cor foi realizada utilizando uma tabela de cores elaborada por CAMARGOS e GONÇALEZ (2001), de acordo com os valores médios das variáveis colorimétricas de cada tratamento.

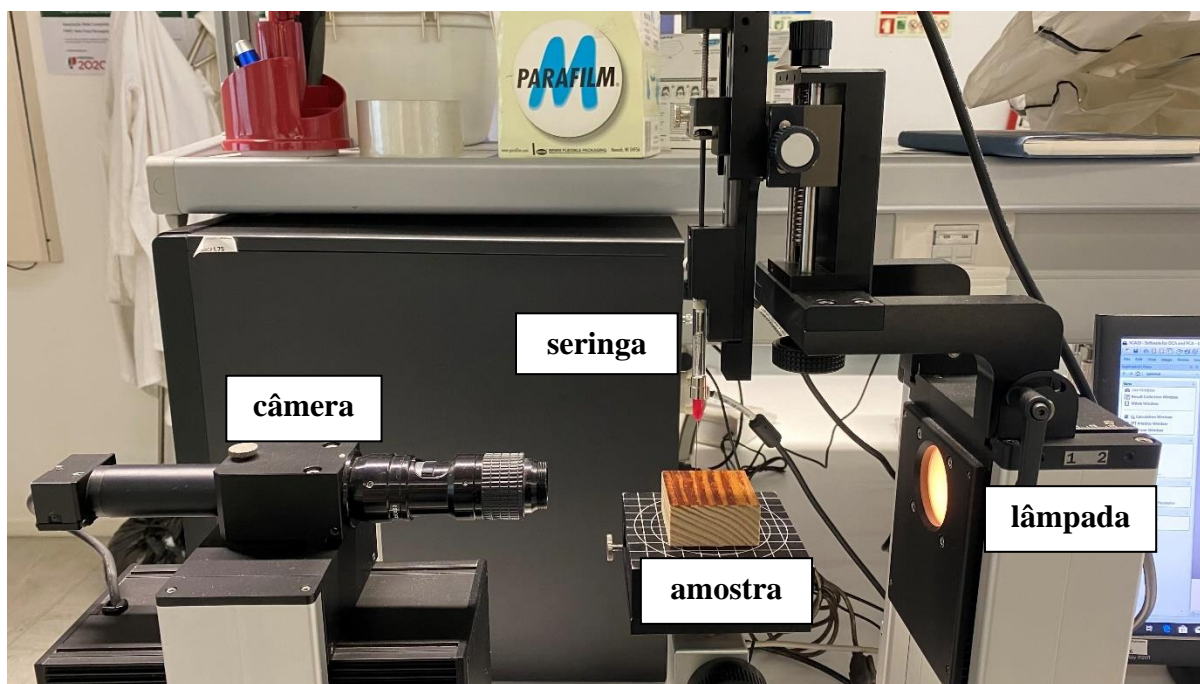
**Tabela 4.** Classificação da variação total da cor ( $\Delta E$ ) de madeiras.

Varição de cor ( $\Delta E$ )	Classificação
0,0 – 0,5	Desprezível
0,5 – 1,5	Ligeiramente perceptível
1,5 – 3,0	Notável
3,0 – 6,0	Apreciável
6,0 – 12,0	Muito apreciável

(HIKITA *et al.*, 2001)

### 2.9.2 Ensaio de Molhabilidade

A determinação da molhabilidade foi realizada através da metodologia do ângulo de contato (AC) da gota séssil, com auxílio de Goniômetro (Figura 58) modelo *OCA Contact angle system* da marca DATAPHYSICS. O ensaio consiste na deposição de uma gota d'água (12 $\mu$ L) sobre a superfície do material, a qual tem o seu ângulo de contato medido durante um intervalo de 60 segundos.



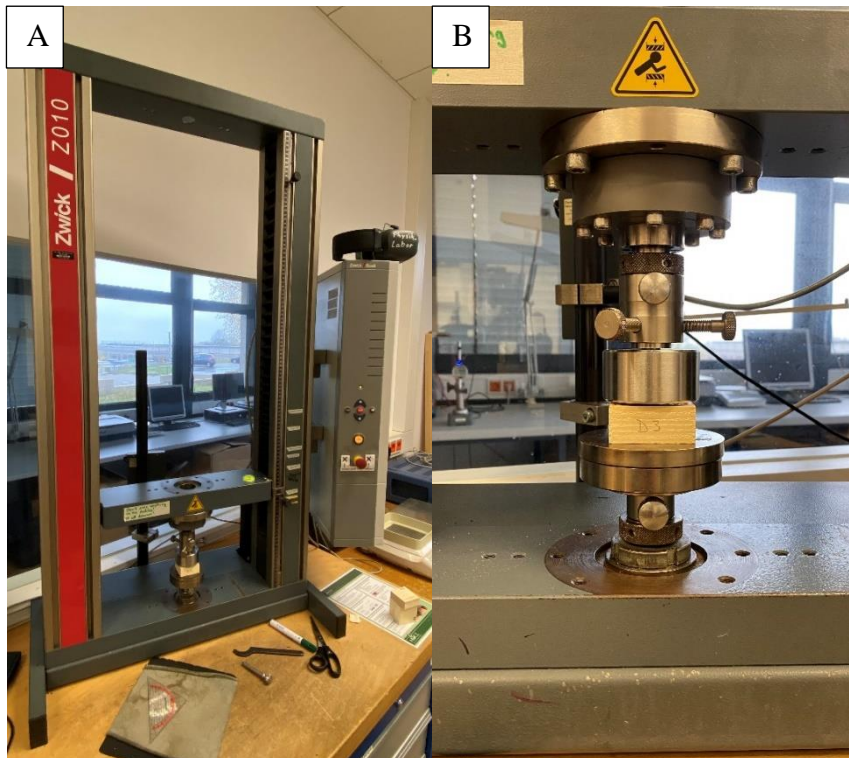
**Figura 58.** Goniômetro utilizado para ensaio de molhabilidade.

Para tal, foram utilizadas 3 amostras de 5 x 5 cm (comprimento x largura) por tratamento, as quais tiveram a sua molhabilidade medida em cinco posições distintas, sempre buscando que a deposição do fluido ocorresse no lenho primaveril da madeira.

Dessa forma, a molhabilidade foi determinada de acordo com metodologia proposta por MELO *et al.* (2013), a qual consiste na determinação da média simples do ângulo de contato mensurado em intervalos de 1 segundo durante o período de 1 minuto, onde as primeiras 30 medições são descartadas para desconsiderar medições em que a gota ainda não estivesse estabilizada na superfície.

### 2.9.3 Ensaio de Dureza

O ensaio de dureza foi realizado em conformidade com a norma ASTM-D143 (2014), utilizando Máquina Universal de Ensaio modelo Z010 da empresa *Zwick*, conforme ilustrado na Figura 59.



**Figura 59.** Máquina Universal de Ensaios Zwick Z010 (A) e corpo de prova testado em ensaio de Dureza Janka (B).

Para cada tratamento foram confeccionados 10 corpos-de-prova, com dimensões de 5 cm x 5 cm x espessura de cada tratamento.

A dureza do material foi mensurada através da resistência que o material oferece à penetração de esfera metálica com raio de 1 cm, aplicada no ponto central da superfície da amostra.

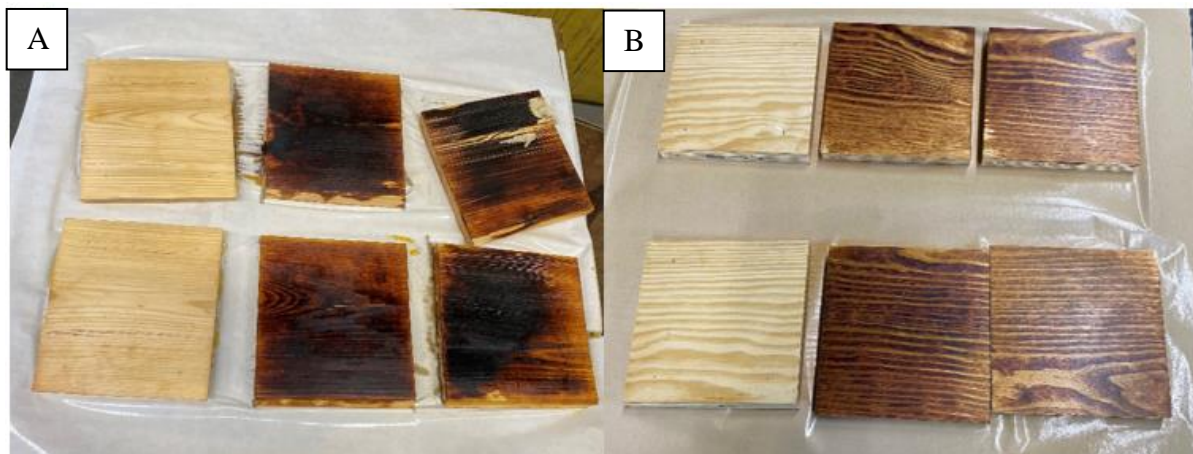


### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

##### 3.1.1 Tratamento termomecânico

A Figura 60 apresenta o aspecto visual da madeira de *Pinus sylvestris* fazendo distinção entre peças de cerne (A) e Alburno (B).



**Figura 60.** Aspecto visual de peças de cerne (A) e Alburno (B) de *Pinus sylvestris* após aplicação de tratamento termomecânico.

Dessa forma, é possível observar que a madeira de *Pinus sylvestris* apresentou resultados bastante distintos quanto à sua posição no tronco. Em relação à madeira de cerne, foi possível observar uma grande presença de rachaduras como consequência da aplicação do tratamento termomecânico.

Já em relação ao ácido cítrico, é possível observar que a aplicação não ocorreu de maneira homogênea, mas sim concentrada com indícios de carbonização.

Em contrapartida, a madeira de alburno apresentou um resultado bastante satisfatório, visto que as amostras não apresentaram rachaduras. Já em relação ao ácido cítrico, a aplicação foi bastante homogênea, sem indícios de carbonização.

Os resultados encontrados corroboram com MATSUMURA *et al.* (1998), autores que avaliaram a viabilidade da técnica de impregnação a vácuo em madeiras de *Pinus radiata*, e verificaram uma maior dificuldade de aplicação de preservantes na madeira de cerne, quando comparado à madeira de alburno.

De acordo com BORTOLETTO (2008) tal diferença de resultados está associada ao efeito da resina presente nas madeiras coníferas, gerando assim peças de maior densidade e, conseqüentemente, de pior trabalhabilidade em função da maior dificuldade apresentada para a penetração do tratamento aplicado.



Portanto, a partir da análise visual optou-se por realizar o descarte das amostras oriundas da porção do cerne, tendo em vista o resultado bastante insatisfatório apresentado após a aplicação dos tratamentos. Logo, todos os resultados apresentados no presente Capítulo serão relativos à porção do alburno da madeira de *Pinus sylvestris*.

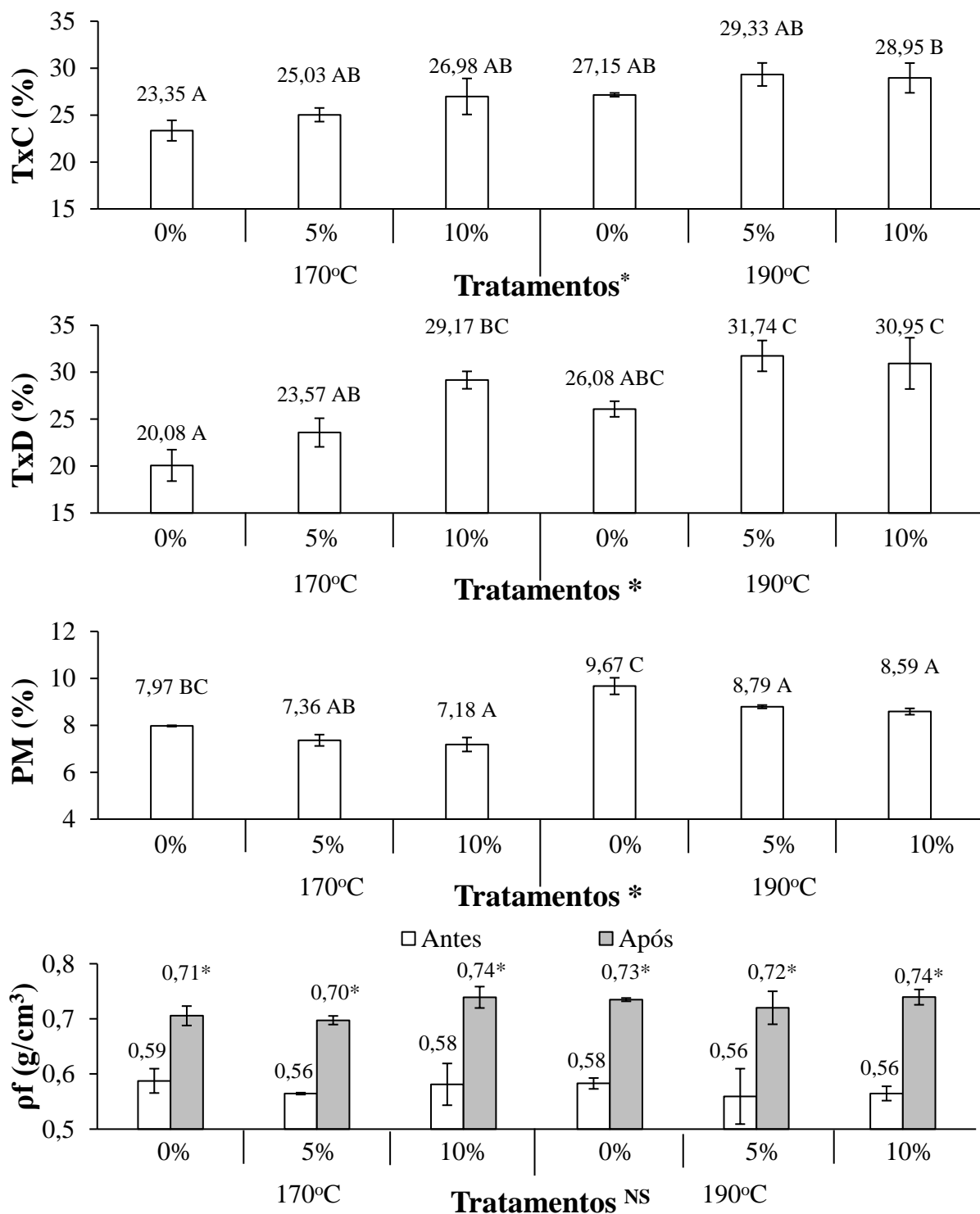
A Figura 61 apresenta a taxa de compactação (TxC), taxa de densificação (TxD), perda de massa (PM) e massa específica da madeira de *Pinus sylvestris* para os seis tratamentos avaliados. No APÊNDICE II estão disponíveis os resultados das análises descritivas (Tabelas 1, 4, 7 e 10), e das Análises de variância (Tabelas 2, 5, 8 e 11), e dos Testes de Tukey (Tabelas 3, 6 e 9).

A TxC apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. Para a temperatura de 170°C, a aplicação de ácido cítrico (AC) em concentrações de 5% e 10% proporcionaram um aumento na propriedade de 7,21% e 15,70%, respectivamente, quando comparados à densificação sem ácido cítrico. Por outro lado, foi possível constatar que o aumento da temperatura para 190°C combinado com a mesma concentração de ácido cítrico (5% e 10%) proporcionou um aumento na propriedade de TxC da ordem de 8,01% (AC<sub>5%</sub>) e 6,63% (AC<sub>10%</sub>).

A TxD também apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. Para a temperatura de 170°C a aplicação de AC em teores de 5% e 10% proporcionou um aumento de 17,43% e 45,29%, respectivamente, quando comparados à densificação sem ácido cítrico. Da mesma forma, foi verificado que o aumento da temperatura para 190°C combinado com os mesmos teores de AC também proporcionou na propriedade de TxD, da ordem de 21,70% (AC<sub>5%</sub>) e 18,65 (AC<sub>10%</sub>).

A PM, assim como a TxC e a TxD, também apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. Em relação à temperatura de 170°C, a aplicação de ácido cítrico em teores de 5% e 10% proporcionou uma redução média de 7,65% e 9,91%, respectivamente. Já na temperatura de 190°C a aplicação dos mesmos teores proporcionou uma redução na propriedade de PM da ordem de 9,10% (AC<sub>5%</sub>) e 11,22% (AC<sub>10%</sub>).

Por último, quanto à massa específica, foi verificada que todas as combinações temperatura (170°C e 190°C) e ácido cítrico (0%, 5% e 10%) foram satisfatórias para promover a densificação, isto é, aumento da massa específica da madeira de *Pinus sylvestris*, de um valor médio de 0,57 g/cm<sup>3</sup> para 0,72 g/cm<sup>3</sup>, representando um aumento de 32,14% em relação à condição original.



**Figura 61.** Valores médios das taxas de compressão, densificação, e perda de massa, e comparativo entre a massa específica aparente antes e após aplicação do tratamento termomecânico para a madeira de *Pinus sylvestris*.

Onde: TxC – Taxa de compressão; TxD – Taxa de densificação; PM – Perda de massa. \* - diferença significativa para ANOVA ao nível de 5% de significância.

Quando comparados os resultados obtidos na madeira de *Pinus sylvestris* com àqueles obtidos na madeira de *Pinus* sp. do Capítulo I, é possível observar que apesar de se tratar de

madeiras do mesmo gênero, trata-se de indivíduos que foram plantados em ambientes com condições climáticas bastante distintas (Brasil e Alemanha), fator que pôde ser observado pela diferença na massa específica inicial, de 0,39 g/cm<sup>3</sup> para *Pinus* sp., e de 0,58 g/cm<sup>3</sup> para *Pinus sylvestris*.

Por outro lado, foi possível constatar que ao se aplicar a mesma configuração de temperatura, pressão e teor de ácido cítrico proposto no Capítulo I, verificou-se a mesma tendência de resultados, podendo destacar 2 comportamentos: a maior TxC e TxD para a temperatura de 190°C em relação à temperatura de 170°C, e uma menor perda de massa como consequência da aplicação do ácido cítrico em teores de 5% e 10%.

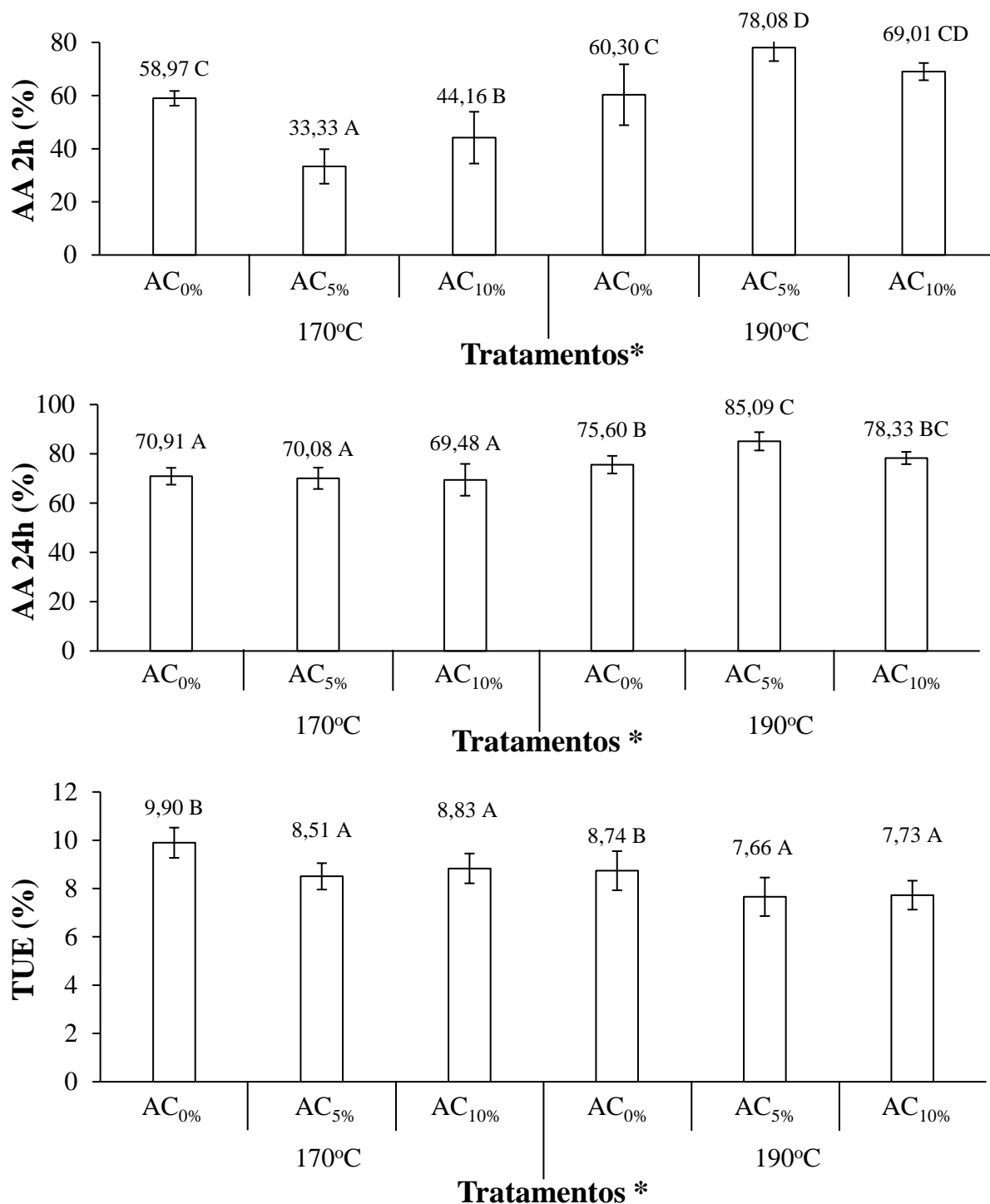
Dessa forma, os resultados de ambas espécies corroboraram com BEKHTA *et al.* (2012), que afirma que a TxC e a TxD apresentam sensibilidade à temperatura, visto que a maior temperatura proporciona uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, oferecendo assim uma resistência ao esforço de compressão realizado pela prensa durante o tratamento termomecânico.

Já em relação ao efeito do ácido cítrico, os resultados obtidos de ambas espécies também corroboram com estudo realizado por BERUBE *et al.* (2018) constatou que a aplicação de ácido cítrico promoveu uma redução na permeabilidade de *Pinus strobus*. Logo, os resultados encontrados no presente estudo sugerem que o ácido cítrico pode ter atuado como uma barreira dificultando a saída da água durante a etapa de aquecimento (1º estágio do tratamento termomecânico), reduzindo assim a PM apresentada pelos tratamentos em ambas espécies.

### **3.1.2 Propriedades físicas**

A Figura 62 apresenta a absorção de água após 2 horas (AA 2h) e 24 horas (AA 24h) de imersão em água, e o Teor de umidade de equilíbrio (TUE) da madeira de *Pinus sylvestris*. No APÊNDICE II estão disponíveis os resultados das análises descritivas (Tabelas 12, 15 e 18), das Análises de variância (Tabelas 13, 16 e 19), e dos Testes de Tukey (Tabelas 14, 17 e 20).

A propriedade de AA 2h apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. Para a temperatura de 170°C, a aplicação de ácido cítrico em teores de 5% e 10% proporcionou, respectivamente, uma redução média de 43,48% e 25,12% quando comparados à madeira densificada sem ácido cítrico. Por outro lado, foi possível constatar que o aumento da temperatura para 190°C combinada com ácido cítrico proporcionou um aumento da quantidade de água absorvida da ordem de 29,49% (AC<sub>5%</sub>) e 17,03% (AC<sub>10%</sub>).



**Figura 62.** Absorção de água da madeira de *Pinus sylvestris* após 2 e 24 horas de imersão, e Teor de umidade de equilíbrio para os tratamentos avaliados.

Onde: AA – Absorção de água; TUE – Teor de umidade de equilíbrio. \* - diferença significativa para ANOVA ao nível de 5% de significância. Valores seguidos pela mesma letra não são estatisticamente diferentes de acordo com o Teste de Tukey.

A propriedade de AA 24h manteve a tendência observada na propriedade de AA 2h e também apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. No

entanto, o maior tempo de imersão em água permitiu que para ambas as temperaturas (170°C e 190°C) a aplicação de ácido cítrico em teores de 5% e 10% promovesse uma redução média de 1,17% (T2), 2,02% (T3), e um aumento médio de 12,56% (T5) e 3,60% (T6).

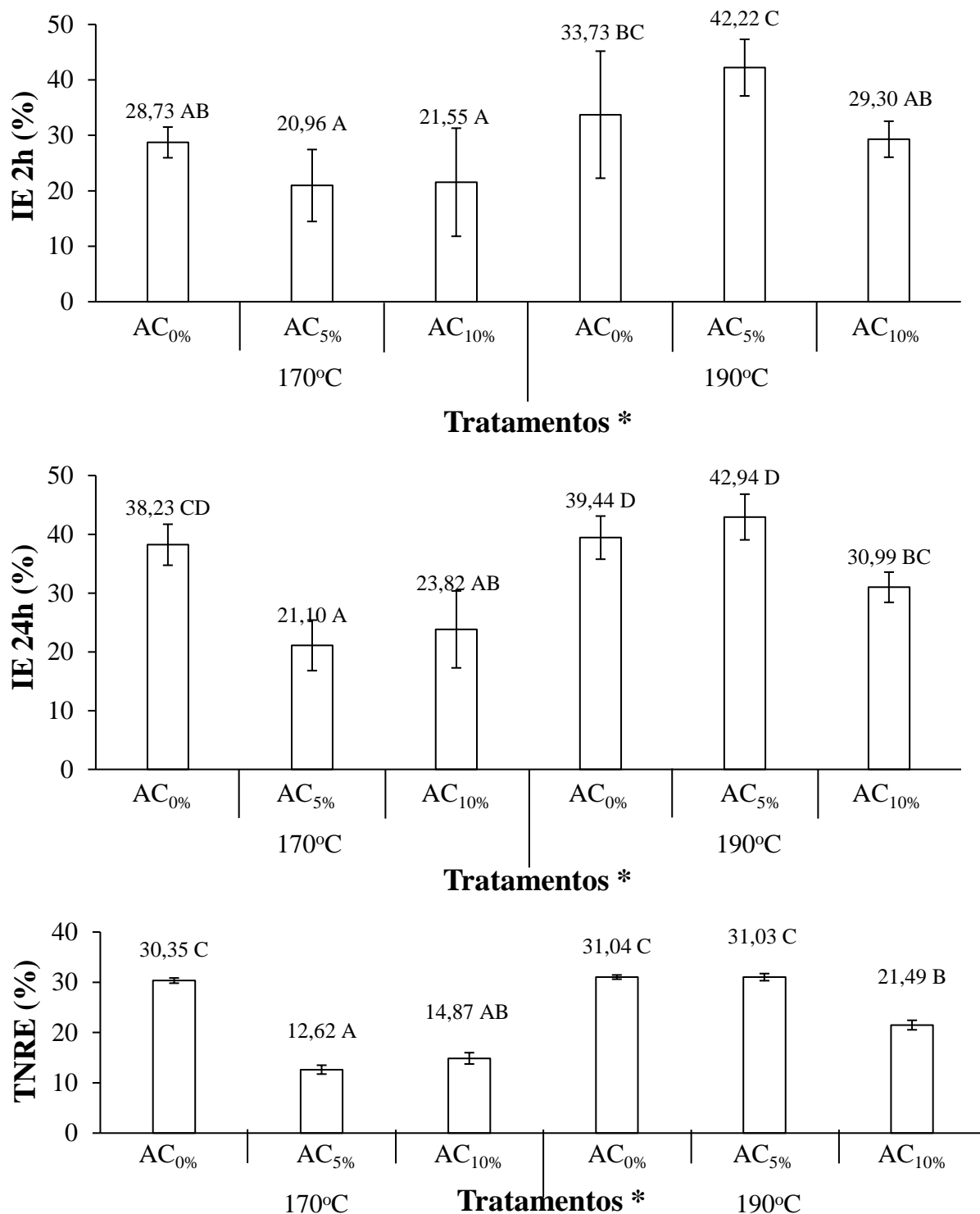
Por último, o TUE apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. Para a temperatura de 170°C, a aplicação de ácido cítrico em teores de 5% e 10% proporcionaram uma redução média de 14,06% e 10,74%, respectivamente. Já na temperatura de 190°C, a aplicação da substância nos mesmos teores proporcionou uma redução de 12,36% (AC<sub>5%</sub>) e 11,59% (AC<sub>10%</sub>).

A Figura 63 apresenta o inchamento em espessura após 2 horas (IE 2h) e 24 horas (IE 24h) de imersão em água, e a Taxa de não retorno em espessura (TNRE) da madeira de *Pinus sylvestris*. No APÊNDICE II estão disponíveis os resultados das análises descritivas (Tabelas 21, 24 e 27), das Análises de variância (Tabelas 22, 25 e 28), e dos Testes de Tukey (Tabelas 23, 26 e 29).

A propriedade de IE 2h apresentou uma diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. Para a temperatura de 170°C, a aplicação de ácido cítrico em teores de 5% e 10% proporcionou, respectivamente, uma redução média de 27,04% e 24,99%, seguindo a tendência observada na propriedade de AA 2h. Por outro lado, é possível ver para a temperatura de 190°C o efeito do ácido cítrico apresentou comportamento inverso, isto é, um aumento médio de 25,16% para AC<sub>5%</sub>, e de 2,00% para AC<sub>10%</sub>.

A propriedade de IE 24h manteve a tendência observada em IE 2h e também apresentou diferença estatística significativa entre todos os tratamentos. Dessa forma, observou-se que para a temperatura de 170°C a aplicação de ácido em teores de 5% e 10% promoveu uma redução na propriedade da ordem de 44,80% e 37,69%, respectivamente. Já na temperatura de 190°C, a aplicação da substância proporcionou efeito inverso, com aumento médio de 8,89% (AC<sub>5%</sub>) e redução média de 21,41% (AC<sub>10%</sub>).

Por último, a propriedade de TNRE também apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos avaliados. Para a temperatura de 170°C, a aplicação de ácido cítrico em teores de 5% e 10% proporcionou uma redução na TNRE da ordem de 58,41% e 50,99%, respectivamente. Já na temperatura de 190°C, a aplicação de ácido cítrico manteve a propriedade quase inalterada (0,03%) no teor de AC<sub>5%</sub>, e promoveu uma redução de 29,71% no teor de AC<sub>10%</sub>.



**Figura 63.** Inchamento em espessura da madeira de *Pinus sylvestris* após 2 e 24 horas de imersão, e Taxa de não retorno em espessura para os tratamentos avaliados.

Onde: IE – Inchamento em espessura; TNRE – Taxa de não retorno em espessura. \* - diferença significativa para ANOVA ao nível de 5% de significância. Valores seguidos pela mesma letra não são estatisticamente diferentes de acordo com o Teste de Tukey.

Quando comparados os resultados obtidos na madeira de *Pinus sylvestris* com àqueles obtidos na madeira de *Pinus* sp. do Capítulo I, é possível observar que assim como nos fatores

relativos ao tratamento termomecânico, as propriedades físicas também apresentaram resultados equivalentes. Isto é, melhor desempenho para as combinações envolvendo a temperatura de 170°C e teores de 5% e 10% de ácido cítrico, e pior desempenho para a temperatura de 190°C tendo em vista o maior nível de tensões internas presentes na madeira, e o surgimento de rachaduras no material após a imersão em água.

Dessa forma, todas as análises complementares foram realizadas tendo como base os tratamentos de 170°C e teores de 5% e 10% de ácido cítrico, tratamentos estes que apresentaram resultados semelhantes em ambas as espécies analisadas no presente estudo.

## 3.2 ANÁLISE QUÍMICA

### 3.2.1 *Espectroscopia de Médio Infravermelho (MIR)*

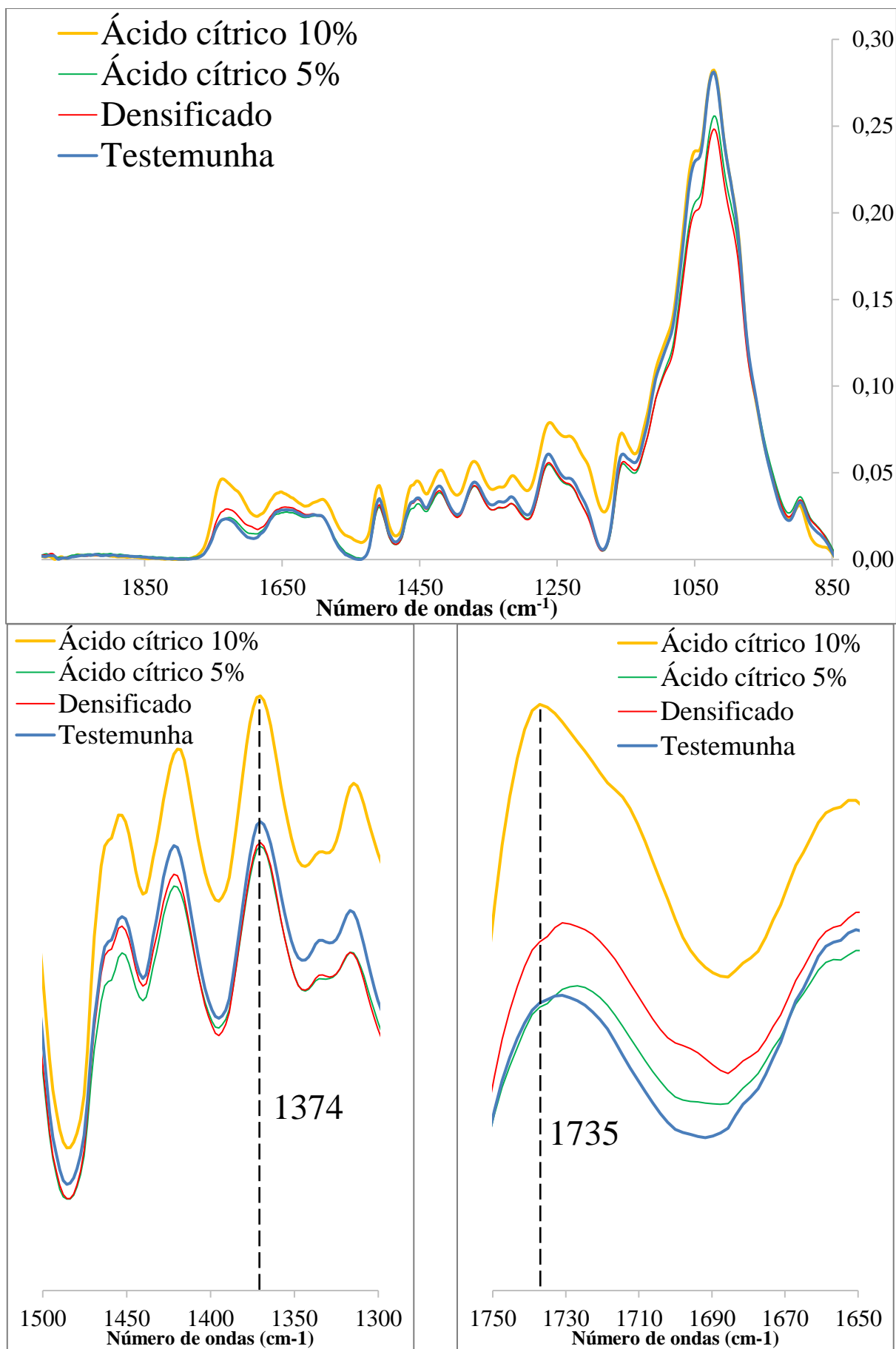
A Figura 64 apresenta os espectros dos tratamentos avaliados, os quais foram obtidos através da técnica de Espectroscopia de Médio Infravermelho (MIR). A análise destes espectros teve como objetivo identificar a evidência de reações de esterificação tendo como hipótese a possível ligação entre os grupos hidroxila da madeira, e grupos carboxila do ácido cítrico.

Para tal, foi dada ênfase a dois picos específicos: aquele encontrado entre as bandas 1725  $\text{cm}^{-1}$  e 1740  $\text{cm}^{-1}$ , o qual está relacionado ao estiramento das carbolinas (C=O) de cetonas não-conjugadas de grupos ésteres (BRUM *et al.*, 2008); e aquele encontrado no espectro 1374  $\text{cm}^{-1}$ , que segundo MICHELL e HIGGINS (2002) está relacionado às ligações CH de grupos  $\text{CH}_3$ .

Fazendo a análise dos espectros foi possível observar dois comportamentos distintos tendo como referência a curva relativa à amostra sem tratamento. Para os tratamentos densificado e ácido cítrico a 5% foi observado um decréscimo na altura dos picos quando comparados à banda da madeira testemunha.

De acordo com ESTEVES *et al.* (2013), autores que aplicaram tratamentos térmicos em madeiras de *Pinus pinaster*, tal decréscimo está associado à degradação térmica e perda de massa apresentada como consequência da aplicação do tratamento térmicos, onde as amostras foram expostas a altas temperaturas (170°C) por um período considerável ( $\pm 30$  minutos).

Já em contrapartida, é possível observar que o tratamento com ácido cítrico a 10% apresentou comportamento oposto, com os picos apresentando maior altura em ambos os espectros (1374  $\text{cm}^{-1}$  e 1735  $\text{cm}^{-1}$ ) quando comparado à madeira sem tratamento (testemunha).



**Figura 64.** Espectros de MIR da madeira de *Pinus sylvestris* para os tratamentos avaliados.



Tal resultado corrobora com os estudos realizados por KUSUMAH *et al.* (2016) e SANTOS *et al.* (2022), autores que verificaram um aumento das reações de esterificação ao aplicar ácido cítrico em painéis aglomerados de *Sorghum bicolor* L. Monech, e em painéis aglomerados de *Vitis vinifera* L., respectivamente.

Por último, fazendo uma análise em relação ao efeito do ácido cítrico isoladamente, é possível observar que a maior concentração de ácido cítrico contribuiu para um resultado positivo. Isto pois, a partir da altura dos picos em ambos os espectros ( $1374\text{ cm}^{-1}$  e  $1735\text{ cm}^{-1}$ ) é possível inferir não apenas que houve uma maior quantidade de reações de esterificação, como também que esta maior quantidade de reações foi capaz de compensar em parte a degradação térmica proporcionada pelo tratamento termomecânico.

### **3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A Figura 65 apresenta a superfície da madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados, as quais foram obtidas através da técnica de Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

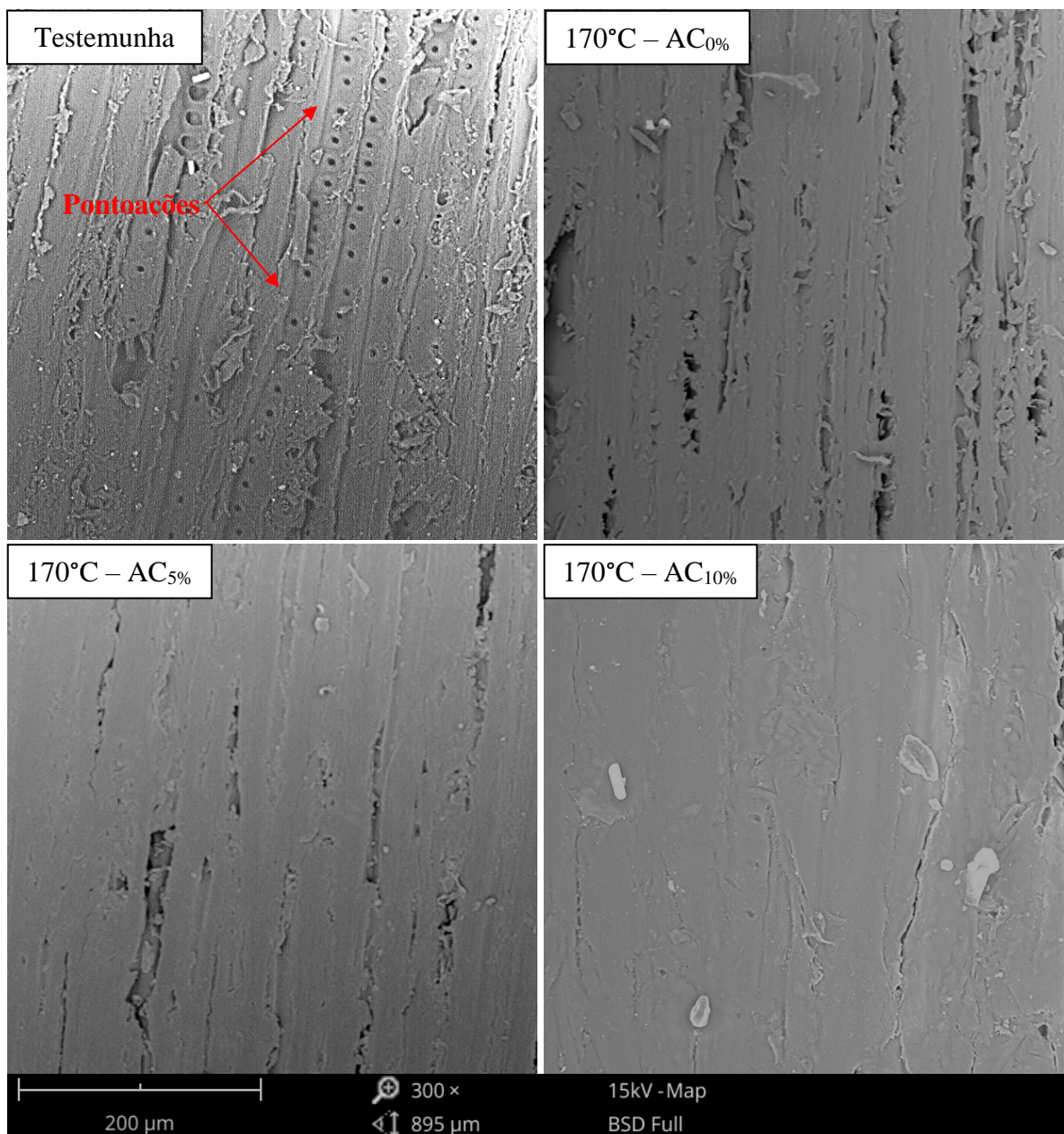
A partir das micrografias é possível constatar que a madeira de *Pinus sylvestris* sem tratamento (Testemunha) apresenta uma superfície bastante irregular e porosa, com grande número de pontoações aparentes e vales.

Este resultado corrobora com estudo realizado por BARMAN *et al.* (2020), autores que avaliaram a microestrutura da madeira de alburno de *Pinus sylvestris* e verificaram que trata-se de uma espécie com superfície bastante porosa, irregular, e que contém alto número de pontoações, características que são típicas de madeiras coníferas de baixa densidade.

Em relação ao efeito da densificação, é possível constatar que a aplicação do tratamento termomecânico teve como principal consequência a diminuição na quantidade de pontoações aparentes na superfície da madeira.

Tais resultados corroboram com BAO *et al.* (2017), que avaliaram o efeito da densificação na microestrutura da madeira de *Populus tomentosa* e verificaram uma redução no número de pontoações por unidade de área. Resultado semelhante foi obtido por LAINE *et al.* (2016), que aplicaram tratamento termomecânico em madeira de *Pinus sylvestris* e verificaram uma redução na porosidade da madeira.

Nesse contexto, AHMED *et al.* (2013) afirmam que a densificação da madeira utilizando tratamento termomecânico leva a ocorrência de alterações morfológicas tais como diminuição de pontoações e vales, os quais são compactados através da pressão aplicada na prensa.



**Figura 65.** Análise de MEV da madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados.

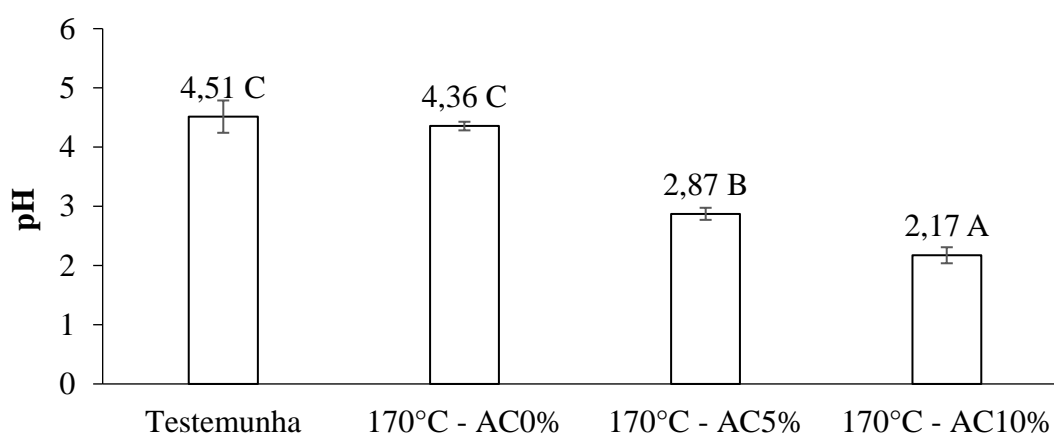
Já em relação ao efeito do ácido cítrico, é possível observar que a substância atuou como uma película, revestindo a superfície e reduzindo consideravelmente a quantidade de vales presentes, quando comparados à madeira densificada sem ácido cítrico. Em relação ao teor aplicado, a maior quantidade de ácido cítrico (10%) apresentou um revestimento ainda melhor em relação ao teor de 5%, de maneira que os vales foram cobertos quase em sua totalidade.

Os resultados obtidos corroboram com BERUBE *et al.* (2018), autores que aplicaram ácido cítrico em madeiras de *Pinus strobus* e *Pinus contorta* e verificaram uma redução

considerável na porosidade da madeira de ambas espécies. De acordo com ŠEFC *et al.* (2009), isto ocorre pois o ácido cítrico é capaz de estabelecer ligações químicas entre os grupos carboxila (-COOH) presentes na sua estrutura e os grupos hidroxílicos (-OH) livres presentes na madeira, ligações estas que são referidas como do tipo éster.

### 3.2.3 Medição de pH

A Figura 66 apresenta o pH da madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados. No APÊNDICE II estão disponíveis os resultados da análise descritiva (Tabela 30), da Análise de variância (Tabela 31) e do Teste de Tukey (Tabela 32).



**Figura 66.** pH da madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados

A madeira de *Pinus sylvestris* sem tratamento apresentou um pH médio de 4,51, resultado bastante próximo àquele obtido por POONIA e TRIPATHI (2018), autores que verificaram um pH de 4,6 para a madeira sem tratamento de *Pinus roxburghii*.

A propriedade de pH apresentou diferença estatística significativa para os tratamentos avaliados. Em comparação à madeira sem tratamento (testemunha), todos tratamentos aplicados promoveram uma redução do pH e, conseqüentemente, um aumento da acidez na superfície da madeira.

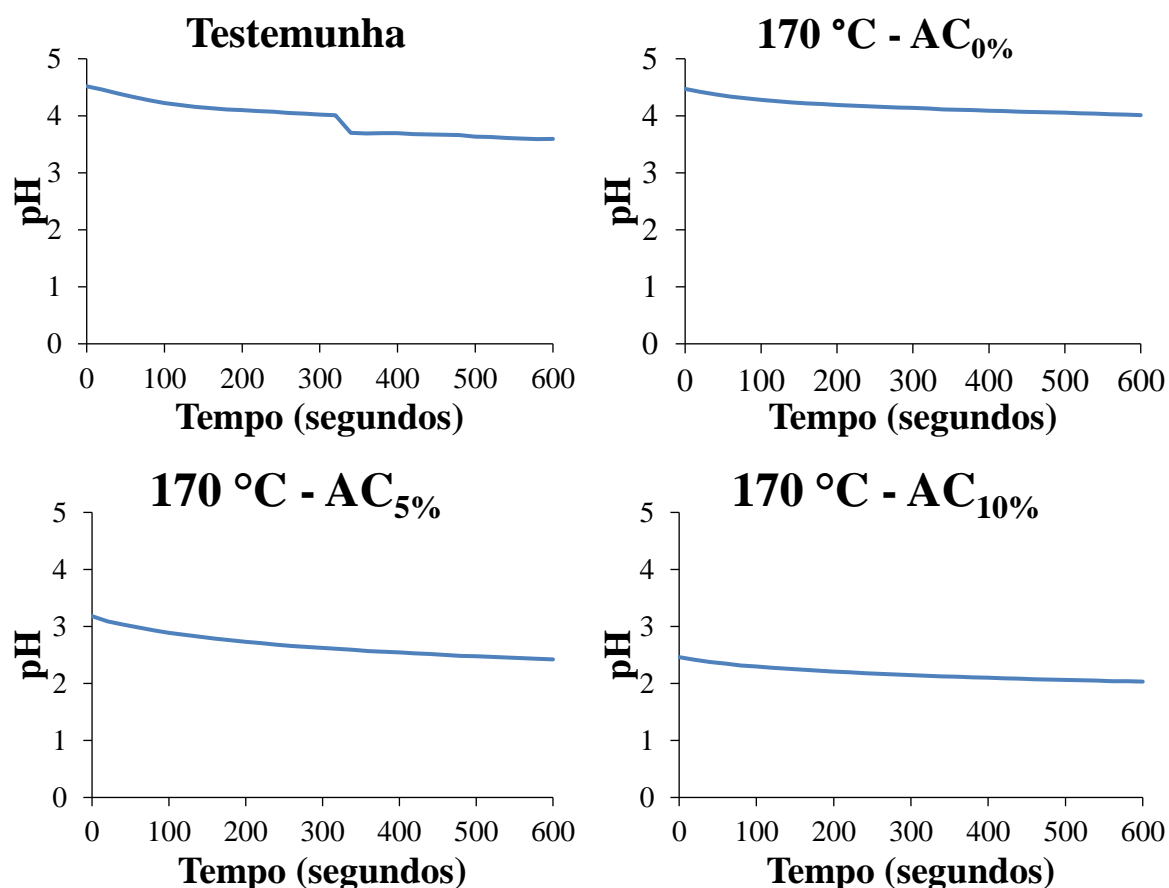
Quando avaliado de maneira isolada, o tratamento termomecânico proporcionou uma redução não significativa do pH, da ordem de 3,52%. Este resultado difere de BOONSTRA *et al.* (2007), autores que verificaram uma redução significativa do pH (3,5 – 4) da madeira de *Pinus radiata* após a aplicação de tratamento térmico devido à produção de ácido acético e ácido fórmico na madeira. Tal diferença pode estar associada à temperatura aplicada no

presente estudo (170°C), sendo assim insuficiente para promover maiores mudanças na superfície da madeira.

Por outro lado, quando avaliado o efeito do ácido cítrico de maneira, é possível observar que o tratamento combinado apresentou um resultado bastante favorável, promovendo uma redução significativa do pH, da ordem de 36,36% e 51,86% para os tratamentos com ácido cítrico a 5% e 10%, respectivamente.

Estes resultados corroboram com MUBAROK *et al.* (2020) autores que verificaram uma redução do pH da madeira de *Fagus sylvatica*, como consequência da aplicação de ácido cítrico. De acordo com FENG *et al.* (2014), tal redução do pH observado na madeira é resultado das reações de esterificação entre as hidroxilas do material e as carboxilas do ácido cítrico, gerando assim uma nova estrutura com maior disponibilidade de prótons.

A Figura 67 apresenta a curva de variação do pH para os quatro tratamentos avaliados ao longo de um período de 10 minutos.



**Figura 67.** Variação do pH da madeira de *Pinus sylvestris* ao longo do tempo.

Nela é possível observar que há um comportamento comum a todos os tratamentos, onde o pH tende a diminuir ao longo do tempo. Estes resultados corroboram com AYDIN e COLAKOGLU (2005), autores que constataram a influência da humidade no pH de madeiras de *Alnus glutinosa* e *Fagus orientalis*, onde a maior presença de água representou uma redução do pH.

Além disso, é possível constatar que na madeira sem tratamento (Testemunha) houve uma redução brusca do pH que se iniciou no tempo de 320 segundos. De acordo com SALDANHA e IWAKIRI (2009), tal resultado está associado à densidade e, consequentemente, maior a maior porosidade da madeira e facilidade de absorção da água, fato este que levou a madeira testemunha (pH 3,6) a terminar o ensaio com pH inferior à madeira densificada (pH 4,0), de maior densidade e, portanto, menos porosa.

### 3.3 DENSITOMETRIA

A Figura 68 apresenta os perfis de densidade da madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados, obtidos através da técnica de tomografia de raios X.

A madeira sem tratamento (Testemunha) apresentou um perfil de densidade bastante homogêneo e próximo à linha média de 0,56 g/cm<sup>3</sup>. Nesse contexto, diversos estudos realizados com *Pinus sylvestris* afirmam que a madeira desta espécie pode apresentar corpos estranhos tais como nós (AS *et al.*, 2006), ou bolsas de resina (KOZAKIEWICZ *et al.*, 2020), capazes de aumentar significativamente a densidade média da madeira. Logo, os resultados obtidos sugerem que a madeira de alburno de *Pinus sylvestris* selecionada para a confecção das amostras do presente estudo não continha tais corpos.

Da mesma forma, o perfil obtido não permitiu verificar diferenças significativas entre o lenho primaveril e o tardio, diferindo dos resultados obtidos por CAMPBELL *et al.* (2007), autores que verificaram tal diferença utilizando a técnica de tomografia de raios X em madeira de *Pinus sylvestris*. No entanto, tal resultado pode estar associado à resolução escolhida no equipamento para obtenção do perfil de densidade, não sendo suficiente para captar tais diferenças.

Já em relação à madeira densificada, é possível observar que o tratamento termomecânico gerou um pico de densidade (0,76 g/cm<sup>3</sup>) próximo à posição de 7,5 mm. Fazendo uma análise visual da amostra foi possível constatar que tal fenômeno foi consequência de uma mudança na direção dos anéis de crescimento.

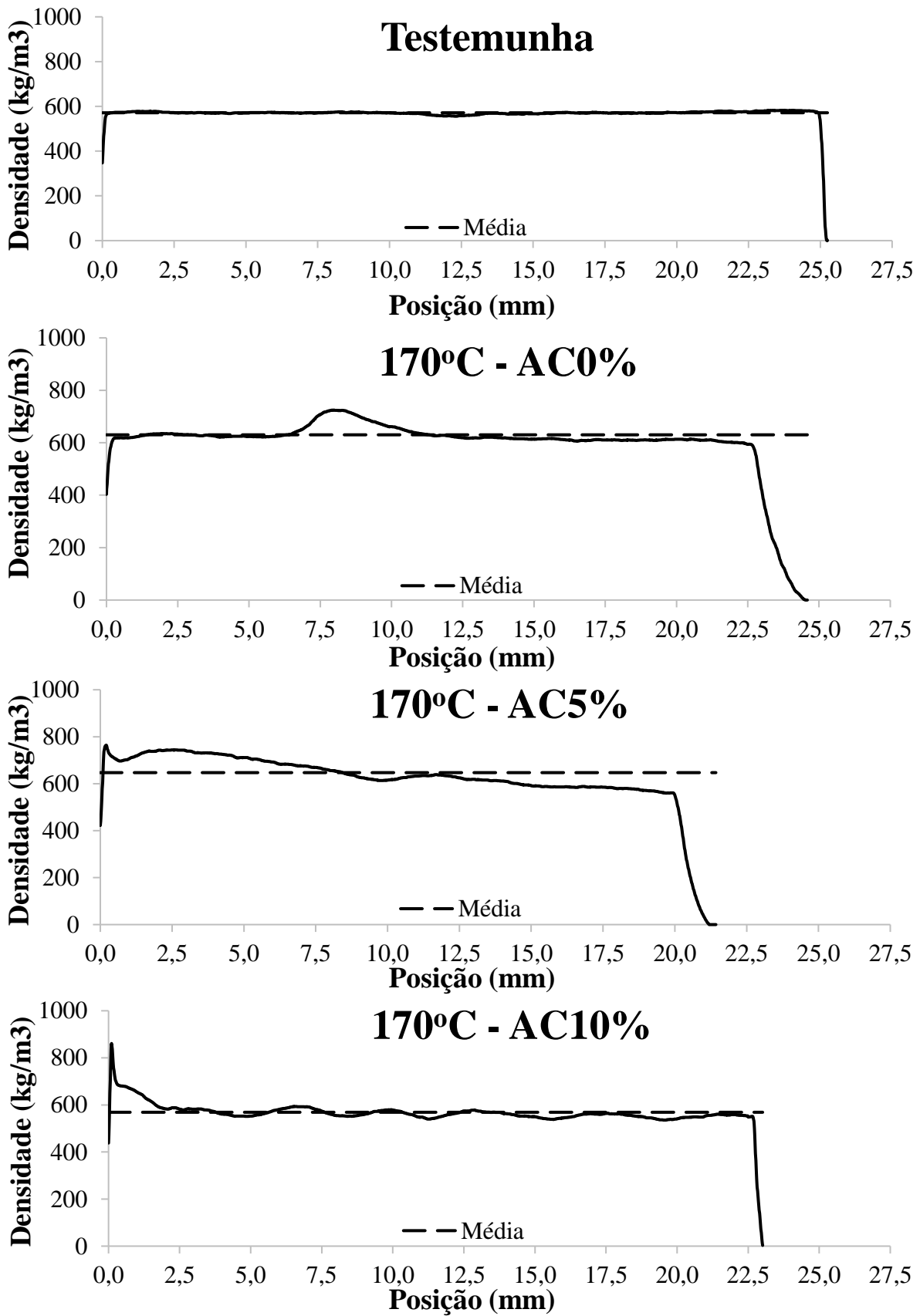


Figura 68. Perfil de densidade da madeira de *Pinus sylvestris* para os tratamentos avaliados.

Além disso, é possível destacar que o aumento de densidade resultante do tratamento termomecânico não ocorreu de maneira homogênea ao longo da amostra, mas sim gerando um pico com densidade 20% superior à curva média (0,63 g/cm<sup>3</sup>). Este resultado corrobora com BELT *et al.* (2013), autores que aplicaram tratamento termomecânico em madeira de *Pinus sylvestris* e verificaram a formação de picos de densidade no perfil da madeira como consequência da densificação do material.

De acordo com TU *et al.* (2014), autores que aplicaram tratamento termomecânico em madeira de *Populus tomentosa*, é possível também que a menor densidade presente na superfície do material densificado seja consequência da perda de umidade que a madeira apresentou ao entrar em contato com os pratos quentes da prensa.

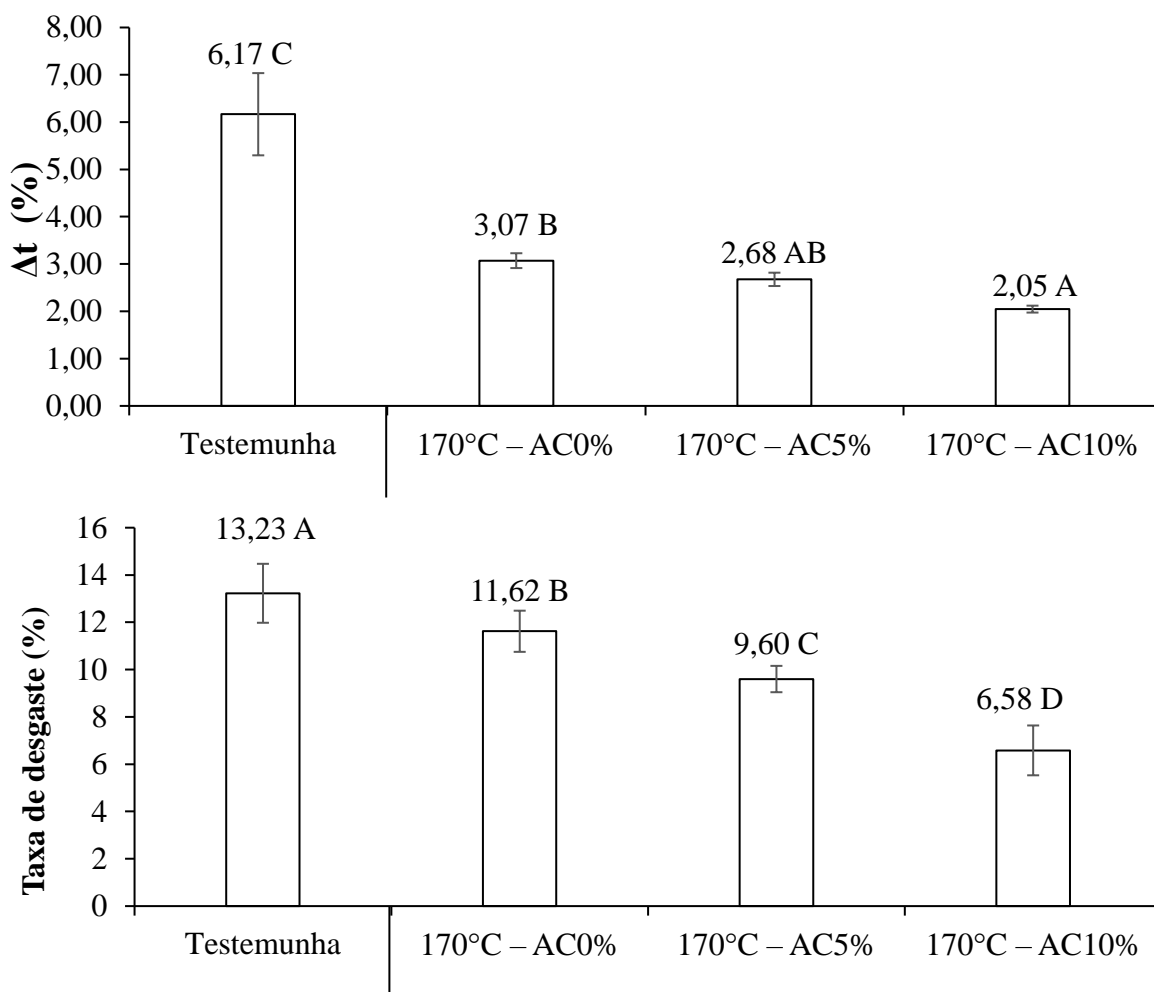
Por último, para os tratamentos com ácido cítrico nas concentrações de 5% e 10% foi possível constatar um comportamento semelhante, onde o pico de densidade ocorreu não mais no centro da amostra, mas sim no extremo onde foi aplicada a substância, alcançando picos de densidade de 0,76 g/cm<sup>3</sup> e 0,86 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente.

Tal resultado corrobora com KURKOWIAK *et al.* (2022), autores que avaliaram o efeito do ácido cítrico aplicado, através de impregnação por autoclave, no perfil de densidade da madeira de *Pinus sylvestris*. Ainda de acordo com os mesmos autores, a formação de picos de densidade nas extremidades sugere um maior acúmulo da substância na superfície do material.

Além disso, os resultados encontrados sugerem que o ácido cítrico pode ter atuado também como uma barreira, impedindo a saída da umidade presente nas camadas mais internas do material e, conseqüentemente, aumentando a densidade da camada mais superficial. Tal comportamento corrobora com estudo realizado por BERUBE *et al.* (2018), autores que verificaram uma redução na permeabilidade da madeira de *Pinus strobus* L através da impregnação de ácido cítrico.

### **3.4 RESISTENCIA A ABRASÃO**

A Figura 69 apresenta a Resistência à abrasão ( $\Delta t$ ) e a Taxa de desgaste da madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados. No APÊNDICE II estão disponíveis os resultados da análise descritiva (Tabelas 33 e 36), das Análises de variância (Tabela 34 e 37) e dos Testes de Tukey (Tabela 35 e 38).



**Figura 69.** Abrasion and wear rate of *Pinus sylvestris* for each treatment.

A madeira de *Pinus sylvestris* sem tratamento apresentou a menor taxa de abrasão e desgaste entre todas as condições avaliadas. O resultado obtido no presente estudo corrobora com BRISCHKE *et al.* (2019), autores que verificaram uma resistência a abrasão média para a madeira de *Pinus sylvestris* próxima a 6,00% utilizando abrasímetro Taber abraser.

Em relação ao efeito do tratamento termomecânico, a madeira de *Pinus sylvestris* apresentou diferença estatística significativa, onde foi possível observar uma redução de 50,21% e 16,70% para a  $\Delta t$  e para a Taxa de desgaste, respectivamente.

Resultado semelhante foi observado por LI *et al.* (2018), que verificou um aumento da resistência à abrasão como após densificar tábuas de madeira de *Paulownia* sp., com redução na perda de massa variando entre 40,70% e 75,00% de acordo com a pressão aplicada.



De acordo com SWACZYNA *et al.* (2011), isto ocorre pois a resistência a abrasão pode estar associada em parte à massa específica, de modo há uma tendência onde materiais de maior densidade tendem a apresentar também uma maior resistência à abrasão.

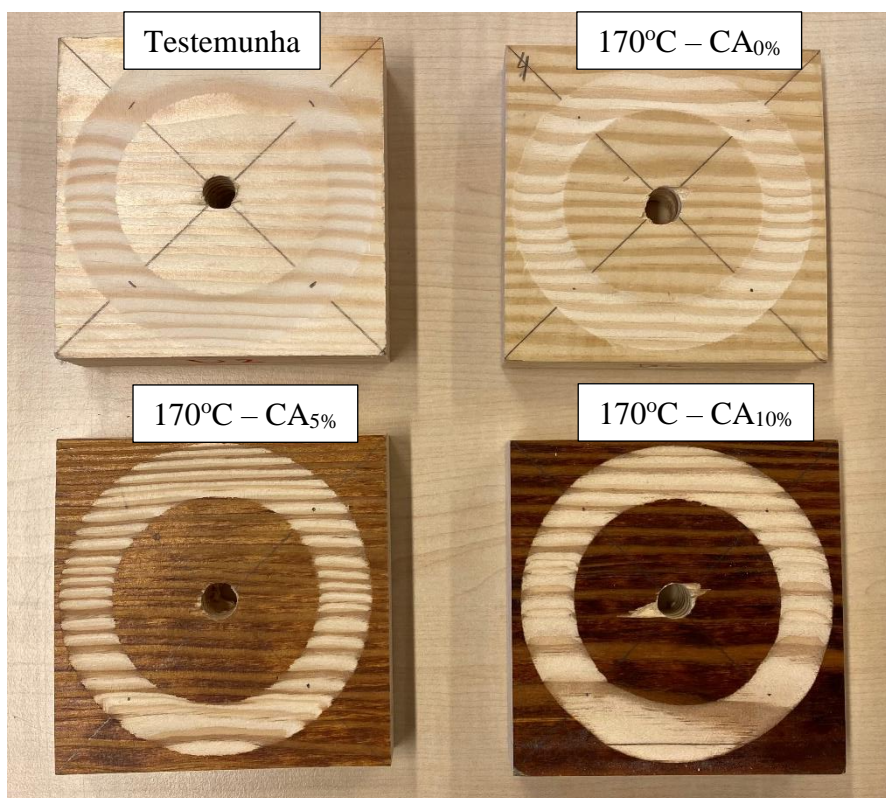
Já em relação ao efeito do ácido cítrico, é possível observar que houve também uma melhora significativa em ambas as propriedades quando comparados à madeira testemunha e a densificada sem ácido, obtendo uma redução média de 61,65% e 42,00% para a  $\Delta t$  e para a Taxa de desgaste, respectivamente.

Além disso, foi possível constatar que a aplicação de uma maior quantidade de ácido cítrico representou um melhor desempenho em ambas as propriedades, embora estatisticamente diferente apenas na Taxa de desgaste.

Por outro lado, não foi possível encontrar resultados na literatura que avaliassem o efeito do ácido cítrico na resistência à abrasão da madeira. No entanto, ao avaliar o efeito da modificação química em madeiras sobre esta propriedade, foram encontrados estudos realizados por BRISCHKE *et al.* (2019), que verificaram um aumento da resistência a abrasão após promover reações de acetilação em madeira de *Fagus sylvatica*, e por LIU *et al.* (2021), autores que também verificaram um aumento da resistência após promover reações de furfurilação com álcool em madeira de *Pinus radiata*.

Dessa forma, os resultados obtidos estiveram dentro daquilo que já era esperado, tendo em vista que a madeira com ácido cítrico apresentou uma maior densidade na sua superfície, característica esta que foi observada nas imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura presentes na Figura 65, e nos perfis de densidade presentes na Figura 68.

No entanto, ao considerar o fator estético (Figura 70) é possível constatar que o desgaste é visível em todos os tratamentos avaliados. Nesse contexto, nota-se que embora o tratamento com ácido cítrico tenha promovido uma redução no desgaste através de uma menor redução em espessura e perda de massa, os tratamentos apresentaram um nível de desgaste bastante apreciável a olho nu, demonstrando assim que a substância teve pouca penetração na madeira através da técnica empregada.

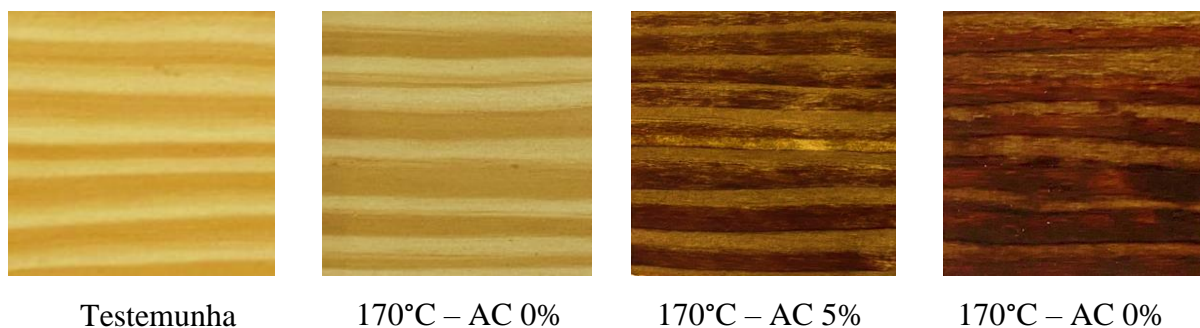


**Figura 70.** Aspecto visual das amostras após o ensaio de abrasão

### 3.5 PROPRIEDADES SUPERFICIAIS

#### 3.5.1 Colorimetria da madeira

A Figura 71 apresenta a superfície da madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados. Dessa forma, observa-se que todos os tratamentos apresentaram uma mudança bastante significativa no aspecto visual da madeira de *Pinus sylvestris*, que passou de uma cor amarelo-claro para marrom-amarelado (tratamento densificado), e para marrom-escuro (tratamentos com ácido cítrico).



**Figura 71.** Superfície da madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados.

Este mesmo comportamento foi observado por BARCÍK *et al.* (2015), autores que avaliaram o efeito de tratamentos térmicos na coloração da madeira de *Pinus sylvestris* e verificaram um maior escurecimento da superfície do material como consequência do aumento da temperatura aplicada no tratamento.

Nesse contexto, DUBEY *et al.* (2012) afirmam que o escurecimento da superfície da madeira ocorre, principalmente, em função da degradação da hemicelulose, e de alterações no conteúdo dos extrativos.

Por outro lado, é possível constatar que apesar de todos os tratamentos terem exposto a madeira à temperatura de 170°C, os tratamentos combinados com ácido cítrico (5% e 10%) promoveram um escurecimento mais intenso do material. Tais resultados sugerem que o ácido cítrico pode ter atuado como catalisador, diminuindo a energia necessária para promover a degradação térmica na madeira.

O comportamento do ácido cítrico como catalisador já foi relatado em estudo realizado por AMIROU *et al.* (2017), onde os autores constataram que a substância promoveu mudanças na estrutura química da celulose, hemicelulose e lignina, fatores que podem ter afetado a resistência à degradação térmica do material.

Além disso, estudo realizado por KATOVIC *et al.* (2004) envolvendo aplicação de tratamento térmico em madeira modificada com ácido cítrico afirma que o escurecimento da superfície pode estar relacionado também à queima dos açúcares presentes no ácido cítrico.

A Figura 72 apresenta os parâmetros colorimétricos para a madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados. No APÊNDICE II estão disponíveis os resultados das análises descritivas (Tabelas 39, 42, 45, 48 e 51) destas propriedades de acordo com o tratamento aplicado, das análises de variância (Tabelas 40, 43, 46, 49 e 52) e Teste de Tukey (Tabela 41, 44, 47, 50 e 53).

A luminosidade ( $L^*$ ) da madeira de *Pinus sylvestris* sem tratamento apresentou um resultado bastante próximo àquele obtido por ACOSTA *et al.* (2020), que registrou um  $L^*$  de 77,81 para madeira de mesma espécie.

Em relação ao efeito dos tratamentos avaliados, a propriedade  $L^*$  apresentou uma redução significativa para todos os tratamentos quando comparados à madeira testemunha. A madeira densificada apresentou uma redução de 19,49%, resultado este que justifica o ligeiro escurecimento apresentado pela superfície das amostras.

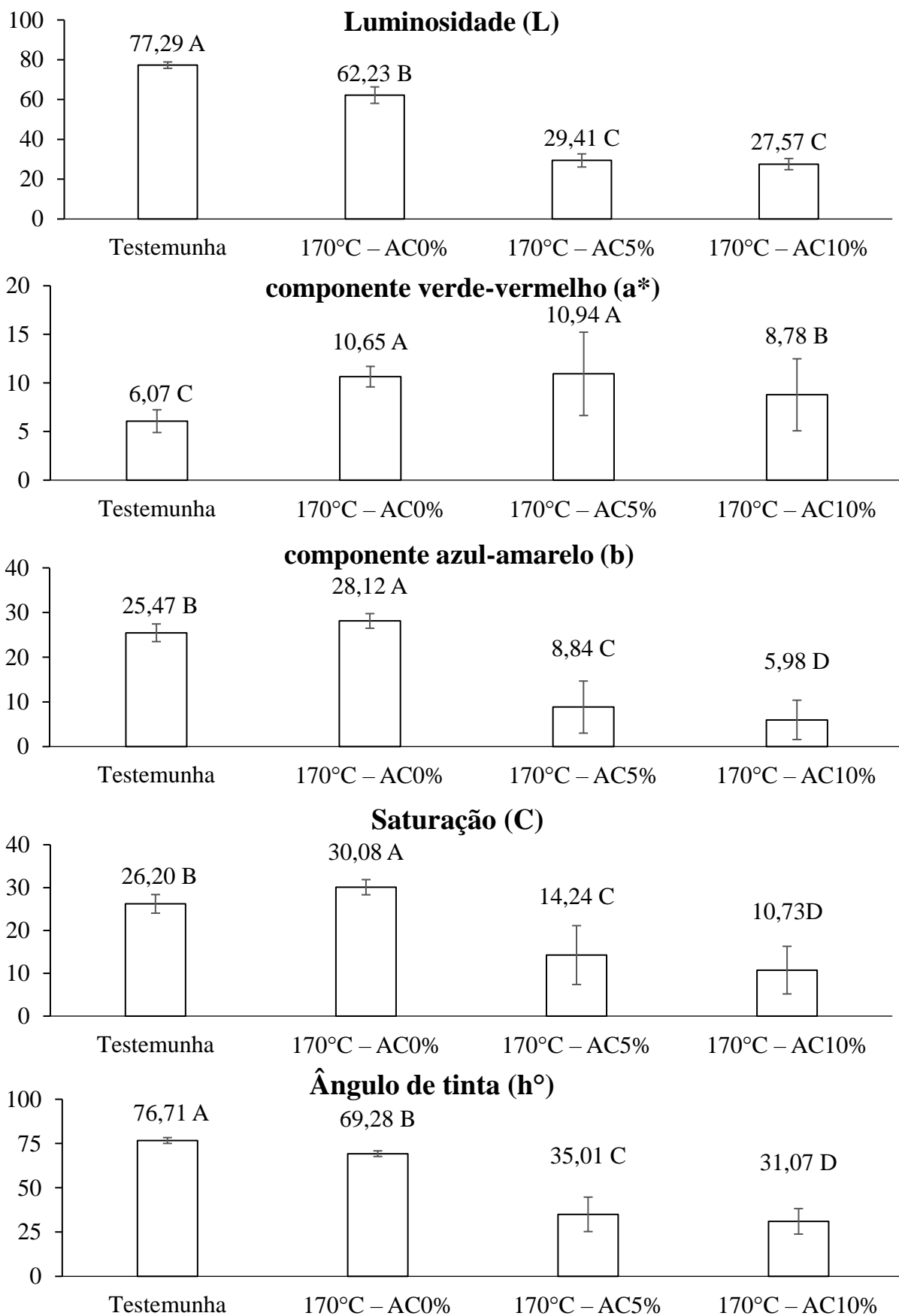
Segundo CADEMARTORI *et al.* (2014), a redução da luminosidade está associada à presença de aldeídos e fenóis que surgem quando a madeira é exposta a altas temperaturas.

Já em relação aos tratamentos com ácido cítrico, a propriedade de L\* apresentou uma redução mais intensa em relação à madeira testemunha, da ordem de 61,95% e 64,33% para os tratamentos com teores de 5% e 10% de ácido, respectivamente.

Este maior escurecimento da superfície da madeira após aplicação de tratamento termomecânico e ácido cítrico já foi verificado também em estudos realizados por WIDYORINI *et al.* (2016b) e SANTOSO *et al.* (2017). De acordo com ambos os estudos, este comportamento é consequência da degradação térmica dos açúcares presentes no ácido.

A madeira de *Pinus sylvestris* apresentou uma coordenada cromática verde-vermelho (a\*) bastante próxima àquele encontrado em estudo realizado por ACOSTA *et al.* (2020), que registraram um a\* de 5,54 para a madeira de mesma espécie.

Em relação ao efeito dos tratamentos, a coordenada a\* apresentou um aumento significativo para todos os tratamentos avaliados. Quando avaliando o efeito do tratamento termomecânico de maneira isolada, a coordenada a\* apresentou um aumento da ordem de 4,6 pontos.



**Figura 72.** Valores médios dos parâmetros colorimétricos da madeira de *Pinus sylvestris* para os tratamentos avaliados.

Resultados semelhantes em estudo realizados por BARCÍK *et al.* (2015), que aplicaram tratamentos térmicos em madeiras de *Pinus sylvestris*, e verificaram aumentos da ordem de 3 a 4,5 pontos, de acordo com a temperatura aplicada. Nesse contexto, GIERLINGER *et al.* (2004) afirma que o aumento da coordenada  $a^*$  está associado a uma maior presença de fenóis na madeira.

Quanto ao efeito do ácido cítrico, a coordenada  $a^*$  também apresentou um aumento da ordem de 4,9 e 2,7 para os tratamentos com teores de ácido cítrico de 5% e 10%, respectivamente. Tais resultados corroboram com estudo realizado por ACOSTA *et al.* (2020), autores que modificaram a madeira de *Pinus elliotti* utilizando solução contendo 5% de ácido cítrico e verificaram um aumento da coordenada  $a^*$  variando entre 3 e 4 pontos.

De acordo com DE OLIVEIRA MORI *et al.* (2005), o aumento da coordenada  $a^*$  é representado na superfície da madeira pelo aumento do tom avermelhado. Nesse contexto, a redução da coordenada  $a^*$  em função do teor de ácido cítrico aplicado sugere que a maior quantidade de ácido (10%) promoveu um maior escurecimento da superfície, reduzindo assim a tonalidade mais avermelhada verificada no tratamento com teor de 5% de ácido.

Por outro lado, a madeira de *Pinus sylvestris* apresentou uma coordenada cromática azul-amarelo ( $b^*$ ) bastante próxima àquele encontrado em estudo realizado por BARCÍK *et al.* (2015), que registraram um  $b^*$  de 22,81 para a madeira de mesma espécie.

Em relação aos tratamentos avaliados, foi possível verificar que a coordenada cromática  $b^*$ , ao igual que a coordenada  $a^*$ , também apresentou diferença estatística significativa para todos os tratamentos. Quanto ao efeito da densificação de maneira isolada, a coordenada  $b^*$  apresentou um ligeiro aumento (10,40%) quando comparada à madeira testemunha.

Resultados semelhantes foram observados em estudos realizados por AKSOY *et al.* (2011) e KAMPERIDOU *et al.* (2013), que aplicaram tratamento térmico em madeira de *Pinus sylvestris* com temperaturas variando entre 150°C e 200°C.

Quanto ao efeito do ácido cítrico, a coordenada  $b^*$  apresentou uma redução bastante intensa para ambos os tratamentos, onde a aplicação da substância provocou uma redução de 65,29% e 76,52% para os tratamentos com teores de ácido cítrico de 5% e 10%, respectivamente.

De acordo com PINCELLI *et al.* (2012), uma variação tão intensa na coordenada  $b^*$  está associado à perda do aspecto amarelado da madeira de *Pinus sylvestris*, fato que fica evidente no aspecto visual das amostras tratadas com ácido cítrico, cuja superfície apresenta coloração marrom escura.

Já a Saturação ( $C^*$ ) da madeira de *Pinus sylvestris* apresentou um resultado bastante próximo àquele encontrado em estudo realizado por ACOSTA *et al.* (2020), que registraram um  $C^*$  de 23,98 para a madeira de mesma espécie.

Em relação aos outros tratamentos também foi possível verificar diferença estatística significativa para todos os tratamentos, com tendência bastante próxima àquela observada na coordenada  $b^*$ .

Quanto ao efeito da densificação de maneira isolada, foi observado um ligeiro aumento (14,81%) quando comparada à madeira testemunha. Resultado bastante semelhante foi obtido por KAMPERIDOU *et al.* (2013) que, ao aplicar tratamento térmico em madeira de *Pinus sylvestris*, verificou uma redução média da saturação de 13,81%.

Quanto ao efeito do ácido cítrico, a aplicação da substância provocou uma redução na saturação de 45,65% e 59,05% para os tratamentos com teores de ácido cítrico de 5% e 10%, respectivamente.

Nesse contexto, estudo realizado por CADEMARTORI *et al.* (2013) afirma que uma redução tão intensa no parâmetro de saturação ( $C$ ) pode ser explicada por uma maior influência dos tons de cinza na coloração final da madeira.

Por último, a madeira de *Pinus sylvestris* apresentou um o ângulo de tinta ( $h^\circ$ ) bastante próximo àquele encontrado em estudo realizado por ACOSTA *et al.* (2020), que registraram um  $h^\circ$  de 76,75 para a madeira de mesma espécie.

Em relação ao efeito dos tratamentos foi possível verificar uma tendência de redução significativa em todos os tratamentos quando comparados à madeira testemunha, sendo que nos tratamentos com ácido cítrico tal redução foi ainda mais intensa, da ordem de 54,36% (AC5%) e 59,50% (AC10%).

De acordo com PINCELLI *et al.* (2012), a redução do ângulo de tinta está associada à uma maior homogeneização da cor da madeira, fenômeno este que ficou mais evidente após a aplicação de tratamento térmico e ácido cítrico, visto que na madeira do gênero *Pinus* sem tratamento a sua cor natural permite distinguir com bastante facilidade a diferença entre os lenhos inicial e tardio, enquanto nas madeiras tratadas com ácido cítrico essa distinção fica menos evidente.

A Tabela 5 apresenta a variação total de cor da madeira de *Pinus sylvestris* para todos os tratamentos avaliados.

**Tabela 5.** Variação total da cor ( $\Delta E$ ) da madeira de *Pinus sylvestris* para os tratamentos avaliados.

Tratamento	$\Delta E$	Classificação (*)	Nome da cor (**)
Testemunha	-	-	Amarelo-claro
170°C – AC0%	15,96	Muito apreciável	Amarelo-amarronzado
170°C – AC5%	50,91	Muito apreciável	Marrom escuro
170°C – AC10%	53,47	Muito apreciável	Marrom escuro

\*Classificação da variação de cor proposta por HIKITA *et al.* (2001). \*\*Cor da madeira de acordo com Tabela de cores proposta por CAMARGOS e GONÇALEZ (2001).

A variação total de cor ( $\Delta E$ ) é baseada em diferentes níveis apresentados pelas coordenadas cromáticas ( $a^*/b^*$ ) e luminosidade. Dessa forma, todos os tratamentos apresentaram uma variação de cor muito apreciável, resultado este que já era esperado em função da diferença significativa observada para os parâmetros colorimétricos através do teste de ANOVA.

Avaliando o efeito do tratamento termomecânico de maneira isolada, é possível observar que o tratamento promoveu uma variação muito apreciável, decorrente da redução da luminosidade, e do aumento da coordenada  $a^*$  como consequência da degradação térmica.

Resultado semelhante foi obtido em estudo realizado por KAMPERIDOU *et al.* (2013), que registraram um  $\Delta E$  médio de 18,94 após a aplicação de tratamento térmico de 200°C em madeira de *Pinus sylvestris*, e CONTE *et al.* (2014), que verificaram um aumento de  $\Delta E$  próximo a 15,00 ao aplicar tratamento térmico de 170°C em madeira de *Pinus elliottii*.

Quanto ao efeito do ácido cítrico, é possível observar que a aplicação da substância promoveu uma alteração na coloração muito mais intensa ( $\Delta E$  médio de 52,19) àquela proporcionada no tratamento termomecânico sem ácido cítrico ( $\Delta E$  médio de 15,96).

Tais resultados foram superiores àqueles obtidos por ACOSTA *et al.* (2020), que aplicaram tratamento químico utilizando solução contendo ácido cítrico em madeira de *Pinus sylvestris* e verificaram um  $\Delta E$  médio de 36,94. Já KAMPERIDOU *et al.* (2013) registraram um  $\Delta E$  médio de 34,78 após aplicação de tratamento térmico de 8 horas de duração.

Tal discrepância indica que o ácido cítrico promoveu uma redução bastante expressiva na luminosidade ( $L^*$ ) e na coordenada cromática azul-amarelo ( $b^*$ ), parâmetros que segundo



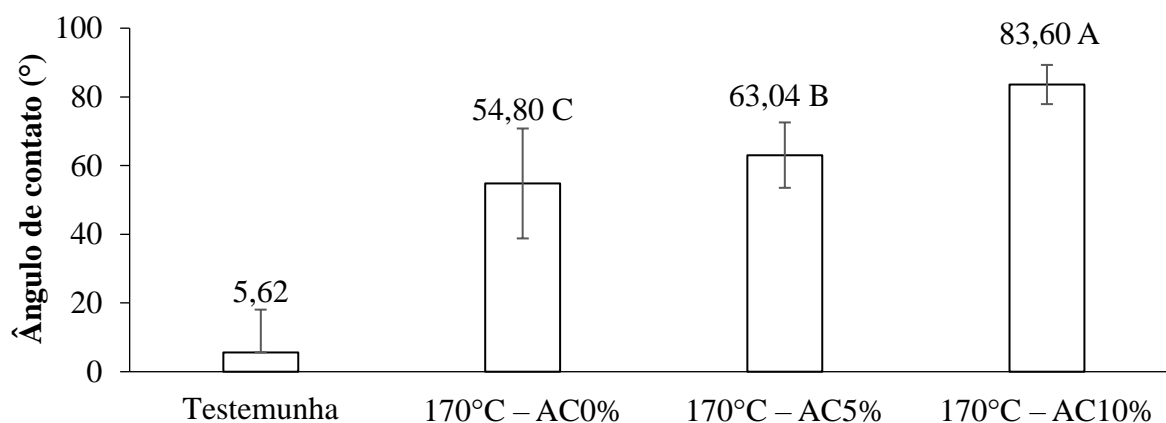
CAMARGOS e GONÇALEZ (2001) estão de acordo com a variação de cor observada, mudando de amarelo-amarronzado para marrom escuro.

Além disso, os resultados encontrados sugerem que a aplicação de ácido cítrico pode proporcionar uma economia bastante considerável de energia para promover o escurecimento da superfície da madeira de *Pinus sylvestris*, tendo em vista que o tratamento aplicado teve uma duração média de 33 minutos, tempo bastante inferior a diversos trabalhos encontrados na literatura envolvendo tratamentos térmicos com duração de 2 até 10 horas (KAMPERIDOU *et al.* 2013; CONTE *et al.* 2014; ACOSTA *et al.*, 2020).

### 3.5.2 Ensaio de Molhabilidade

A Figura 73 apresenta a propriedade de molhabilidade para a madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados. No APÊNDICE II estão disponíveis os resultados da análise descritiva (Tabela 54) destas propriedades de acordo com o tratamento aplicado, e o resultado da análise de variância (Tabela 55), e do Teste de Tukey (Tabela 56).

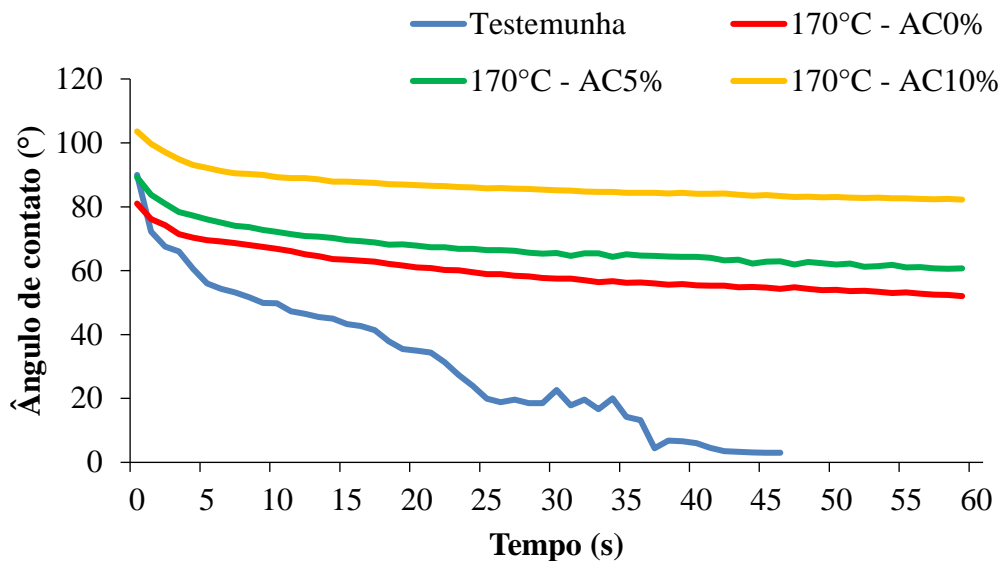
Já a Figura 74 apresenta a variação apresentada pelo ângulo de contato da madeira de *Pinus sylvestris* ao longo do tempo.



**Figura 73.** Ângulo de contato médio da madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados.

O lenho primaveril da madeira de *Pinus sylvestris* apresentou um ângulo de contato médio bastante próximo àquele obtido por FUCZEK *et al.* (2010), que registrou um ângulo médio próximo a 5°, com absorção completa da após 30 segundos da deposição da gota.

Em relação ao efeito dos tratamentos avaliados, a molhabilidade apresentou um aumento significativo para todos os tratamentos quando comparados à madeira testemunha. A madeira densificada apresentou um aumento próximo de dez vezes a condição testemunha.



**Figura 74.** Variação do ângulo de contato da madeira de *Pinus sylvestris* ao longo do tempo.

De acordo com MELO *et al.* (2013) diversos fatores intrínsecos tais como a morfologia, composição química e rugosidade podem influenciar a molhabilidade da madeira.

Os resultados sugerem que a escolha de temperatura e pressão adotada no presente estudo foram satisfatórias para promover alterações na madeira de *Pinus sylvestris* de modo que esta passasse de uma condição completamente permeável para uma consideravelmente menos permeável. Nesse contexto, uma possível explicação para a redução é referida por PONCSÁK *et al.* (2006), que afirmam que durante a aplicação de tratamentos térmicos há uma redução do número de grupos hidroxílicos, substituídos por grupos O-acetil de caráter mais hidrofóbico.

Quanto ao efeito do ácido cítrico, a aplicação da substância proporcionou aumentos de 15,04% (AC5%) e 52,56% (AC10%) em relação à madeira densificada sem ácido cítrico.

Tais resultados corroboram com KURKOWIAK *et al.* (2021), autores que realizaram uma análise química da madeira de *Pinus sylvestris* e verificaram uma redução na capacidade de sorção da madeira após a aplicação de ácido cítrico tendo como possíveis causas a formação de ligações covalentes e ligações cruzadas entre os polímeros constituintes da madeira.

Por último é possível constatar que a maior quantidade de ácido cítrico promoveu um efeito benéfico na propriedade de molhabilidade, promovendo um aumento da ordem de 20,54%. Nesse contexto, YUAN e LEE (2013) estabelecem 90° de ângulo de contato como um limite para dividir a permeabilidade da superfície como de alta molhabilidade (<90°) e baixa molhabilidade (>90°).

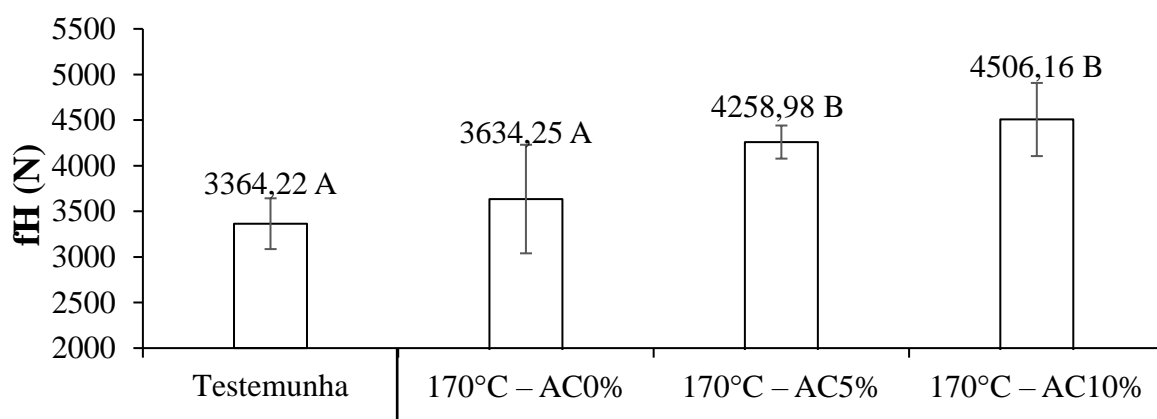
Logo, é possível constatar que o tratamento combinado de 170° de temperatura e teor de 10% de ácido cítrico esteve muito próximo de tornar a superfície da madeira de *Pinus sylvestris* como de baixa molhabilidade, o que pode ser considerado como um resultado bastante satisfatório, considerando se tratar de uma espécie completamente permeável.

Além disso, é possível observar que a variação do ângulo de contato apresentou dois comportamentos distintos. Na madeira testemunha houve absorção completa prévia aos 60 segundos, enquanto nas madeiras tratadas houve um decréscimo progressivo do ângulo do contato, havendo registro da gota d'água 60 segundos após a deposição.

Cabe destacar também que o tratamento com 10% de ácido cítrico apresentou após 60 segundos um ângulo de contato bastante próximo àqueles apresentados pelos tratamentos densificados sem ácido cítrico, e com 5% de ácido cítrico logo após a deposição da gota, o que evidencia que a aplicação de uma maior quantidade de ácido cítrico pode trazer maiores benefícios para a propriedade de molhabilidade.

### 3.5.3 Ensaio de Dureza

A Figura 75 apresenta a propriedade de Dureza Janka para a madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados. No APÊNDICE II estão disponíveis os resultados da análise descritiva (Tabela 57) destas propriedades de acordo com o tratamento aplicado, e os resultados de análise de variância (Tabela 58) e Teste de Tukey (Tabela 59).



**Figura 75.** Dureza Janka da madeira de *Pinus sylvestris* para os quatro tratamentos avaliados.

A madeira de *Pinus sylvestris* apresentou uma Dureza Janka bastante próximo àquele obtido por KORKUT *et al.* (2008), autores que avaliaram o efeito de tratamentos térmicos na madeira de *Pinus sylvestris* e registraram uma dureza média de 3207 N para as amostras sem tratamento.

Em relação ao efeito dos tratamentos avaliados, a dureza apresentou um aumento não significativo para o tratamento densificado sem ácido cítrico, e significativo para os tratamentos todos os tratamentos quando comparados à madeira testemunha.

A madeira de *Pinus sylvestris* apresentou um aumento médio de 8,05% após a aplicação de tratamento termomecânico. Este resultado corrobora com BUDAĞÇI *et al.* (2016) e PERTUZZATTI *et al.* (2018), autores que verificaram aumento na propriedade de Dureza Janka após aplicação de tratamento termomecânico em madeiras de *Abies bornmuelleriana* e *Pinus elliotti*, respectivamente.

De acordo com KUTNAR *et al.* (2009), este melhor desempenho está associado à redução de espaços vazios presentes na madeira após a aplicação de pressão, dificultando assim a endentação da esfera de metal utilizada no teste de Dureza Janka.

Quanto ao efeito do ácido cítrico, a aplicação da substância proporcionou aumentos de 15,04% (AC5%) e 52,56% (AC10%) em relação à madeira densificada sem ácido cítrico. Este resultado corrobora com GAITÁN-ALVAREZ *et al.* (2021), autores que verificaram um aumento da Dureza Janka após modificação química de madeiras tropicais utilizando solução contendo ácido cítrico.

Nesse contexto, SCHOLZ *et al.* (2010) afirmam que a melhora nas propriedades mecânicas da madeira após a aplicação de tratamentos químicos está associada ao aumento da densidade, e a redução do teor de umidade.

Logo, é possível constatar que o tratamento combinado de 170° de temperatura e ácido cítrico em teores de 5% e 10% apresentaram um ganho significativo na dureza do material em função do aumento da densidade na porção mais superficial da madeira, conforme observado nas imagens obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura presentes na Figura 65, e nos perfis de densidade presentes na Figura 68.

## 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A combinação de temperatura (170°C), pressão 2,6 MPa e ácido cítrico (5% e 10%) escolhidas para os tratamentos avaliados provocaram um efeito positivo sobre as propriedades físicas da madeira de alburno de *Pinus sylvestris*, apresentando uma redução significativa da absorção de água e do inchamento em espessura.

Em relação às análises complementares foi possível constatar que a aplicação de maior quantidade de ácido cítrico (10%) apresentou:

- Resultado positivo no espectro da madeira, com maiores picos nas curvas 1374 e 1735, associadas às reações de esterificação;
- Resultado positivo na superfície da madeira através imagens obtidas pelo MEV, com uma maior cobertura dos espaços vazios;
- Resultado positivo no pH da madeira, tornando-a ainda mais ácida;
- Resultado positivo no perfil de densidade, com a formação de um pico de densidade mais intenso na superfície do material;
- Resultado positivo na resistência à abrasão, através de uma menor perda de massa e de espessura após o ensaio;
- Resultado equivalente na propriedade de colorimetria, onde ambos teores levaram ao escurecimento da superfície;
- Resultado positivo na propriedade de molhabilidade, através de um maior ângulo de contato;
- Resultado equivalente na propriedade de dureza, onde ambos teores apresentaram comportamentos semelhantes.

Dessa forma, o tratamento T3 que combina 170°C de temperatura, 2,6MPa de pressão e 10% de ácido cítrico é tido como aquele que proporciona o melhor resultado para a modificação da madeira de *Pinus sylvestris*.

# CONCLUSÕES GERAIS E RECOMENDAÇÕES

## CONCLUSÕES GERAIS

- O tratamento termomecânico combinado com ácido cítrico apresentou uma melhoria significativa nas propriedades físicas, químicas, superficiais, e na resistência à abrasão da madeira de *Pinus sylvestris*.
- A aplicação de maior concentração de ácido cítrico (10%), embora tenha apresentado resultado equivalente à menor concentração (5%) em relação às propriedades de absorção de água e inchamento em espessura, pode ser justificada pelo resultado superior nas análises de FTIR, MEV, pH, densitometria, abrasão, e molhabilidade.
- O fator temperatura apresenta efeito positivo nas propriedades físicas da madeira com um limite em torno de 170°C, de maneira que um maior aumento de temperatura (190°C), embora promova uma maior compactação e densificação, leva à uma maior instabilidade do material.

## RECOMENDAÇÕES

- Tendo em vista que o ácido cítrico foi aplicado com uso de pincel, ficando assim presente na camada mais superficial da madeira, recomenda-se o estudo de técnicas que permitam a impregnação da substância até camadas mais profundas.
- Além disso, recomenda-se a aplicação da metodologia desenvolvida em madeiras tropicais, visto que ambas as espécies avaliadas no presente estudo são coníferas.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACOSTA, A. P.; SCHULZ, H. R.; BARBOSA, K. T.; ZANOL, G. S. *et al.* Dimensional stability and colour responses of *Pinus elliottii* wood subjected to furfurylation treatments. **Maderas. Ciencia y tecnología**, 22, n. 3, p. 303-310, 2020.

AHMED, S. A.; MORÉN, T.; HAGMAN, O.; CLOUTIER, A. *et al.* Anatomical properties and process parameters affecting blister/blow formation in densified European aspen and downy birch sapwood boards by thermo-hygro-mechanical compression. 48, n. 24, p. 8571-8579, 2013.

AKSOY, A.; DEVECI, M.; BAYSAL, E.; TOKER, H. Colour and gloss changes of Scots pine after heat modification. **Wood Research**, 56, n. 3, p. 329-336, 2011.

ALLEGRETTI, O.; BRUNETTI, M.; CUCCUI, I.; FERRARI, S. *et al.* Thermo-vacuum modification of spruce (*Picea abies* Karst.) and fir (*Abies alba* Mill.) wood. **BioResources**, 7, n. 3, p. 3656-3669, 2012.

ALTGEN, D.; ALTGEN, M.; KYRÖ, S.; RAUTKARI, L. *et al.* Time-dependent wettability changes on plasma-treated surfaces of unmodified and thermally modified European beech wood. **European Journal of Wood and Wood Products**, 78, n. 2, p. 417-420, 2020.

AMIROU, S.; PIZZI, A.; DELMOTTE, L. Citric acid as waterproofing additive in butt joints linear wood welding. **European Journal of Wood and Wood Products**, 75, n. 4, p. 651-654, 2017.

ANSHARI, B.; GUAN, Z.; KITAMORI, A.; JUNG, K. *et al.* Mechanical and moisture-dependent swelling properties of compressed Japanese cedar. **Construction Building Materials**, 25, n. 4, p. 1718-1725, 2011.

ARRUDA, L. M.; DEL MENEZZI, C. H. Properties of a laminated wood composite produced with thermomechanically treated veneers. **Advances in Materials Science Engineering**, 2016, 2016.

ARRUDA, L. M.; GONÇALEZ, J. C.; DEL MENEZZI, C. H. S.; DE MELO, R. R. Estudo preliminar das propriedades de compensados produzidos com lâminas de paricá (*Schizolobium amazonicum* Huber ex Ducke) modificadas termomecânicamente. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, 3, n. 2, 2012.

AS, N.; GOKER, Y.; DUNDAR, T. J. W. R. Effect of Knots on the physical and mechanical properties of scots pine. 51, n. 3, p. 51-58, 2006.

ASTM-D143. **Standard Test Methods for Small Clear Specimens of Timber**. West Conshohocken: ASTM International, 2014.

ASTM-D4060. Standard test method for Abrasion Resistance of Organic Coatings by the Taber Abraser. West Conshohocken: ASTM International 1995.

AUTRAN, C. d. S.; GONÇALEZ, J. C. Caracterização colorimétrica das madeiras de muirapiranga (*Brosimum rubescens* Taub.) e de seringueira (*Hevea brasiliensis*, clone Tjir 16 Müll Arg.) visando à utilização em interiores. **Ciência florestal**, 16, n. 4, p. 445-451, 2006.

AYDIN, I.; COLAKOGLU, G. J. A. S. S. Effects of surface inactivation, high temperature drying and preservative treatment on surface roughness and colour of alder and beech wood. 252, n. 2, p. 430-440, 2005.

AYRILMIS, N.; DUNDAR, T.; CANDAN, Z.; AKBULUT, T. Wettability of fire retardant treated laminated veneer lumber (LVL) manufactured from veneers dried at different temperatures. **BioResources**, 4, n. 4, p. 1536-1544, 2009.

AYTIN, A.; KORKUT, S.; AS, N.; ÜNSAL, Ö. *et al.* Effect of heat treatment of wild cherry wood on abrasion resistance and withdrawal capacity of screws. **Drvna industrija: Znanstveni časopis za pitanja drvne tehnologije**, 66, n. 4, p. 297-303, 2015.

BAO, M.; HUANG, X.; JIANG, M.; YU, W. *et al.* Effect of thermo-hydro-mechanical densification on microstructure and properties of poplar wood (*Populus tomentosa*). **Journal of Wood Science**, 63, n. 6, p. 591-605, 2017.

BARCÍK, Š.; GAŠPARÍK, M.; RAZUMOV, E. Y. Effect of temperature on the color changes of wood during thermal modification. **Cellul. Chem. Technol**, 49, n. 9-10, p. 789-798, 2015.

BARILLARI, C. T. **Durabilidade da madeira do gênero Pinus tratada com preservantes: avaliação em campo de apodrecimento**. 2002. Tese de Doutorado -, Universidade de São Paulo.

BARMAN, D. N.; HAQUE, M.; HOSSAIN, M.; PAUL, S. K. *et al.* Deconstruction of pine wood (*Pinus sylvestris*) recalcitrant structure using alkali treatment for enhancing enzymatic saccharification evaluated by Congo red. **Waste Biomass Valorization**, 11, n. 5, p. 1755-1764, 2020.

BEDNARCZUK, E.; HILLIG, É.; DIAS, A. N.; MACHADO, J. F. *et al.* Properties of multi-laminated plywood produced with *Hovenia dulcis* Thunb. and *Pinus elliottii* wood under different pressing pressures. **Acta Scientiarum. Technology**, 39, n. 2, p. 185-192, 2017.

BEKHTA, P.; NIEMZ, P.; SEDLIACIK, J. Effect of pre-pressing of veneer on the glueability and properties of veneer-based products. **European Journal of Wood Products**, 70, n. 1-3, p. 99-106, 2012.

BEKHTA, P.; PROSZYK, S.; KRYSOFIAK, T.; SEDLIACIK, J. *et al.* Effects of short-term thermomechanical densification on the structure and properties of wood veneers. **Wood material science engineering**, 12, n. 1, p. 40-54, 2017.

BELINI, U.; TOMAZELLO FILHO, M.; DE CASTRO, V.; DE MUNIZ, G. *et al.* X-ray microtomography to anatomical characterization of softwood and hardwood. **Floresta e Ambiente**, 18, n. 1, p. 30-36, 2011.



BELT, T.; RAUTKARI, L.; LAINE, K.; HILL, C. A. Cupping behaviour of surface densified Scots pine wood: The effect of process parameters and correlation with density profile characteristics. **Journal of Materials Science**, 48, n. 18, p. 6426-6430, 2013.

BERG, J. C. **Wetting and Related Phenomena**. New York: Marcel Dekker, 1993. 75 p. (Wettability. 1482277506.

BERTOLINI, M. d. S. **Emprego de resíduos de Pinus sp tratado com preservante CCB na produção de chapas de partículas homogêneas utilizando resina poliuretana à base de mamona**. 2011. Tese de Doutorado -, Universidade de São Paulo.

BERUBE, M.-A.; SCHORR, D.; BALL, R. J.; LANDRY, V. *et al.* Determination of in situ esterification parameters of citric acid-glycerol based polymers for wood impregnation. **Journal of Polymers and the Environment**, 26, n. 3, p. 970-979, 2018.

BLOMBERG, J.; PERSSON, B.; BLOMBERG, A. Effects of semi-isostatic densification of wood on the variation in strength properties with density. **Wood Science and Technology**, 39, n. 5, p. 339-350, 2005.

BOONSTRA, M.; VAN ACKER, J.; KEGEL, E.; STEVENS, M. Optimisation of a two-stage heat treatment process: durability aspects. **Wood Science and Technology**, 41, n. 1, p. 31-57, 2007.

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

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

BORTOLETTO, J. Estudo de algumas propriedades físicas e mecânicas da madeira de Pinus merkusii. **Revista Scientia Forestalis**, 36, n. 79, p. 237-243, 2008.

BRISCHKE, C.; ZIEGELER, N.; BOLLMUS, S. Abrasion resistance of thermally and chemically modified timber. **Drvna industrija: Znanstveni časopis za pitanja drvne tehnologije** 70, n. 1, p. 71-76, 2019.

BRITO, J. O. Princípios de produção e utilização de carvão vegetal de madeira. **Documentos florestais**, 9, p. 1-19, 1990.

BRUM, S. S.; BIANCHI, M. L.; SILVA, V. L. d.; GONÇALVES, M. *et al.* Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, 31, n. 5, p. 1048-1052, 2008.

BUDAKÇI, M.; PELIT, H.; SÖNMEZ, A.; KORKMAZ, M. J. B. The effects of densification and heat post-treatment on hardness and morphological properties of wood materials. 11, n. 3, p. 7822-7838, 2016.

BURGER, L.; RICHTER, H. **Anatomía da madeira** São Paulo: Nobel, 1991.

BURKARTER, E. **Desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas de politetrafluoretileno**. 2010. Tese de Doutorado -, Universidade Federal do Paraná.

CADEMARTORI, P. H. G.; MATTOS, B. D.; MISSIO, A. L.; GATTO, D. A. Colour responses of two fast-growing hardwoods to two-step steam-heat treatments. **Materials Research**, 17, n. 2, p. 487-493, 2014.

CADEMARTORI, P. H. G.; SCHNEID, E.; GATTO, D. A.; STANGERLIN, D. M. *et al.* Thermal modification of Eucalyptus grandis wood: variation of colorimetric parameters. **Maderas: Ciência y Tecnología**, 15, n. 1, p. 57-64, 2013.

CAMARGOS, J. A. A. **Colorimetria quantitativa aplicada na elaboração de uma tabela de cores para madeiras tropicais**. 1999. Dissertação de Mestrado -, Universidade de Brasília.

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, 2001.

CAMPBELL, R.; MCCARROLL, D.; LOADER, N. J.; GRUDD, H. *et al.* Blue intensity in Pinus sylvestris tree-rings: developing a new palaeoclimate proxy. **The Holocene**, 17, n. 6, p. 821-828, 2007.

CANDAN, Z.; KORKUT, S.; UNSAL, O. Effect of thermal modification by hot pressing on performance properties of paulownia wood boards. **Industrial Crops Products**, 45, p. 461-464, 2013.

CAVALHEIRO, R. S. **Aplicação de diferentes técnicas de microscopia para análises da região adesiva em madeira lamelada colada (MLC)**. 2018. -, Universidade de São Paulo.

CHANG, S.; QUIGNARD, F.; DI RENZO, F.; CLAIR, B. J. B. Solvent polarity and internal stresses control the swelling behaviour of green wood during dehydration in organic solution. 7, n. 2, p. 2418-2430, 2012.

CHAVESTA, M.; MONTENEGRO, R.; ROMERO, J.; TOMAZELLO-FILHO, M. *et al.* Colorimetría y densitometría en madera de Guazuma crinita. **Maderas. Ciencia y tecnología**, 24, n. 32, p. 1-20, 2022.

CHOON, K. K.; ROFFAEL, E. The acidity of five hardwood species. 1990.

CIRIMINNA, R.; MENEGUZZO, F.; DELISI, R.; PAGLIARO, M. Citric acid: emerging applications of key biotechnology industrial product. **Chemistry Central Journal**, 11, n. 1, p. 1-9, 2017.

CONTE, B.; MISSIO, A. L.; PERTUZZATTI, A.; CADEMARTORI, P. H. G. *et al.* Physical and colorimetric properties of Pinus elliottii var. elliottii thermally treated wood. **Scientia Forestalis**, 42, n. 104, p. 555-563, 2014.

COSTA, M. d. A.; MENEZZI, C. H. S. D. EFFECT OF THERMO-MECHANICAL TREATMENT ON PROPERTIES OF PARICA PLYWOODS (Schizolobium amazonicum Huber ex Ducke). **Revista Árvore**, 41, 2017.

DA SILVA, M. L.; FERNANDES, N. S. Análise da Serragem de Madeira utilizada como adsorvente dos metais Cr<sup>3+</sup> e Pb<sup>2+</sup> de resíduos laboratoriais. **Revista PubliCa**, 6, n. 1, 2010.

DE CARVALHO, A. **Madeiras portuguesas: estrutura anatômica, propriedades, utilizações**. Instituto Florestal, 1997. 9728097263.

DE GENNES, P.-G.; BROCHARD-WYART, F.; QUÉRÉ, D. **Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves**. Springer Science & Business Media, 2013. 0387216561.

DE MORAES, E. C. **FUNDAMENTOS DE SENSORIAMENTO REMOTO**. INPE, 2002.

DE OLIVEIRA MORI, C. L. S.; LIMA, J. T.; MORI, F. A.; TRUGILHO, P. F. *et al.* Caracterização da cor da madeira de clones de híbridos de Eucalyptus sp. **Cerne**, 11, n. 2, p. 137-146, 2005.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EdiPUCRS, 2007. 8574307025.

DEGROOT, W. F.; PAN, W.-P.; RAHMAN, M. D.; RICHARDS, G. N. First chemical events in pyrolysis of wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 13, n. 3, p. 221-231, 1988.

DEL MENEZZI, C.; AMIROU, S.; PIZZI, A.; XI, X. *et al.* Reactions with wood carbohydrates and lignin of citric acid as a bond promoter of wood veneer panels. **Polymers**, 10, n. 8, p. 833-846, 2018.

DEL MENEZZI, C. H. S. **Estabilização dimensional por meio do tratamento térmico e seus efeitos sobre as propriedades de painéis de partículas orientadas (OSB)**. 2004. Thesis (Tese de Doutorado) -, Universidade Federal do Paraná - UFPR, Universidade Federal do Paraná.

DELTACOLOR. Espectrofotômetro ou Colorímetro. Blog Colorimetria. <https://deltacolorbrasil.wordpress.com/2013/02/18/espectrofotometro-ou-colorimetro/> 2013.

DESPOT, R.; HASAN, M.; JUG, M.; BOGOSLAV, Š. Biological durability of wood modified by citric acid. **Drvna industrija**, 59, n. 2, p. 55-59, 2008.

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

ELIAS, R.; IRLE, M. The acidity of stored Sitka spruce chips. **Holz als Roh-und Werkstoff**, 54, n. 1, p. 65-68, 1996.

EN-1543. **Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Test methods - Determination of tensile strength development for polymers**. Pilsen: European Standards, 1998.

ESSOUA, G. G. E.; BLANCHET, P.; LANDRY, V.; BEAUREGARD, R. Pine wood treated with a citric acid and glycerol mixture: biomaterial performance improved by a bio-byproduct. **Bioresources**, 2016.

ESTEVEES, B.; RODRIGUES, J.; PEREIRA, H., 2006, Porto. **Use of NIR spectroscopy to predict properties of heat treated wood.**

ESTEVEES, B.; VELEZ MARQUES, A.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Chemical changes of heat treated pine and eucalypt wood monitored by FTIR. **Maderas. Ciencia y tecnologia**, 15, n. 2, p. 245-258, 2013.

FENG, X.; XIAO, Z.; SUI, S.; WANG, Q. *et al.* Esterification of wood with citric acid: The catalytic effects of sodium hypophosphite (SHP). **Holzforschung**, 68, n. 4, p. 427-433, 2014.

FIGUEROA, M. J. M.; DE MORAES, P. D. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente construído**, 9, n. 4, p. 157-174, 2009.

FOOD-INGREDIENTS. **Aplicações do Ácido Cítrico na Indústria de Alimentos.** <http://www.revista-fi.com/materias/402.pdf>, 2014. Acesso em: 25 de outubro de 2019.

FORMICA. **Abrasion Test.** [http://www.formica.com.br/ingles/pro\\_teste3.htm](http://www.formica.com.br/ingles/pro_teste3.htm), 2019. Acesso em: 01 de novembro de 2019.

FOWKES, F. M. Attractive forces at interfaces. **Industrial & Engineering Chemistry**, 56, n. 12, p. 40-52, 1964.

FREITAS, A. C. S. d. **Tratamento termomecânico unilateral em madeira tropical para produção de piso: efeitos sobre as propriedades físicas, mecânicas e superficiais.** 2015. Dissertação de Mestrado -, Universidade de Brasília.

FUCZEK, D.; ZABIELSKA-MATEJUK, J.; PERNAK, J.; PRZYBYLSKA, W. Wettability of wood surfaces treated with ionic liquids. **Drewno: prace naukowe, doniesienia, komunikaty**, 53, p. 45-53, 2010.

GAITÁN-ALVAREZ, J.; BERROCAL, A.; LYKIDIS, C.; MOYA, R. *et al.* Furfurylation of tropical wood species with and without silver nanoparticles: Part II: Evaluation of wood properties. **Wood Material Science Engineering**, p. 1-8, 2021.

GARDNER, D. J.; GENERALLA, N. C.; GUNNELLS, D. W.; WOLCOTT, M. P. Dynamic wettability of wood. **Langmuir**, 7, n. 11, p. 2498-2502, 1991.

GARSKAITE, E.; KARLSSON, O.; STANKEVICIUTE, Z.; KAREIVA, A. *et al.* Surface hardness and flammability of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> and nano-TiO<sub>2</sub> reinforced wood composites. **RSC advances**, 9, n. 48, p. 27973-27986, 2019.

GAUSS, C.; KADIVAR, M.; HARRIES, K. A.; SAVASTANO JR, H. Chemical modification of *Dendrocalamus asper* bamboo with citric acid and boron compounds: Effects on the physical-chemical, mechanical and thermal properties. **Journal of Cleaner Production**, 279, p. 123871, 2021.

GAY, J. K.; ALMEIDA SILVA, C. B., 2003, Recife. **A influência da escala fotométrica sobre a calibração de padrões e de instrumentos de medição de cor.** Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM). 5.

GIERLINGER, N.; JACQUES, D.; GRABNER, M.; WIMMER, R. *et al.* Colour of larch heartwood and relationships to extractives and brown-rot decay resistance. **Trees**, 18, n. 1, p. 102-108, 2004.

GONÇALEZ, J. C. **Caracterisation technologique de quatre especes peu connues de la foret amazonienne: anatomie, chimie, couleur, propriétés physiques et mécaniques.** 1993. Tese de Doutorado -, Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts.

GONG, M.; LAMASON, C.; LI, L. Interactive effect of surface densification and post-heat-treatment on aspen wood. **Journal of Materials Processing Technology**, 210, n. 2, p. 293-296, 2010.

GORING, D. A. Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose. **Pulp and Paper Magazine of Canada**, 64, n. 12, p. 517-527, 1963.

GREWAL, H.; KALRA, K. Fungal production of citric acid. **Biotechnology advances**, 13, n. 2, p. 209-234, 1995.

GÜLER, G.; YAŞAR, S. Properties of fiberboards produced from kermes oak (*Quercus coccifera* L.) and brutian pine (*Pinus brutia* Ten.) woods. **Turkish Journal of Agriculture Forestry**, 44, n. 2, p. 189-197, 2020.

HALLER, P.; WEHSENER, J. Festigkeitsuntersuchungen an Fichtenpressholz (FPH). **Holz als Roh-und Werkstoff**, 62, n. 6, p. 452-454, 2004.

HANSSON, L.; ANTTI, A. The effect of drying method and temperature level on the hardness of wood. **Journal of Materials Processing Technology**, 171, n. 3, p. 467-470, 2006.

HASAN, M.; DESPOT, R.; KATOVIC, D.; VUKUSIC, S. B. *et al.*, 2007, **Citric acid—promising agent for increased biological effectiveness of wood.** 275-278.

HERMANN, A.; BURR, D.; LANDRY, V. Comparative study of the impact of additives against oxygen inhibition on pendulum hardness and abrasion resistance for UV-curable wood finishes. **Progress in Organic Coatings**, 156, p. 106266, 2021.

HIDAYAT, W.; QI, Y.; JANG, J.-H.; FEBRIANTO, F. *et al.* Effect of Mechanical Restraint on the Properties of Heat-treated *Pinus koraiensis* and *Paulownia tomentosa* Woods. **BioResources**, 12, n. 4, p. 7539-7551, 2017.

HIKITA, Y.; TOYODA, T.; AZUMA, M. Weathering testing of timber: discoloration. **Imamura, Y. High performance utilization of wood for outdoor uses.** Press-net Kyoto, Japan, 2001.

HILL, C. A. **Wood modification: chemical, thermal and other processes.** Chichester: John Wiley & Sons, 2007. 047002173X.

HIRATA, S.; OHTA, M.; HONMA, Y. Hardness distribution on wood surface. **Journal of wood science**, 47, n. 1, p. 1-7, 2001.

HOMAN, W.; TJEERDSMA, B.; BECKERS, E.; JORISSEN, A., 2000, **Structural and other properties of modified wood**. World Conference Timber Engineering British Columbia. 3511-3518.

HORN, B. A.; QIU, J.; OWEN, N. L.; FEIST, W. C. FT-IR studies of weathering effects in western redcedar and southern pine. **Applied spectroscopy**, 48, n. 6, p. 662-668, 1994.

HRČKOVÁ, M.; KOLEDA, P.; KOLEDA, P.; BARCÍK, Š. *et al.* Color change of selected wood species affected by thermal treatment and sanding. **BioResources**, 13, n. 4, p. 8956-8975, 2018.

HSU, W.; SCHWALD, W.; SCHWALD, J.; SHIELDS, J. Chemical and physical changes required for producing dimensionally stable wood-based composites. **Wood Science and Technology**, 22, n. 3, p. 281-289, 1988.

IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura - PEVS**. Brasília: IBGE, 2016.

INOUE, M.; NORIMOTO, M.; TANAHASHI, M.; ROWELL, R. M. Steam or heat fixation of compressed wood. **Wood and Fiber Science**, 25, n. 3, p. 224-235, 2007.

INPE. **Introdução Ao Sensoriamento Remoto**. <http://www3.inpe.br/unidades/cep/atividadescep/educasere/apostila.htm>, 2019. Acesso em: 25 de outubro de 2019.

IPT. **Madeira: Uso Sustentável na Construção Civil**. São Paulo: IPT, 2009. 99 p.

IPT. **Informações sobre madeiras**. [http://www.ipt.br/informacoes\\_madeiras3.php?madeira=7](http://www.ipt.br/informacoes_madeiras3.php?madeira=7), 2017. Acesso em: 12 de Novembro de 2017.

JIROUŠ-RAJKOVIĆ, V. Surface pH and colour change of a wood exposed to weathering. **Wood Research**, 49, n. 2, p. 9-16, 2004.

JOHNSON, R.; DETTRE, R. **Wetting of low-energy surfaces**. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1993.

JUNIOR, C. C.; LAHR, F. A. R.; DIAS, A. A. **Dimensionamento de elementos estruturais de madeira**. Editora Manole, 2003. 8520415156.

KAMKE, F. A.; WINANDY, J. E. **Issues and concepts for making durable composites**. Portland: American Wood Protection Association, Birmingham, AL, 2008. 116-124 p. (Proceedings, one hundred fourth annual meeting of the American Wood Protection Association).

KAMPERIDOU, V.; BARBOUTIS, I.; VASILEIOU, V. Response of colour and hygroscopic properties of Scots pine wood to thermal treatment. **Journal of forestry research**, 24, n. 3, p. 571-575, 2013.

KATOVIC, D.; TRAJKOVIC, J.; VUKUŠIĆ, S. B.; ŠEFC, B. Alternativna sredstva i postupci kemijske modifikacije drva. **Drvena industrija**, 55, n. 4, p. 175-180, 2004.

KHAZAEI, J. Water absorption characteristics of three wood varieties. **Cercetări Agronomice în Moldova**, 41, n. 2, p. 134, 2008.

KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; ANDRADE, A. S.; ANZALDO, J. H. **Química da madeira**. 3 ed. Curitiba: FUPEF, 2005. 86 p.

KOLLMANN, F. F. P.; CÔTÊ, A. C. **Principles of Wood Science and Technology**. New York: Springer-Verlag, 1968. 592 p.

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

KOZAKIEWICZ, P.; DROŹDŹEK, M.; LASKOWSKA, A.; GRZEŚKIEWICZ, M. *et al.* Effects of thermal modification on selected physical properties of sapwood and heartwood of black poplar (*Populus nigra* L.). **BioResources** 14, n. 4, p. 8391-8404, 2019.

KOZAKIEWICZ, P.; JANKOWSKA, A.; MAMIŃSKI, M.; MARCISZEWSKA, K. *et al.* The wood of scots pine (*Pinus sylvestris* L.) from post-agricultural lands has suitable properties for the timber industry. **Forests**, 11, n. 10, p. 1033, 2020.

KRILOV, A.; LASANDER, W. Acidity of heartwood and sapwood in some Eucalypt species. **Holzforschung**, 60, p. 154, 1988.

KUBOJIMA, Y.; OHTANI, T.; YOSHIHARA, H. Effect of shear deflection on bending properties of compressed wood. **Wood and Fiber Science**, 36, n. 2, p. 210-215, 2007.

KUMAR, A.; FLYNN, P. C. Uptake of fluids by boreal wood chips: Implications for bioenergy. **Fuel Processing Technology**, 87, n. 7, p. 605-608, 2006.

KURKOWIAK, K.; EMMERICH, L.; MILITZ, H. Sorption behavior and swelling of citric acid and sorbitol (SorCA) treated wood. **Holzforschung**, 75, n. 12, p. 1136-1149, 2021.

KURKOWIAK, K.; MAYER, A. K.; EMMERICH, L.; MILITZ, H. Investigations of the Chemical Distribution in Sorbitol and Citric Acid (SorCA) Treated Wood—Development of a Quality Control Method on the Basis of Electromagnetic Radiation. **Forests**, 13, n. 2, p. 151, 2022.

KUROWSKA, A.; BORYSIUK, P.; MAMIŃSKI, M.; ZBIEĆ, M. Veneer densification as a tool for shortening of plywood pressing time. **Drvena industrija: Znanstveni časopis za pitanja drvne tehnologije** 61, n. 3, p. 193-196, 2010.

KUSUMAH, S. S.; UMEMURA, K.; YOSHIOKA, K.; MIYAFUJI, H. *et al.* Utilization of sweet sorghum bagasse and citric acid for manufacturing of particleboard I: Effects of pre-drying treatment and citric acid content on the board properties. **Industrial Crops and Products**, 84, p. 34-42, 2016.

KUTNAR, A.; KAMKE, F. A.; SERNEK, M. Density profile and morphology of viscoelastic thermal compressed wood. **Wood Science Technology**, 43, n. 1, p. 57-68, 2009.

KUTNAR, A.; ŠERNEK, M. Densification of wood. **Zbornik gozdarstva in lesarstva**, n. 82, p. 53-62, 2007.

LAINÉ, K.; SEGERHOLM, K.; WÄLINDER, M.; RAUTKARI, L. *et al.* Wood densification and thermal modification: hardness, set-recovery and micromorphology. **Wood science technology**, 50, n. 5, p. 883-894, 2016.

LEE, S. H.; MD TAHIR, P.; LUM, W. C.; TAN, L. P. *et al.* A review on citric acid as green modifying agent and binder for wood. **Polymers**, 12, n. 8, p. 1692, 2020.

LI, H.; JIANG, X.; RAMASWAMY, H. S.; ZHU, S. *et al.* High-pressure treatment effects on density profile, surface roughness, hardness, and abrasion resistance of paulownia wood boards. **Transactions of the ASABE**, 61, n. 3, p. 1181-1188, 2018.

LI, W.; WANG, H.; REN, D.; YU, Y. *et al.* Wood modification with furfuryl alcohol catalysed by a new composite acidic catalyst. **Wood Science Technology**, 49, n. 4, p. 845-856, 2015.

LIAO, R.; XU, J.; UMEMURA, K. Low density sugarcane bagasse particleboard bonded with citric acid and sucrose: effect of board density and additive content. **BioResources**, 11, n. 1, p. 2174-2185, 2016.

LIU, M.; LYU, S.; CAI, L.; PENG, L. *et al.* Performance improvement of radiata pine wood by combining impregnation of furfuryl alcohol resin and densification for making fretboard materials. **Industrial Crops Products**, 172, p. 114029, 2021.

LOBÃO, M. S.; COSTA, D. P.; ALMONACID, M. A. Qualidade do lenho de árvores de *Schizolobium parahyba* Var. *amazonicum*, Acre, Brasil. **Floresta e Ambiente**, 19, n. 3, p. 374-384, 2012.

LOPES, J. d. O.; GARCIA, R. A.; NASCIMENTO, A. M. d. Wettability of the surface of heat-treated juvenile teak wood assessed by drop shape analyzer. **Maderas. Ciencia y tecnología**, 20, n. 2, p. 249-256, 2018.

LOW, K.; LEE, C.; MAK, S. Sorption of copper and lead by citric acid modified wood. **Wood Science and Technology**, 38, n. 8, p. 629-640, 2004.

MAINIERI, C. **Fichas de Características de Madeiras Brasileiras**. São Paulo: IPT, 1978.

MANO, E.; MENDES, L. **Introdução a Polímeros—2º Edição**. São Paulo: Edgar, 1999.



- MARAGHI, M. M. R.; TABELI, A.; MADANIPOOR, M.; BRANCH, A. *et al.* Effect of board density, resin percentage and pressing temperature on particleboard properties made from mixing of poplar wood slab, citrus branches and twigs of beech. **Wood Research**, 63, n. 4, p. 669-682, 2018.
- MARSHALL, W. E.; WARTELLE, L.; BOLER, D.; JOHNS, M. *et al.* Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. **Bioresource technology**, 69, n. 3, p. 263-268, 1999.
- MATSUMURA, J.; BOOKER, R. E.; DONALDSON, L. A.; RIDOUTT, B. G. Impregnation of radiata pine wood by vacuum treatment: identification of flow paths using fluorescent dye and confocal microscopy. **Iawa Journal**, 19, n. 1, p. 25-33, 1998.
- MEDVED, S.; TUDOR, E. M.; BARBU, M. C.; JAMBREKOVIČ, V. *et al.* Effect of Pine (*Pinus Sylvestris*) Bark Dust on Particleboard Thickness Swelling and Internal Bond. **Drv. Ind**, 70, p. 141-147, 2019.
- MELO, R. R.; SANTINI, E. J.; HASELEIN, C. R.; STANGERLIN, D. M. Propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados produzidos com diferentes proporções de madeira e casca de arroz. **Ciência Florestal**, 19, n. 4, p. 449-460, 2009.
- MELO, R. R. d.; DEL MENEZZI, C. H. S.; SOUZA, M. R. d.; STANGERLIN, D. M. Avaliação das propriedades físicas, químicas, mecânicas e de superfície de lâminas de paricá (*Schizolobium amazonicum* Huber ex. Ducke). **Floresta e Ambiente**, 20, p. 238-249, 2013.
- MICHELL, A.; HIGGINS, H. **Infrared spectroscopy in Australian forest products research**. Melbourne: CSIRO Forestry, 2002.
- MILITZ, H.; BECKERS, E.; HOMAN, W., 1997, **Modification of solid wood: research and practical potential**.
- MITSUI, K.; TSUCHIKAWA, S. Low atmospheric temperature dependence on photodegradation of wood. **Journal of Photochemistry and photobiology B: Biology**, 81, n. 2, p. 84-88, 2005.
- MOHAMMADI, M.; YOUSEFI, A.; EHSANI, M. Characterizing films of polyethylene blends: An application of colorimetric parameters measurements. **Progress in Color, Colorants and Coatings**, 8, 01/01 2015.
- MORESCHI, J. C. **Propriedades da Madeira**. Setor de Ciências Agrárias da UFPR. Curitiba. 2012.
- MORSING, N.; HOFFMEYER, P. **Densification of Wood.: The influence of hygrothermal treatment on compression of beech perpendicular to grain**. 1998.
- MOURA, L. F.; BRITO, J. O. Effect of thermal rectification on colorimetric properties of *Eucalyptus grandis* and *Pinus caribaea* var. *hondurensis* woods. **Scientia Forestalis**, 39, n. 89, p. 69-76, 2011.

MUBAROK, M.; MILITZ, H.; DUMARÇAY, S.; GÉRARDIN, P. Beech wood modification based on in situ esterification with sorbitol and citric acid. **Wood Science and Technology**, 54, n. 3, p. 479-502, 2020.

NAKAMURA, A. P. D. **Propriedades de painel biocompósito produzido com fibras de coco-da-baía e ácido cítrico como adesivo**. 2018. - Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília.

NAVI, P.; GIRARDET, F. Effects of thermo-hydro-mechanical treatment on the structure and properties of wood. **Holzforschung**, 54, n. 3, p. 287-293, 2000.

NAVI, P.; SANDBERG, D. **Thermo-hydro-mechanical wood processing**. Laussane: CRC Press, 2012. 1439860424.

NBR-9487. Classificação de madeira serrada de folhosas: procedimento. Rio de Janeiro: ABNT: 53 p. 1986.

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no Infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de Pinus taeda L.** 2005. Tese de Doutorado -, Universidade Federal do Paraná.

NOGUEIRA, M. **Determinação de módulos de elasticidade à compressão da madeira de Pinus taeda L. com o uso de ultra-som**. 2003. Dissertação de Mestrado -, Universidade Estadual de São Paulo.

OLIVEIRA, F. C. d. C. **Modelos de Calibração Multivariada Associados à Espectroscopia Vibracional Para Análise de Misturas Diesel - Óleos Vegetais**. 2006. Dissertação de Mestrado -, Universidade de Brasília.

OLIVEIRA, J. T. d. S.; SILVA, J. d. C. Variação radial da retratibilidade e densidade básica da madeira de Eucalyptus saligna Sm. **Revista Árvore**, 27, n. 3, p. 381-385, 2003.

PASTORE, N. S.; HASAN, S. M.; ZEMPULSKI, D. A. Produção de ácido cítrico por *Aspergillus niger*: avaliação de diferentes fontes de nitrogênio e de concentração de sacarose. **Engevista**, 13, n. 3, 2011.

PASTORE, T. C. M. **Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopias RAMAN (FT-RAMAN), de refletância difusa no infravermelho (DRIFT) e no visível (CIE-L\*a\*b\*)**. 2004. Tese de Doutorado -, Universidade de Brasília.

PAULA, M. O. d.; LOIOLA, P. L.; MOREIRA, G. R.; SEGUNDINHO, P. G. d. A. Thermo-mechanical analysis of *Corymbia citriodora* wood subjected to thermal gradients. **Floresta e Ambiente**, 21, n. 3, p. 358-368, 2014.

PELIT, H.; SÖNMEZ, A.; BUDAKÇI, M. Effects of ThermoWood® process combined with thermo-mechanical densification on some physical properties of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). **BioResources**, 9, n. 3, p. 4552-4567, 2014.

PEREIRA, D. d. C. **Avaliação da capacidade adesiva do ácido ricinoléico, ácido cítrico e tanino/ácido cítrico para painéis de madeira aglomerada (MDP)**. 2017. Monografia de Conclusão de Curso - Instituto de Química, Universidade de Brasília.

PERTUZZATTI, A.; MISSIO, A. L.; CADEMARTORI, P. H. G.; SANTINI, E. J. *et al.* Effect of process parameters in the thermomechanical densification of *Pinus elliottii* and *Eucalyptus grandis* fast-growing wood. **BioResources**, 13, n. 1, p. 1576-1590, 2018.

PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P.; SERRAJ, M. Wettability of heat-treated wood. **Holzforschung**, 57, n. 3, p. 301-307, 2003.

PINCELLI, S. M.; PIEDADE, A. L.; MOURA, L. F.; BRITO, J. O. Effect of thermal rectification on colors of *Eucalyptus saligna* and *Pinus caribaea* woods. **Maderas: Ciência y Tecnología**, 14, n. 2, p. 239-248, 2012.

PONCSÁK, S.; KOCAEFE, D.; BOUAZARA, M.; PICHETTE, A. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*). **Wood Science and Technology**, 40, n. 8, p. 647-663, 2006.

POONIA, P. K.; TRIPATHI, S. Effect of microwave heating on pH and termite resistance of *Pinus roxburghii* wood. **Maderas. Ciencia y tecnología**, 20, n. 3, p. 499-504, 2018.

PORTAL CAHUANA, L. A.; DE FIGUEIREDO LATORRACA, J. V.; CAMARGO PACE, J. H.; VIEIRA DOS SANTOS, G. C. *et al.* Variabilidad radial física y anatómica del leño de árboles de *Amburana cearensis* (Allemão) AC Sm. **Colombia forestal**, 22, n. 1, p. 17-26, 2019.

RAABE, J.; DEL MENEZZI, C.; GONÇALEZ, J. Avaliação da Superfície de Lâminas Decorativas de Curupixá (*Micropholis venulosa* Mart. Eichler). **Floresta e Ambiente [em linha]**, 24, 2017.

RAPPOLD, P. M.; SMITH, W. B. An investigation of the relationships between harvest season, log age, and drying schedule on the coloration of hard maple lumber. **Forest Products Journal**, 54, n. 12, 2004.

REIS, A. H. S.; SILVA, D. W.; VILELA, A. P.; MENDES, R. F. *et al.* Physical-mechanical Properties of Plywood Produced With *Acrocarpus fraxinifolius* and *Pinus oocarpa*. **Floresta e Ambiente**, 26, n. 4, 2019.

ROCHA, J. d. S.; DE PAULA, E. V.; SIQUEIRA, M. L. Flexão Estática em amostras pequenas livres de defeitos. **Acta Amazonica**, 18, n. 1-2, p. 147-162, 1988.

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A. *et al.* Heavy metals sorption on treated wood sawdust. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, 11, n. 1, p. 21-26, 2006.

ROFFAEL, E. J. H. a. R.-u. W. Veränderung von pH-Wert, Pufferkapazität und Gehalt an flüchtigen Säuren in waldfrischen Holzspänen durch Lufttrocknung. 45, n. 11, p. 470-470, 1987.

ROHMAN, A.; MAN, Y. C. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. **Food research international**, 43, n. 3, p. 886-892, 2010.

ROURA, P.; FORT, J. Local thermodynamic derivation of Young's equation. **Journal of colloid and interface science**, 272, n. 2, p. 420-429, 2004.

ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. CRC press, 2012. 0429109091.

SAJAB, M. S.; CHIA, C. H.; ZAKARIA, S.; JANI, S. M. *et al.* Citric acid modified kenaf core fibres for removal of methylene blue from aqueous solution. **Bioresource technology**, 102, n. 15, p. 7237-7243, 2011.

SALDANHA, L. K.; IWAKIRI, S. INFLUÊNCIA DA DENSIDADE E DO TIPO DE RESINA NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DE PAINÉIS OSB DE Pinus taeda L. **Floresta**, 39, n. 3, 2009.

SALIBA, E. d. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L. d.; PILO-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência rural**, 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SALMEN, L. **Temperature and water induced softening behaviour of wood fiber based materials**. 1982. Tese de Doutorado - Department of Paper Technology, Royal Institute of Technology Stockholm.

SANDBERG, D.; NAVI, P. **Introduction to thermo-hydro-mechanical (THM) wood processing**. Växjö: Växjö University, 2007.

SANTOS, J.; PEREIRA, J.; ESCOBAR-AVELLO, D.; FERREIRA, I. *et al.* Grape Canes (*Vitis vinifera* L.) Applications on Packaging and Particleboard Industry: New Bioadhesive Based on Grape Extracts and Citric Acid. **Polymers**, 14, n. 6, p. 1137, 2022.

SANTOS, P. C.; DEL MENEZZI, C. H. S. Effect of the densification process on properties of commercial oriented strand boards. **European Journal of Wood Wood Products**, 76, n. 6, p. 1707-1713, 2018.

SANTOSO, M.; WIDYORINI, R.; PRAYITNO, T. A.; SULISTYO, J. Bonding performance of maltodextrin and citric acid for particleboard made from nipa fronds. **Journal of the Korean Wood Science Technology**, 45, n. 4, p. 432-443, 2017.

SCHOLZ, G.; KRAUSE, A.; MILITZ, H. Beeinflussung der Holzfestigkeit durch Wachstränkung. **Holztechnologie**, 51, n. 3, p. 22-27, 2010.

ŠEFC, B.; TRAJKOVIĆ, J.; HASAN, M.; KATOVIĆ, D. *et al.* Dimensional stability of wood modified by citric acid using different catalysts. **Drvna industrija**, 60, n. 1, p. 23-26, 2009.

SEVERO, E. T. D.; TOMASELLI, I.; BONDUOLI, G. M.; DE REZENDE, M. A. Efeito da vaporização na umidade de equilíbrio e sua implicação nas propriedades mecânicas da madeira de *Eucalyptus dunnii* Maid. **FLORESTA**, 31, n. 1/2, 2001.

SFB. **Boletim SNIF 2016**. Brasília: SFB, 2016. 7 p., v. 2).

SHI, S.; WALKER, J. C. Wood-based composites: plywood and veneer-based products. *In: Primary Wood Processing*: Springer, 2006. p. 391-426.

SHIMOYAMA, V. R. d. S. **Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira em Eucalyptus sp.** 1990. Dissertação de Mestrado -, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz.

SILVA, D. F.; BITTENCOURT, M. R., 2002, Uberlândia. **Estudo do desgaste à abrasão do eucalipto, madeira laminada e bambu gigante laminado utilizados como elemento de piso.** 7.

SILVA, I. N. **Uso do Carvão de coco babaçu modificado com ácido cítrico.** 2015. Dissertação de Mestrado -, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

STAMM, A. J. A comparison of three methods for determining the pH of wood and paper. **Forest Products Journal**, 11, n. 7, p. 310, 1961.

STAMM, A. J.; SEABORG, R. M. Resin-treated, compressed wood. **Transaction of the American Institute of Chemical Engineers**, 37, p. 385-397, 1941.

STELTE, W.; HOLM, J. K.; SANADI, A. R.; BARSBERG, S. *et al.* Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions. **Fuel**, 90, n. 11, p. 3285-3290, 2011.

STOLF, D. O. **Influência da impregnação com estireno e com metacrilato de metila em propriedades físicas e mecânicas da madeira de Eucalyptus grandis e de Pinus caribaea var. hondurensis.** 2005. Tese de Doutorado -, Universidade de São Paulo.

SUCHSLAND, O. **The swelling and shrinking of wood: a practical technology primer.** Forest Products Soc., 2004. 1892529386.

SURDI, P. G.; JÚNIOR, G. B.; CASTRO, V. R. d.; ALMEIDA, N. F. d. *et al.* Perfil de densidade do lenho utilizando métodos radiográficos. **Scientia Forestalis**, 42, n. 102, p. 229-236, 2014.

SWACZYNA, I.; KEDZIERSKI, A.; TOMUSIAK, A.; CICHY, A. *et al.* Hardness and wear resistance tests of the wood species most frequently used in flooring panels. **Forestry and Wood Technology**, 76, p. 82-87, 2011.

SYAMANI, F.; KUSUMAH, S.; ASTARI, L.; PRASETIYO, K. *et al.* **Effect of pre-drying time and citric acid content on Imperata cylindrica particleboards properties.** IOP Publishing, 2018. 012034 p. (IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, v. 1). 1755-1315.

TANAHASHI, M. Characterization and degradation mechanisms of wood components by steam explosion and utilization of exploded wood. **Wood Research**, 77, p. 49-117, 1990.

TEIXEIRA, D. E.; CUNHA, L. E.; WIMMER, P.; DE ANDRADE, A. Resistência à abrasão, dureza Janka e a correlação com outras propriedades em 14 espécies de madeiras tropicais brasileiras com potencial para utilização em pisos de madeira. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, 10, n. 2, 2019.

TJEERDSMA, B.; MILITZ, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. **Holz als roh-und Werkstoff**, 63, n. 2, p. 102-111, 2005.

TRAJKOVIĆ, J.; ŠEFC, B.; JIROUŠ-RAJKOVIĆ, V.; BLAGOJEVIĆ, S. L., 2007, **Colour and wetting properties of wood modified by citric acid**. 279.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood: structure, properties, utilization**. Van Nostrand Reinhold New York, 1991.

TU, D.; SU, X.; ZHANG, T.; FAN, W. *et al.* Thermo-mechanical densification of *Populus tomentosa* var. *tomentosa* with low moisture content. **BioResources**, 9, n. 3, p. 3846-3856, 2014.

UCAR, M.; UCAR, G. Variation of wood acidity in hard and softwoods during storage up to one year. **Wood Research**, 53, n. 4, p. 105-114, 2008.

ULKER, O.; IMIRZI, O.; BURDURLU, E. The effect of densification temperature on some physical and mechanical properties of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). **BioResources**, 7, n. 4, p. 5581-5592, 2012.

UMEMURA, K.; SUGIHARA, O.; KAWAI, S. Investigation of a new natural adhesive composed of citric acid and sucrose for particleboard II: effects of board density and pressing temperature. **Journal of wood science**, 61, n. 1, p. 40-44, 2015.

UMEMURA, K.; UEDA, T.; KAWAI, S. Characterization of wood-based molding bonded with citric acid. **Journal of wood science**, 58, n. 1, p. 38-45, 2012a.

UMEMURA, K.; UEDA, T.; KAWAI, S. Effects of moulding temperature on the physical properties of wood-based moulding bonded with citric acid. **Forest Products Journal**, 62, n. 1, p. 63-68, 2012b.

UNSAI, O.; CANDAN, Z.; BUYUKSARI, U.; KORKUT, S. *et al.* Effect of thermal compression treatment on the surface hardness, vertical density propile and thickness swelling of eucalyptus wood boards by hot-pressing. **Journal of the Korean Wood Science Technology** 39, n. 2, p. 148-155, 2011.

VAN NGUYEN, T. H.; NGUYEN, T. T.; JI, X.; DO, K. T. L. *et al.*, 2018, **Using artificial neural networks (ANN) for modeling predicting hardness change of wood during Heat Treatment**. IOP Publishing. 032044.

VARELA, M. L. **Estruturas de Madeira**. <http://docente.ifrn.edu.br/marciovarela/disciplinas/estruturas-metalica-e-madeira/estrutura-de-madeira/aula-2-tracao-atualizada-1/view>, 2009. Acesso em: 23 de outubro de 2019.

VIANA, A. C. C.; DE MORAES, P. D.; WEINGAERTNER, W. L.; ANTONIO, P. *et al.* Soldagem das madeiras de pinus e de itaúba por fricção rotativa. **Principia**, 57, p. 63-75, 2021.

VUKUSIC, S. B.; KATOVIC, D.; SCHRAMM, C.; TRAJKOVIC, J. *et al.* Polycarboxylic acids as non-formaldehyde anti-swelling agents for wood. **Holzforschung**, 60, n. 4, p. 439-444, 2006.

WEILAND, J.-J.; GUYONNET, R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. **Holz als Roh-und Werkstoff**, 61, n. 3, p. 216-220, 2003.

WELCH, C. M. Tetracarboxylic Acids as Formaldehyde-Free Durable Press Finishing Agents: Part I: Catalyst, Additive, and Durability Studies. **Textile Research Journal**, 58, n. 8, p. 480-486, 1988.

WELZBACHER, C.; WEHSENER, J.; RAPP, A.; HALLER, P. Thermo-mechanical densification combined with thermal modification of Norway spruce (*Picea abies* Karst) in industrial scale—Dimensional stability and durability aspects. **Holz als Roh-und Werkstoff**, 66, n. 1, p. 39, 2008.

WIDYORINI, R.; NUGRAHA, P. A.; RAHMAN, M. Z. A.; PRAYITNO, T. A. Bonding ability of a new adhesive composed of citric acid-sucrose for particleboard. **BioResources**, 11, n. 2, p. 4526-4535, 2016a.

WIDYORINI, R.; UMEMURA, K.; ISNAN, R.; PUTRA, D. R. *et al.* Manufacture and properties of citric acid-bonded particleboard made from bamboo materials. **European Journal of Wood Wood Products**, 74, n. 1, p. 57-65, 2016b.

WIDYORINI, R.; UMEMURA, K.; SORAYA, D. K.; DEWI, G. K. *et al.* Effect of citric acid content and extractives treatment on the manufacturing process and properties of citric acid-bonded salacca frond particleboard. **BioResources**, 14, n. 2, p. 4171-4180, 2019.

WISKUR, S. L.; ANSLYN, E. V. Using a synthetic receptor to create an optical-sensing ensemble for a class of analytes: A colorimetric assay for the aging of scotch. **Journal of the American Chemical Society**, 123, n. 41, p. 10109-10110, 2001.

WOLF, F. G.; DOS SANTOS, L. O.; PHILIPPI, P. C. Formação e dinâmica da interface líquido-vapor simulada pelo método Lattice-Boltzmann. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, 28, n. 2, p. 167-175, 2006.

WU, S., 1971, **Calculation of interfacial tension in polymer systems**. Wiley Online Library. 19-30.

X-RITE. **ColorEye XTH**. <https://www.xrite.com/pt-pt/data/products-root/c/coloreye-xth-support-product>, 2019. Acesso em: 01 de novembro de 2019.

YANG, C. Q.; XU, Y.; WANG, D. FT-IR spectroscopy study of the polycarboxylic acids used for paper wet strength improvement. **Industrial & engineering chemistry research**, 35, n. 11, p. 4037-4042, 1996.

YOSHIHARA, H.; TSUNEMATSU, S. Bending and shear properties of compressed Sitka spruce. **Wood Science and Technology**, 41, n. 2, p. 117-131, 2007.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact angle and wetting properties. *In: Surface science techniques*: Springer, 2013. p. 3-34.

ŽAGAR, E.; GRDADOLNIK, J. An infrared spectroscopic study of H-bond network in hyperbranched polyester polyol. **Journal of Molecular Structure**, 658, n. 3, p. 143-152, 2003.

ZANUNCIO, A. J. V.; FARIAS, E. d. S.; SILVEIRA, T. A. d. Termorretificação e colorimetria da madeira de Eucalyptus grandis. **Floresta e Ambiente**, 21, n. 1, p. 85-90, 2014.

ZANUNCIO, A. J. V.; HEIN, P. R. G.; CARVALHO, A.; ROCHA, M. F. V. *et al.* Determination of heat-treated eucalyptus and pinus wood properties using NIR spectroscopy. **Journal of Tropical Forest Science**, p. 117-125, 2018.

ZHAO, Z.; UMEMURA, K. Investigation of a new natural particleboard adhesive composed of tannin and sucrose. 2. Effect of pressing temperature and time on board properties, and characterization of adhesive. **BioResources**, 10, n. 2, p. 2444-2460, 2015.

ZHU, B.; FAN, T.; ZHANG, D. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. **Journal of hazardous materials**, 153, n. 1-2, p. 300-308, 2008.



## APENDICE I

Tabela 1. Análise descritiva da Taxa de Compactação (TxC) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	2	15,10	2,79	18,47	13,13	17,08
170°C – AC <sub>5%</sub>	2	14,96	2,79	18,66	12,98	16,93
170°C – AC <sub>10%</sub>	2	18,62	2,57	13,81	16,80	20,43
190°C – AC <sub>0%</sub>	2	22,90	1,07	4,66	22,15	23,66
190°C – AC <sub>5%</sub>	2	20,89	2,17	10,39	19,36	22,43
190°C – AC <sub>10%</sub>	2	24,39	2,41	9,89	22,69	26,10

Tabela 2. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na Taxa de Compactação (TxC) da madeira de *Pinus* sp.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
TxC	Entre Grupos	156,3	5	31,3	5,55	0.06 <sup>NS</sup>
	Dentro dos Grupos	33,8	6	5,6		
	Total	190,2	11			

Tabela 3. Análise descritiva da Taxa de Compactação (TxC) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função da temperatura.

Propriedade	Temperatura	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
TxC	170°C	2	16,23	2,80	17,29	12,98	20,43
	190°C	2	22,73	2,19	9,64	19,36	26,10

Tabela 4. Análise descritiva da Taxa de Compactação (TxC) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função do teor de ácido cítrico.

Propriedade	Ácido cítrico	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
TxC	0%	2	19,00	4,82	25,37	13,13	23,66
	5%	2	17,92	3,99	22,25	12,98	22,43
	10%	2	21,50	3,91	18,17	16,80	26,10

Tabela 5. Análise de variância fatorial dos efeitos da temperatura e do teor de ácido cítrico sobre a propriedade de Taxa de Compactação (TxC).

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
TxC	Temperatura	126,8	1	126,8	22,49	0,00*
	Ácido	27,0	2	13,5	2,39	0,17 <sup>NS</sup>
	Temperatura * Ácido	2,5	2	1,3	0,22	0,81 <sup>NS</sup>
	Erro	33,8	6	5,6		
	Total	4742,3	12			

Tabela 6. Análise descritiva da Taxa de Densificação (TxD) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	2	12,82	2,88	22,49	10,78	14,86
170°C – AC <sub>5%</sub>	2	15,46	4,24	27,41	12,46	18,45
170°C – AC <sub>10%</sub>	2	20,20	4,21	20,83	17,22	23,17
190°C – AC <sub>0%</sub>	2	22,57	1,72	7,60	21,36	23,78
190°C – AC <sub>5%</sub>	2	22,40	3,06	13,68	20,23	24,56
190°C – AC <sub>10%</sub>	2	27,56	3,04	11,02	25,42	29,71

Tabela 7. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na Taxa de Densificação (TxD) da madeira de *Pinus* sp.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
TxD	Entre Grupos	283,2	5	56,6	5,19	0,04*
	Dentro dos Grupos	65,5	6	10,9		
	Total	348,7	11			

Tabela 8. Teste de Tukey para a Taxa de Densificação (TxD) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )	
		1	2
1	2	12,82	
2	2	15,46	15,46
3	2	20,20	20,20
5	2	22,40	22,40
4	2	22,57	22,57
6	2		27,56
Sig.		0,16	0,07

Tabela 9. Análise descritiva da Taxa de Densificação (TxD) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função da temperatura.

Propriedade	Temperatura	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
TxD	170°C	2	16,16	4,47	27,66	10,78	23,17
	190°C	2	24,18	3,35	13,84	20,23	29,71

Tabela 10. Análise descritiva da Taxa de Densificação (TxD) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função do teor de ácido cítrico.

Propriedade	Ácido cítrico	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
TxD	0%	2	17,70	5,95	33,64	10,78	23,78
	5%	2	18,93	5,02	26,51	12,46	24,56
	10%	2	23,88	5,20	21,78	17,22	29,71

Tabela 11. Análise de variância fatorial dos efeitos da temperatura e do teor de ácido cítrico sobre a propriedade de Taxa de Densificação (TxD).

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
TxD	Temperatura	192,9	1	192,9	17,67	0,01*
	Ácido	85,8	2	42,9	3,93	0,08 <sup>NS</sup>
	Temperatura * Ácido	4,6	2	2,3	0,21	0,82
	Erro	65,5	6	10,9		
	Total	5229,5	12			

Tabela 12. Análise descritiva da Perda de Massa (PM) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	2	4,26	0,70	16,41	3,77	4,75
170°C – AC <sub>5%</sub>	2	1,87	0,38	20,34	1,60	2,14
170°C – AC <sub>10%</sub>	2	2,23	0,33	14,98	2,00	2,47
190°C – AC <sub>0%</sub>	2	5,51	0,02	0,29	5,50	5,52
190°C – AC <sub>5%</sub>	2	3,21	0,23	7,27	3,04	3,37
190°C – AC <sub>10%</sub>	2	3,59	0,78	21,72	3,04	4,14

Tabela 13. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na Perda de Massa (PM) da madeira de *Pinus* sp.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
PM	Entre Grupos	17,9	5	3,6	15,27	0,00*
	Dentro dos Grupos	1,4	6	0,2		
	Total	19,3	11			

Tabela 14. Teste de Tukey para a Perda de Massa (PM) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )		
		1	2	3
2	2	1,87		
3	2	2,23		
5	2	3,21	3,21	
6	2	3,59	3,59	3,59
1	2		4,26	4,26
4	2			5,51
Sig.		0,08	0,36	0,05

Tabela 15. Análise descritiva da Perda de Massa (PM) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função da temperatura.

Propriedade	Temperatura	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
PM	170°C	2	2,79	1,21	43,57	1,60	4,75
	190°C	2	4,10	1,16	28,35	3,04	5,52

Tabela 16. Análise descritiva da Perda de Massa (PM) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função do teor de ácido cítrico.

Propriedade	Ácido cítrico	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
PM	0%	2	4,88	0,83	16,93	3,77	5,52
	5%	2	2,54	0,81	32,01	1,60	3,37
	10%	2	2,91	0,92	31,72	2,00	4,14

Tabela 17. Análise de variância fatorial dos efeitos da temperatura e do teor de ácido cítrico sobre a propriedade de Perda de Massa (PM).

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
PM	Temperatura	5,2	1	5,2	22,07	0,00*
	Ácido	12,7	2	6,4	27,12	0,00*
	Temperatura * Ácido	0,0	2	0,0	0,01	0,99 <sup>NS</sup>
	Erro	1,4	6	0,2		
	Total	161,7	12			

Tabela 18. Teste de Tukey para a Perda de massa (PM) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função do teor de ácido cítrico.

Teor de ácido cítrico	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )	
		1	2
5%	4	2,54	
10%	4	2,91	
0%	4		4,88
Sig.		0,56	1,00

Tabela 19. Análise descritiva da Densidade aparente pré e pós-densificação ( $\rho$ ) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	Densificação	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	Pré	2	0,39	0,02	5,66	0,37	0,41
	Pós	2	0,44	0,04	8,21	0,41	0,47
170°C – AC <sub>5%</sub>	Pré	2	0,39	0,00	0,43	0,39	0,40
	Pós	2	0,46	0,01	3,24	0,45	0,47
170°C – AC <sub>10%</sub>	Pré	2	0,38	0,04	10,05	0,35	0,40
	Pós	2	0,45	0,03	6,56	0,43	0,47
190°C – AC <sub>0%</sub>	Pré	2	0,36	0,01	2,71	0,37	0,36
	Pós	2	0,45	0,02	4,11	0,43	0,46
190°C – AC <sub>5%</sub>	Pré	2	0,36	0,05	14,07	0,32	0,39
	Pós	2	0,44	0,07	16,54	0,39	0,49
190°C – AC <sub>10%</sub>	Pré	2	0,33	0,01	3,91	0,32	0,34
	Pós	2	0,42	0,01	1,52	0,42	0,43

Tabela 20. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na Densidade aparente ( $\rho$ ) da madeira de *Pinus* sp.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
$\rho$	Entre Grupos	0,001	5	0,000	0,20	0,95 <sup>NS</sup>
	Dentro dos Grupos	0,008	6	0,001		
	Total	0,009	11			

Tabela 21. Análise descritiva da Densidade aparente ( $\rho$ ) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função da temperatura.

Propriedade	Temperatura	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
$\rho$	170°C	2	0,45	0,02	5,14	0,41	0,47
	190°C	2	0,44	0,04	8,08	0,39	0,49

Tabela 22. Análise descritiva da Densidade aparente ( $\rho$ ) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função do teor de ácido cítrico.

Propriedade	Ácido cítrico	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
$\rho$	0%	2	4,88	0,83	16,93	3,77	5,52
	5%	2	2,54	0,81	32,01	1,60	3,37
	10%	2	2,91	0,92	31,72	2,00	4,14

Tabela 23. Análise de variância fatorial dos efeitos da temperatura e do teor de ácido cítrico sobre a propriedade de Densidade aparente ( $\rho$ ).

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
$\rho$	Temperatura	0,001	1	0,001	0,26	0,615 <sup>NS</sup>
	Ácido	0,000	2	0,000	0,07	0,934 <sup>NS</sup>
	Temperatura * Ácido	0,003	2	0,001	0,71	0,505 <sup>NS</sup>
	Erro	0,031	16	0,002		
	Total	3,955	22			

Tabela 24. Análise descritiva para Taxa de absorção (TxA) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	Avaliação	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	TxA 2h	8	4,37	1,31	30,00	3,10	6,70
	TxA 4h	8	2,70	0,71	26,22	1,90	3,60
	TxA 8h	8	1,58	0,25	16,00	1,20	1,90
	TxA 24h	8	0,61	0,06	9,09	0,50	0,70
170°C – AC <sub>5%</sub>	TxA 2h	8	3,15	0,50	15,86	2,80	4,20
	TxA 4h	8	2,24	0,38	17,14	2,00	3,10
	TxA 8h	8	1,54	0,20	12,72	1,40	1,90
	TxA 24h	8	0,61	0,05	7,87	0,60	0,70
170°C – AC <sub>10%</sub>	TxA 2h	8	2,88	0,37	12,83	2,40	3,50
	TxA 4h	8	2,11	0,27	12,94	1,80	2,50
	TxA 8h	8	1,58	0,21	13,30	1,30	1,90
	TxA 24h	8	0,64	0,04	5,63	0,60	0,70
190°C – AC <sub>0%</sub>	TxA 2h	8	4,57	0,85	18,68	3,40	5,40
	TxA 4h	8	3,41	0,54	15,99	2,40	4,30
	TxA 8h	8	2,00	0,19	9,38	1,60	2,30
	TxA 24h	8	0,81	0,04	5,12	0,70	0,90
190°C – AC <sub>5%</sub>	TxA 2h	8	5,97	1,98	33,18	3,10	8,50
	TxA 4h	8	3,54	0,86	24,24	2,20	4,40
	TxA 8h	8	1,92	0,37	19,11	1,30	2,30
	TxA 24h	8	0,72	0,07	10,10	0,60	0,80
190°C – AC <sub>10%</sub>	TxA 2h	8	5,84	1,21	20,77	3,60	7,60
	TxA 4h	8	3,70	0,43	11,60	3,00	4,20
	TxA 8h	8	1,99	0,13	6,38	1,80	2,20
	TxA 24h	8	0,73	0,03	3,64	0,70	0,80

Tabela 25. Análise descritiva para Taxa de Inchamento (TxI) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	Avaliação	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	TxI 2h	8	1,17	0,66	55,93	0,50	2,30
	TxI 4h	8	0,73	0,33	45,35	0,30	1,20
	TxI 8h	8	0,45	0,12	27,17	0,30	0,60
	TxI 24h	8	0,16	0,03	20,37	0,10	0,20
170°C – AC <sub>5%</sub>	TxI 2h	8	0,71	0,21	28,82	0,50	1,10
	TxI 4h	8	0,55	0,17	31,37	0,40	0,90
	TxI 8h	8	0,41	0,09	21,85	0,30	0,60
	TxI 24h	8	0,15	0,03	17,58	0,10	0,20
170°C – AC <sub>10%</sub>	TxI 2h	8	0,74	0,20	26,58	0,50	1,00
	TxI 4h	8	0,60	0,17	29,02	0,40	0,90
	TxI 8h	8	0,47	0,10	21,24	0,40	0,70
	TxI 24h	8	0,18	0,03	15,57	0,10	0,20
190°C – AC <sub>0%</sub>	TxI 2h	8	1,27	0,23	18,41	1,00	1,70
	TxI 4h	8	1,04	0,20	18,95	0,70	1,40
	TxI 8h	8	0,59	0,09	15,46	0,50	0,70
	TxI 24h	8	0,21	0,03	13,27	0,20	0,20
190°C – AC <sub>5%</sub>	TxI 2h	8	1,89	0,64	33,93	1,10	2,70
	TxI 4h	8	1,11	0,25	22,30	0,70	1,40
	TxI 8h	8	0,59	0,11	18,32	0,40	0,70
	TxI 24h	8	0,21	0,02	9,33	0,20	0,20
190°C – AC <sub>10%</sub>	TxI 2h	8	2,06	0,41	19,80	1,30	2,60
	TxI 4h	8	1,26	0,11	8,44	1,10	1,40
	TxI 8h	8	0,66	0,05	7,01	0,60	0,70
	TxI 24h	8	0,23	0,02	6,99	0,20	0,20

Tabela 26. Análise descritiva para a propriedade de Absorção de água após 2 horas de imersão (AA 2h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	41,85	12,05	28,80	29,79	59,64
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	25,35	3,65	14,39	22,42	33,04
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	24,98	3,91	15,64	18,76	29,23
190°C – AC <sub>0%</sub>	8	42,11	8,29	19,68	29,72	51,77
190°C – AC <sub>5%</sub>	8	53,87	16,27	30,21	32,81	76,38
190°C – AC <sub>10%</sub>	8	58,69	13,43	22,89	35,49	77,81

Tabela 27. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de Absorção de água após 2 horas de imersão (AA 2h) da madeira de *Pinus* sp.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	Gl	QM	F	Sig.
AA 2h	Entre Grupos	7856,3	5	1571,3	13,71	0,00*
	Dentro dos Grupos	4814,6	42	114,6		
	Total	12670,9	47			

Tabela 28. Teste de Tukey para a Absorção de água em 2 horas de imersão (AA 2h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

AA 2h		Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )		
Tratamento	N	1	2	3
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	24,98		
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	25,35		
170°C – AC <sub>0%</sub>	8		41,85	
190°C – AC <sub>0%</sub>	8		42,11	
190°C – AC <sub>5%</sub>	8		53,87	53,87
190°C – AC <sub>10%</sub>	8			58,69
Sig.		1,00	0,24	0,94

Tabela 29. Análise descritiva para a propriedade de Absorção de água após 2 horas de imersão (AA 2h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função da temperatura.

Propriedade	Temperatura	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
AA 2h	170°C	24	30,72	10,84	35,28	18,76	59,64
	190°C	24	51,56	14,39	27,91	29,72	77,81

Tabela 30. Análise descritiva para as propriedades de Absorção de água após 2 horas de imersão (AA 2h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função do teor de ácido cítrico.

Propriedade	Ácido cítrico	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
AA 2h	0%	16	41,98	9,99	23,80	29,72	59,64
	5%	16	39,61	18,62	47,01	22,42	76,38
	10%	16	41,83	19,86	47,47	18,76	77,81



Tabela 31. Análise de variância fatorial dos efeitos da temperatura e do teor de ácido cítrico sobre a propriedade de Absorção de água após 2 horas de imersão (AA 2h).

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
AA 2h	Temperatura	5207,6	1	5207,6	45,43	0,00*
	Ácido	56,5	2	28,2	0,25	0,78 <sup>NS</sup>
	Temperatura * Ácido	2592,2	2	1296,1	11,31	0,00*
	Erro	4814,6	42	114,6		
	Total	93914,3	48			

Tabela 32. Análise descritiva para as propriedades de Absorção de água após 24 horas de imersão (AA 24h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	70,60	7,05	9,98	57,85	79,00
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	58,90	3,94	6,68	54,00	64,19
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	66,04	6,84	10,36	59,36	76,89
190°C – AC <sub>0%</sub>	8	89,67	6,77	7,55	75,57	97,96
190°C – AC <sub>5%</sub>	8	78,21	4,28	5,47	74,16	87,75
190°C – AC <sub>10%</sub>	8	87,33	6,32	7,24	80,53	94,28

Tabela 33. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados nas propriedades de Absorção de água após 24 horas de imersão (AA 24h) da madeira de *Pinus* sp.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	Gl	QM	F	Sig.
AA 24h	Entre Grupos	5888,4	5	1177,7	32,68	0,00*
	Dentro dos Grupos	1513,3	42	36,0		
	Total	7401,7	47			

Tabela 34. Teste de Tukey para a Absorção de água após 24 horas de imersão (AA 24h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

AA 24h		Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )			
Tratamento	N	1	2	3	4
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	58,90			
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	66,04	66,04		
170°C – AC <sub>0%</sub>	8		70,60	70,60	
190°C – AC <sub>5%</sub>	8			78,21	
190°C – AC <sub>10%</sub>	8				87,33
190°C – AC <sub>0%</sub>	8				89,67
Sig.		0,19	0,65	0,14	0,97

Tabela 35. Análise descritiva para as propriedades de Absorção de água após 24 horas de imersão (AA 24h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função da temperatura.

Propriedade	Temperatura	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
AA 24h	170°C	24	65,18	7,63	11,71	54,00	79,00
	190°C	24	85,07	7,56	8,89	74,16	97,96

Tabela 36. Análise descritiva para as propriedades de Absorção de água após 24 horas de imersão (AA 24h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função do teor de ácido cítrico.

Propriedade	Ácido cítrico	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
AA 24h	0%	16	80,13	11,90	14,85	57,85	97,96
	5%	16	68,56	10,74	15,66	54,00	87,75
	10%	16	76,68	12,70	16,56	59,36	94,28

Tabela 37. Análise de variância fatorial dos efeitos da temperatura e do teor de ácido cítrico sobre as propriedades de Absorção de água (AA) e do Teor de Umidade de Equilíbrio (TUE).

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
AA 24h	Temperatura	4746,6	1	4746,6	131,73	0,00*
	Ácido	1130,0	2	565,0	15,68	0,00*
	Temperatura * Ácido	11,9	2	5,9	0,17	0,85 <sup>NS</sup>
	Erro	1513,3	42	36,0		
	Total	278303,3	48			

Tabela 38. Teste de Tukey para as médias de Absorção de água após 24 horas de imersão (AA 24h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função do teor de ácido cítrico.

Tratamento	AA 24h	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )		
			1	2	
AC <sub>5%</sub>		16	68,56		
AC <sub>10%</sub>		16			76,68
AC <sub>0%</sub>		16			80,13
Sig.			1,00	0,25	

Tabela 39. Análise descritiva para a propriedade de Teor de Umidade de Equilíbrio (TUE) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	9,90	0,63	6,32	8,80	10,64
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	8,51	0,55	6,41	7,85	9,48
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	8,83	0,62	6,99	7,91	9,83
190°C – AC <sub>0%</sub>	8	8,74	0,81	9,27	7,50	9,63
190°C – AC <sub>5%</sub>	8	7,66	0,80	10,42	6,75	9,10
190°C – AC <sub>10%</sub>	8	7,73	0,60	7,75	7,00	8,61

Tabela 40. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de Teor de Umidade de Equilíbrio (TUE) da madeira de *Pinus* sp.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	Gl	QM	F	Sig.
TUE	Entre Grupos	27,3	5	5,5	12,01	0,00*
	Dentro dos Grupos	19,1	42	0,5		
	Total	46,3	47			

Tabela 41. Teste de Tukey para o Teor de Umidade de Equilíbrio (TUE) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )		
		1	2	3
5	8	7,66		
6	8	7,73		
2	8	8,51	8,51	
4	8		8,74	
3	8		8,83	
1	8			9,90
Sig.		1,00	0,24	0,94

Tabela 42. Análise descritiva para o Teor de Umidade de Equilíbrio (TUE) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função da temperatura.

Propriedade	Temperatura	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
TUE	170°C	24	9,08	0,83	9,17	7,85	10,64
	190°C	24	8,04	0,87	10,82	6,75	9,63

Tabela 43. Análise descritiva para o Teor de Umidade de Equilíbrio (TUE) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função do teor de ácido cítrico.

Propriedade	Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
TUE	sem	16	9,32	0,92	9,88	7,50	10,64
	5%	16	8,08	0,79	9,80	6,75	9,48
	10%	16	8,28	0,82	9,90	7,00	9,83

Tabela 44. Análise de variância fatorial dos efeitos da temperatura e do teor de ácido cítrico sobre a propriedade de Teor de Umidade de Equilíbrio (TUE).

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
TUE	Temperatura	12,9	1	12,9	28,49	0,00*
	Ácido	14,1	2	7,1	15,54	0,00*
	Temperatura * Ácido	0,2	2	0,1	0,25	0,78 <sup>NS</sup>
	Erro	19,1	42	0,5		
	Total	3563,6	48			

Tabela 45. Teste de Tukey para as médias de Teor de Umidade de Equilíbrio (TUE) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função do teor de ácido cítrico.

Tratamento	TUE	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )	
			1	2
AC <sub>5%</sub>		16	8,08	
AC <sub>10%</sub>		16	8,28	
AC <sub>0%</sub>		16		9,32
Sig.			0,69	1,00

Tabela 46. Análise descritiva para a propriedade de Inchamento em espessura após 2 horas de imersão (IE 2h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	11,34	6,69	59,02	4,75	23,15
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	6,81	2,08	30,61	4,24	11,13
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	7,34	2,13	29,04	4,39	10,87
190°C – AC <sub>0%</sub>	8	13,24	2,51	18,93	10,20	17,96
190°C – AC <sub>5%</sub>	8	19,47	6,63	34,07	11,04	28,28
190°C – AC <sub>10%</sub>	8	22,48	4,61	20,51	14,18	28,26

Tabela 47. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de Inchamento em espessura após 2 horas de imersão (IE 2h) da madeira de *Pinus* sp.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	Gl	QM	F	Sig.
IE 2h	Entre Grupos	1629,8	5	326,0	15,62	0,00*
	Dentro dos Grupos	876,4	42	20,9		
	Total	2506,2	47			

Tabela 48. Teste de Tukey para a Inchamento em espessura após 2 horas de imersão (IE 2h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

IE 2h		Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )		
Tratamento	N	1	2	3
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	6,81		
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	7,34		
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	11,34		
190°C – AC <sub>0%</sub>	8	13,24	13,24	
190°C – AC <sub>5%</sub>	8		19,47	19,47
190°C – AC <sub>10%</sub>	8			22,48
Sig.		0,07	0,09	0,78

Tabela 49. Análise descritiva para a propriedade de Inchamento em espessura após 2 horas de imersão (IE 2h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função da temperatura.

Propriedade	Temperatura	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
IE 2h	170°C	24	8,49	4,54	53,43	4,24	23,15
	190°C	24	18,40	6,10	33,16	10,20	28,28

Tabela 50. Análise descritiva para a propriedade de Inchamento em espessura após 2 horas de imersão (IE 2h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função do teor de ácido cítrico.

Propriedade	Ácido cítrico	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
IE 2h	0%	16	41,98	9,99	23,80	29,72	59,64
	5%	16	39,61	18,62	47,01	22,42	76,38
	10%	16	41,83	19,86	47,47	18,76	77,81

Tabela 51. Análise de variância fatorial dos efeitos da temperatura e do teor de ácido cítrico sobre a propriedade de Inchamento em espessura após 2 horas de imersão (IE 2h).

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
IE 2h	Temperatura	1176,7	1	1176,7	56,39	0,00*
	Ácido	57,0	2	28,5	1,37	0,27 <sup>NS</sup>
	Temperatura * Ácido	396,1	2	198,0	9,49	0,00*
	Erro	876,4	42	20,9		
	Total	11183,1	48			

Tabela 52. Análise descritiva para a propriedade de Inchamento em espessura após 24 horas de imersão (IE 24h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	18,86	4,46	23,66	12,85	25,52
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	17,54	3,61	20,59	13,75	22,50
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	20,90	3,90	18,66	16,84	28,67
190°C – AC <sub>0%</sub>	8	26,17	4,07	15,53	19,62	32,33
190°C – AC <sub>5%</sub>	8	26,12	2,73	10,45	21,21	30,42
190°C – AC <sub>10%</sub>	8	29,93	2,40	8,01	25,82	32,67

Tabela 53. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de Inchamento em espessura após 24 horas de imersão (IE 24h) da madeira de *Pinus* sp.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	Gl	QM	F	Sig.
IE 24h	Entre Grupos	950,3	5	190,1	14,64	0,00*
	Dentro dos Grupos	545,1	42	13,0		
	Total	1495,5	47			

Tabela 54. Teste de Tukey para a Inchamento em espessura após 24 horas de imersão (IE 24h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

IE 24h		Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )		
Tratamento	N	1	2	3
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	17,54		
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	18,86		
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	20,90	20,90	
190°C – AC <sub>5%</sub>	8		26,12	26,12
190°C – AC <sub>0%</sub>	8		26,17	26,17
190°C – AC <sub>10%</sub>	8			29,93
Sig.		0,44	0,06	0,30

Tabela 55. Análise descritiva para a propriedade de Inchamento em espessura após 24 horas de imersão (IE 24h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função da temperatura.

Propriedade	Temperatura	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
IE 24h	170°C	24	19,10	4,08	21,37	12,85	28,67
	190°C	24	27,41	3,52	12,83	19,62	32,67

Tabela 56. Análise descritiva para a propriedade de Inchamento em espessura após 24 horas de imersão (IE 24h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função do teor de ácido cítrico.

Propriedade	Ácido cítrico	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
IE 24h	0%	16	80,13	11,90	14,85	57,85	97,96
	5%	16	68,56	10,74	15,66	54,00	87,75
	10%	16	76,68	12,70	16,56	59,36	94,28

Tabela 57. Análise de variância fatorial dos efeitos da temperatura e do teor de ácido cítrico sobre a propriedade de Inchamento em espessura após 24 horas de imersão (IE 24h).

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
IE 24h	Temperatura	828,2	1	828,2	63,81	0,00*
	Ácido	115,8	2	57,9	4,46	0,02*
	Temperatura * Ácido	6,3	2	3,1	0,24	0,79 <sup>NS</sup>
	Erro	545,1	42	13,0		
	Total	27450,0	48			

Tabela 58. Teste de Tukey para as médias de Inchamento em espessura em 24 horas de imersão (IE 24h) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função do teor de ácido cítrico.

Tratamento	IE 24h	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )	
			1	2
AC <sub>5%</sub>		16	21,83	
AC <sub>0%</sub>		16	22,51	22,51
AC <sub>10%</sub>		16		25,41
Sig.			0,85	0,07

Tabela 59. Análise descritiva para a propriedade de Taxa de Não-Retorno em Espessura (TNRE) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	14,61	3,82	0,26	7,37	18,93
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	14,11	3,48	0,25	9,61	18,13
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	17,74	2,72	0,15	15,07	22,26
190°C – AC <sub>0%</sub>	8	21,29	3,14	0,15	16,82	24,56
190°C – AC <sub>5%</sub>	8	21,10	2,85	0,13	16,02	23,79
190°C – AC <sub>10%</sub>	8	23,96	0,96	0,04	22,40	25,57

Tabela 60. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de Taxa de Não-Retorno em Espessura (TNRE) da madeira de *Pinus* sp.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
TNRE	Entre Grupos	630,3	5	126,1	14,27	0,00*
	Dentro dos Grupos	371,1	42	8,8		
	Total	1001,4	47			

Tabela 61. Teste de Tukey para a propriedade de Taxa de Não-Retorno em Espessura (TNRE) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	TNRE	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )		
			1	2	3
170°C – AC <sub>5%</sub>		8	14,11		
170°C – AC <sub>0%</sub>		8	14,61		
170°C – AC <sub>10%</sub>		8	17,74	17,74	
190°C – AC <sub>5%</sub>		8		21,10	21,10
190°C – AC <sub>0%</sub>		8		21,29	21,29
190°C – AC <sub>10%</sub>		8			23,96
	Sig.		0,17	0,18	0,40

Tabela 62. Análise descritiva para a propriedade Taxa de Não-Retorno em Espessura (TNRE) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função da temperatura.

Propriedade	Temperatura	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
TNRE	170°C	24	15,49	3,62	23,35	7,37	22,26
	190°C	24	22,12	2,74	12,41	16,02	25,57



Tabela 63. Análise descritiva para a propriedade de Taxa de Não-Retorno em Espessura (TNRE) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função do teor de ácido cítrico.

Propriedade	Ácido cítrico	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
TNRE	0%	16	9,32	0,92	9,88	7,50	10,64
	5%	16	8,08	0,79	9,80	6,75	9,48
	10%	16	8,28	0,82	9,90	7,00	9,83

Tabela 64. Análise de variância fatorial dos efeitos da temperatura e do teor de ácido cítrico sobre a propriedade de Taxa de Não-Retorno em Espessura (TNRE).

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
TNRE	Temperatura	527,5	1	527,5	59,70	0,00*
	Ácido	101,6	2	50,8	5,75	0,01*
	Temperatura * Ácido	1,2	2	0,6	0,07	0,93 <sup>NS</sup>
	Erro	371,1	42	8,8		
	Total	17967,5	48			

Tabela 65. Teste de Tukey para as médias de Taxa de Não-Retorno em Espessura (TNRE) da madeira de *Pinus* sp. de acordo com os tratamentos agrupados em função do teor de ácido cítrico.

Tratamento	TNRE	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )	
			1	2
AC <sub>5%</sub>		16	17,60	
AC <sub>0%</sub>		16	17,95	
AC <sub>10%</sub>		16		20,85
Sig.			0,94	1,00

## APENDICE II

Tabela 1. Análise descritiva da Taxa de Compactação (TxC) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	2	23,35	1,09	4,68	22,57	24,12
170°C – AC <sub>5%</sub>	2	25,03	0,73	2,90	24,51	25,54
170°C – AC <sub>10%</sub>	2	26,98	1,92	7,12	25,62	28,34
190°C – AC <sub>0%</sub>	2	27,15	0,20	0,74	27,01	27,30
190°C – AC <sub>5%</sub>	2	29,33	1,22	4,18	28,46	30,19
190°C – AC <sub>10%</sub>	2	28,95	1,59	5,48	27,83	30,07

Tabela 2. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na Taxa de Compactação (TxC) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
TxC	Entre Grupos	52,5	5	10,5	6,65	0,02*
	Dentro dos Grupos	9,5	6	1,6		
	Total	62,0	11			

Tabela 3. Teste de Tukey para a Taxa de compactação (TxC) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )	
		1	2
170°C – AC <sub>0%</sub>	2	23,35	
170°C – AC <sub>5%</sub>	2	25,03	25,03
170°C – AC <sub>10%</sub>	2	26,98	26,98
190°C – AC <sub>0%</sub>	2	27,16	27,16
190°C – AC <sub>10%</sub>	2		28,95
190°C – AC <sub>5%</sub>	2		29,33
Sig.		0,14	0,09

Tabela 4. Análise descritiva da Taxa de Densificação (TxD) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	2	20,08	1,68	8,35	18,89	21,26
170°C – AC <sub>5%</sub>	2	23,57	1,52	6,47	22,50	24,65
170°C – AC <sub>10%</sub>	2	29,17	0,93	3,18	28,51	29,82
190°C – AC <sub>0%</sub>	2	26,08	0,83	3,18	25,49	26,67
190°C – AC <sub>5%</sub>	2	31,74	1,64	5,17	30,58	32,90
190°C – AC <sub>10%</sub>	2	30,95	2,73	8,83	29,01	32,88

Tabela 5. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na Taxa de Densificação (TxD) da madeira de *Pinus sylvestris*

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
TxD	Entre Grupos	206,4	5	41,3	14,70	0,00*
	Dentro dos Grupos	16,9	6	2,8		
	Total	223,3	11			

Tabela 6. Teste de Tukey para a Taxa de densificação (TxD) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )		
		1	2	3
170°C – AC <sub>0%</sub>	2	20,08		
170°C – AC <sub>5%</sub>	2	23,58	23,58	
190°C – AC <sub>0%</sub>	2	26,08	26,08	26,08
170°C – AC <sub>10%</sub>	2		29,17	29,17
190°C – AC <sub>10%</sub>	2			30,95
190°C – AC <sub>5%</sub>	2			31,74
Sig.		0,08	0,10	0,10

Tabela 7. Análise descritiva da Perda de Massa (PM) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	2	7,97	0,03	0,35	7,95	7,99
170°C – AC <sub>5%</sub>	2	7,36	0,24	3,27	7,19	7,53
170°C – AC <sub>10%</sub>	2	7,18	0,30	4,14	6,97	7,39
190°C – AC <sub>0%</sub>	2	9,67	0,35	3,66	9,42	9,92
190°C – AC <sub>5%</sub>	2	8,79	0,07	0,80	8,74	8,84
190°C – AC <sub>10%</sub>	2	8,59	0,13	1,56	8,49	8,68

Tabela 8. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na Perda de Massa (PM) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
PM	Entre Grupos	8,9	5	1,8	36,10	0,00*
	Dentro dos Grupos	0,3	6	0,0		
	Total	9,2	11			

Tabela 9. Teste de Tukey para a Perda de massa (PM) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha=0,05$ )		
		1	2	3
170°C – AC <sub>10%</sub>	2	7,18		
170°C – AC <sub>5%</sub>	2	7,36		
170°C – AC <sub>0%</sub>	2	7,97	7,97	
190°C – AC <sub>10%</sub>	2		8,59	
190°C – AC <sub>5%</sub>	2		8,79	8,79
190°C – AC <sub>0%</sub>	2			9,67
Sig.		0,08	0,07	0,05

Tabela 10. Análise descritiva da Densidade aparente ( $\rho$ ) após a densificação da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	2	0,71	0,02	2,50	0,69	0,72
170°C – AC <sub>5%</sub>	2	0,70	0,01	1,12	0,69	0,70
170°C – AC <sub>10%</sub>	2	0,74	0,02	2,62	0,73	0,75
190°C – AC <sub>0%</sub>	2	0,73	0,00	0,40	0,73	0,74
190°C – AC <sub>5%</sub>	2	0,72	0,03	4,15	0,70	0,74
190°C – AC <sub>10%</sub>	2	0,74	0,01	1,88	0,73	0,75

Tabela 11. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na Densidade aparente ( $\rho$ ) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
$\rho$	Entre Grupos	0,003	5	0,001	1,95	0,22NS
	Dentro dos Grupos	0,002	6	0,000		
	Total	0,004	11			

Tabela 12. Análise descritiva para a propriedade de Absorção de água após 2 horas de imersão (AA 2h) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	58,97	2,77	0,05	54,65	62,40
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	33,33	6,49	0,19	26,18	46,71
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	44,16	9,75	0,22	32,25	57,63
190°C – AC <sub>0%</sub>	8	60,30	11,46	0,19	38,94	70,83
190°C – AC <sub>5%</sub>	8	78,08	5,10	0,07	70,23	84,60
190°C – AC <sub>10%</sub>	8	69,01	3,25	0,05	64,47	74,00

Tabela 13. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de Absorção de água após 2 horas de imersão (AA 2h) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
AA2h	Entre Grupos	10625,4	5	2125,1	40,79	0,00*
	Dentro dos Grupos	2188,1	42	52,1		
	Total	12813,5	47			

Tabela 14. Teste de Tukey para a Absorção de água em 2 horas de imersão (AA 2h) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )			
		1	2	3	4
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	33,33			
170°C – AC <sub>10%</sub>	8		44,16		
170°C – AC <sub>0%</sub>	8			58,97	
190°C – AC <sub>0%</sub>	8			60,30	
190°C – AC <sub>10%</sub>	8			69,01	69,01
190°C – AC <sub>5%</sub>	8				78,08
Sig.		1,00	1,00	0,08	0,14

Tabela 15. Análise descritiva para as propriedades de Absorção de água após 24 horas de imersão (AA 24h) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	70,91	3,49	0,05	64,57	73,85
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	70,08	4,30	0,06	64,00	75,51
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	69,48	6,55	0,09	58,85	77,49
190°C – AC <sub>0%</sub>	8	75,60	3,67	0,05	70,12	80,56
190°C – AC <sub>5%</sub>	8	85,09	3,89	0,05	79,00	90,55
190°C – AC <sub>10%</sub>	8	78,33	2,57	0,03	73,98	82,02

Tabela 16. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados nas propriedades de Absorção de água após 24 horas de imersão (AA 24h) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
AA24h	Entre Grupos	1356,0	5	271,2	15,51	0,00*
	Dentro dos Grupos	734,6	42	17,5		
	Total	2090,6	47			

Tabela 17. Teste de Tukey para a Absorção de água após 24 horas de imersão (AA 24h) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha=0,05$ )		
		1	2	3
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	69,48		
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	70,08		
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	70,91		
190°C – AC <sub>0%</sub>	8		75,60	
190°C – AC <sub>10%</sub>	8		78,33	78,33
190°C – AC <sub>5%</sub>	8			85,09
Sig.		0,21	0,38	0,08

Tabela 18. Análise descritiva para a propriedade de Teor de Umidade de Equilíbrio (TUE) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	8,41	0,54	6,45	7,69	9,18
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	6,80	0,91	13,39	5,91	7,80
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	6,98	1,19	17,01	5,51	8,56
190°C – AC <sub>0%</sub>	8	8,33	0,43	5,19	7,74	8,80
190°C – AC <sub>5%</sub>	8	6,63	0,74	11,16	5,79	7,38
190°C – AC <sub>10%</sub>	8	6,76	1,00	14,73	5,52	7,79

Tabela 19. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de Teor de Umidade de Equilíbrio (TUE) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
TUE	Entre Grupos	27,1	5	5,4	7,64	0,00*
	Dentro dos Grupos	29,8	42	0,7		
	Total	56,9	47			

Tabela 20. Teste de Tukey para o Teor de Umidade de Equilíbrio (TUE) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha=0,05$ )	
		1	2
190°C – AC <sub>5%</sub>	8	6,63	
190°C – AC <sub>10%</sub>	8	6,76	
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	6,80	
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	6,98	
190°C – AC <sub>0%</sub>	8		8,33
170°C – AC <sub>0%</sub>	8		8,41
Sig.		0,96	1,00

Tabela 21. Análise descritiva para a propriedade de Inchamento em espessura após 2 horas de imersão (IE 2h) da madeira de *Pinus sylvestris*. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	28,73	11,93	0,42	12,76	43,46
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	20,96	4,25	0,20	16,40	27,10
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	21,55	6,81	0,32	12,72	31,58
190°C – AC <sub>0%</sub>	8	33,73	7,30	0,22	20,01	41,75
190°C – AC <sub>5%</sub>	8	42,22	8,49	0,20	28,63	53,32
190°C – AC <sub>10%</sub>	8	29,30	3,77	0,13	24,16	33,07

Tabela 22. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de Inchamento em espessura após 2 horas de imersão (IE 2h) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
IE2h	Entre Grupos	2530,0	5	506,0	8,77	0,00*
	Dentro dos Grupos	2423,2	42	57,7		
	Total	4953,1	47			

Tabela 23. Teste de Tukey para a Inchamento em espessura após 2 horas de imersão (IE 2h) da madeira de *Pinus sylvestris*. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )		
		1	2	3
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	20,96		
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	21,55		
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	28,73	28,73	
190°C – AC <sub>10%</sub>	8	29,30	29,30	
190°C – AC <sub>0%</sub>	8		33,73	33,73
190°C – AC <sub>5%</sub>	8			42,22
Sig.		0,26	0,77	0,24

Tabela 24. Análise descritiva para a propriedade de Inchamento em espessura após 24 horas de imersão (IE 24h) da madeira de *Pinus sylvestris*. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	38,23	5,33	0,14	27,79	43,09
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	21,10	4,43	0,21	16,14	27,19
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	23,82	6,13	0,26	14,04	32,03
190°C – AC <sub>0%</sub>	8	39,44	2,38	0,06	35,79	42,26
190°C – AC <sub>5%</sub>	8	42,94	7,78	0,18	30,30	53,65
190°C – AC <sub>10%</sub>	8	30,99	3,35	0,11	25,81	34,58

Tabela 25. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de Inchamento em espessura após 24 horas de imersão (IE 24h) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
IE24h	Entre Grupos	3312,0	5	662,4	23,40	0,00*
	Dentro dos Grupos	1189,2	42	28,3		
	Total	4501,2	47			

Tabela 26. Teste de Tukey para a Inchamento em espessura após 24 horas de imersão (IE 24h) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )			
		1	2	3	4
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	21,10			
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	23,82	23,82		
190°C – AC <sub>10%</sub>	8		30,99	30,99	
170°C – AC <sub>0%</sub>	8			38,23	38,23
190°C – AC <sub>0%</sub>	8				39,44
190°C – AC <sub>5%</sub>	8				42,94
Sig.		0,90	0,09	0,08	0,47

Tabela 27. Análise descritiva para a propriedade de Taxa de Não-Retorno em Espessura (TNRE) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
170°C – AC <sub>0%</sub>	8	30,35	5,24	0,17	20,00	35,43
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	12,62	3,81	0,30	8,09	17,82
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	14,87	5,06	0,34	6,70	21,71
190°C – AC <sub>0%</sub>	8	31,04	2,10	0,07	27,73	33,65
190°C – AC <sub>5%</sub>	8	31,03	6,51	0,21	20,28	39,86
190°C – AC <sub>10%</sub>	8	21,49	2,56	0,12	17,92	24,42

Tabela 28. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de Taxa de Não-Retorno em Espessura (TNRE) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
TNRE	Entre Grupos	2856,8	5	571,4	28,35	0,00*
	Dentro dos Grupos	846,6	42	20,2		
	Total	3703,3	47			



Tabela 29. Teste de Tukey para a propriedade de Taxa de Não-Retorno em Espessura (TNRE) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )		
		1	2	3
170°C – AC <sub>5%</sub>	8	12,62		
170°C – AC <sub>10%</sub>	8	14,87	14,87	
190°C – AC <sub>10%</sub>	8		21,49	
170°C – AC <sub>0%</sub>	8			30,35
190°C – AC <sub>5%</sub>	8			31,03
190°C – AC <sub>0%</sub>	8			31,04
Sig.		0,91	0,06	1,00

Tabela 30. Análise descritiva do potencial hidrogeniônico (pH) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
Testemunha	3	4,51	0,27	6,05	4,22	4,77
170°C – AC <sub>0%</sub>	3	4,36	0,07	1,67	4,28	4,42
170°C – AC <sub>5%</sub>	3	2,87	0,10	3,55	2,76	2,95
190°C – AC <sub>10%</sub>	3	2,17	0,14	6,24	2,04	2,31

Tabela 31. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de potencial hidrogeniônico (pH) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
pH	Entre Grupos	11,738	3	3,913	144,119	0,00*
	Dentro dos Grupos	0,217	8	0,027		
	Total	11,955	11			

Tabela 32. Teste de Tukey para a propriedade de potencial hidrogeniônico (pH) da madeira de *Pinus sylvestris*. de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )		
		1	2	3
170°C – AC <sub>10%</sub>	3	2,17		
170°C – AC <sub>5%</sub>	3		2,87	
170°C – AC <sub>0%</sub>	3			4,36
Testemunha	3			4,51
Sig.		1	1	0,65

Tabela 33. Análise descritiva da resistência a abrasão ( $\Delta t$ ) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	Propriedade	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
Testemunha	$\Delta t$	5	3,10	0,11	3,43	2,95	3,20
170°C – AC <sub>0%</sub>	$\Delta t$	5	3,07	0,16	5,10	2,92	3,25
170°C – AC <sub>5%</sub>	$\Delta t$	5	2,68	0,14	5,28	2,51	2,85
170°C – AC <sub>10%</sub>	$\Delta t$	5	2,05	0,07	3,57	1,99	2,15

Tabela 34. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de resistência a abrasão ( $\Delta t$ ) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
$\Delta t$	Entre Grupos	3,616	3	1,205	78,863	0,00*
	Dentro dos Grupos	0,245	16	0,015		
	Total	3,86	19			

Tabela 35. Teste de Tukey para a propriedade de resistência a abrasão ( $\Delta t$ ) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

$\Delta t$	Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha=0,05$ )		
			1	2	3
	170°C – AC <sub>10%</sub>	5	2,05		
	170°C – AC <sub>5%</sub>	5		2,68	
	170°C – AC <sub>0%</sub>	5			3,07
	Testemunha	5			3,10
	Sig.		1,00	1,00	0,98

Tabela 36. Análise descritiva da taxa de desgaste (TD) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	Propriedade	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
Testemunha	TD	5	13,23	2,00	1511,80	10,97	15,99
170°C – AC <sub>0%</sub>	TD	5	11,62	0,87	748,76	10,20	12,50
170°C – AC <sub>5%</sub>	TD	5	9,60	0,56	579,98	8,80	10,10
170°C – AC <sub>10%</sub>	TD	5	6,58	1,05	1599,85	5,26	7,98

Tabela 37. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de taxa de desgaste (TD) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
TD	Entre Grupos	0,012	3	0,004	26,556	0
	Dentro dos Grupos	0,002	16	0		
	Total	0,015	19			

Tabela 38. Teste de Tukey para a propriedade de taxa de desgaste (TD) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

TD	Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha=0,05$ )		
			1	2	3
	170°C – AC <sub>10%</sub>	5	6,58		
	170°C – AC <sub>5%</sub>	5		9,60	
	170°C – AC <sub>0%</sub>	5		11,62	11,62
	Testemunha	5			13,23
	Sig.		1,00	0,09	0,21

Tabela 39. Análise descritiva da Luminosidade (L) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
Testemunha	50	77,29	1,61	2,08	74,51	81,57
170°C – AC <sub>0%</sub>	50	62,23	4,13	6,64	51,65	70,50
170°C – AC <sub>5%</sub>	50	29,41	3,29	11,19	25,30	35,73
170°C – AC <sub>10%</sub>	50	27,57	2,81	10,20	24,35	34,45

Tabela 40. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de Luminosidade (L) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
L	Entre Grupos	90904,4	3	30301,5	3155,76	0,00*
	Dentro dos Grupos	1881,99	196	9,60196		
	Total	92786,4	199			

Tabela 41. Teste de Tukey para a propriedade de Luminosidade (L) da madeira de *Pinus sylvestris*. de acordo com os tratamentos avaliados.

L		Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )			
Tratamento	N	1	2	3	4
170°C – AC <sub>10%</sub>	50	27,57			
170°C – AC <sub>5%</sub>	50		29,41		
170°C – AC <sub>0%</sub>	50			62,23	
Testemunha	50				77,29
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

Tabela 42. Análise descritiva do componente verde-vermelho (a) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
Testemunha	50	6,07	1,17	19,26	4,16	8,74
170°C – AC <sub>0%</sub>	50	10,65	1,06	9,93	8,07	13,47
170°C – AC <sub>5%</sub>	50	10,94	4,28	39,17	3,39	18,31
170°C – AC <sub>10%</sub>	50	8,78	3,70	42,18	2,68	16,96

Tabela 43. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de componente verde-vermelho (a) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
(a)	Entre Grupos	753,872	3	251,291	29,0807	0,00*
	Dentro dos Grupos	1693,66	196	8,64114		
	Total	2447,54	199			

Tabela 44. Teste de Tukey para a propriedade de componente verde-vermelho (a) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

(a)		Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )		
Tratamento	N	1	2	3
Testemunha	50	6,07		
170°C – AC <sub>10%</sub>	50		8,78	
170°C – AC <sub>0%</sub>	50			10,65
170°C – AC <sub>5%</sub>	50			10,94
Sig.		1,00	1,00	1,00

Tabela 45. Análise descritiva do componente azul-amarelo (b) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
Testemunha	50	25,47	1,98	7,76	22,18	32,49
170°C – AC <sub>0%</sub>	50	28,12	1,64	5,82	24,57	32,03
170°C – AC <sub>5%</sub>	50	8,84	5,83	65,89	1,49	18,98
170°C – AC <sub>10%</sub>	50	5,98	4,40	73,59	1,19	16,81

Tabela 46. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de componente azul-amarelo (b) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
(b)	Entre Grupos	19172,3	3	6390,77	426,674	0,00*
	Dentro dos Grupos	2935,71	196	14,9781		
	Total	22108	199			

Tabela 47. Teste de Tukey para a propriedade de componente azul-amarelo (b) da madeira de *Pinus sylvestris*. de acordo com os tratamentos avaliados.

(b)	Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )			
			1	2	3	4
	170°C – AC <sub>10%</sub>	50	5,98			
	170°C – AC <sub>5%</sub>	50		8,84		
	Testemunha	50			25,47	
	170°C – AC <sub>0%</sub>	50				28,12
	Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

Tabela 48. Análise descritiva do componente Saturação (C) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
Testemunha	50	26,20	2,17	8,28	22,61	33,55
170°C – AC <sub>0%</sub>	50	30,08	1,77	5,87	26,61	34,14
170°C – AC <sub>5%</sub>	50	14,24	6,87	48,26	3,91	25,69
170°C – AC <sub>10%</sub>	50	10,73	5,55	51,78	2,93	23,88

Tabela 49. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de Saturação (C) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
(C)	Entre Grupos	12938,6	3	4312,87	200,758	0,00*
	Dentro dos Grupos	4210,65	196	21,4829		
	Total	17149,2	199			

Tabela 50. Teste de Tukey para a propriedade de componente Saturação (C) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

(C)	Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )			
			1	2	3	4
	170°C – AC <sub>10%</sub>	50	10,73			
	170°C – AC <sub>5%</sub>	50		14,24		
	Testemunha	50			26,20	
	170°C – AC <sub>0%</sub>	50				30,08
	Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

Tabela 51. Análise descritiva do componente ângulo de tinta (h°) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
Testemunha	50	76,71	1,64	2,14	73,04	79,83
170°C – AC <sub>0%</sub>	50	69,28	1,59	2,30	64,90	72,60
170°C – AC <sub>5%</sub>	50	35,01	9,73	27,79	19,99	49,50
170°C – AC <sub>10%</sub>	50	31,07	7,20	23,16	19,47	46,67

Tabela 52. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de ângulo de tinta (h°) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
h°	Entre Grupos	81566,7	3	27188,9	717,158	0,00*
	Dentro dos Grupos	7430,75	196	37,912		
	Total	88997,4	199			

Tabela 53. Teste de Tukey para a propriedade de componente ângulo de tinta (h°) da madeira de *Pinus sylvestris*. de acordo com os tratamentos avaliados.

h°		Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )			
Tratamento	N	1	2	3	4
170°C – AC <sub>10%</sub>	50	31,07			
170°C – AC <sub>5%</sub>	50		35,01		
170°C – AC <sub>0%</sub>	50			69,28	
Testemunha	50				76,71
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

Tabela 54. Análise descritiva do componente ângulo de contato (°) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
Testemunha	450	5,62	12,45	221,59	0,00	59,17
170°C – AC <sub>0%</sub>	450	54,80	16,00	29,20	31,56	71,27
170°C – AC <sub>5%</sub>	450	63,04	9,51	15,09	48,74	83,51
170°C – AC <sub>10%</sub>	450	83,60	5,70	6,82	75,87	94,71

Tabela 55. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de ângulo de contato (°) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
Ângulo de contato	Entre Grupos	491880,4	3	163960,1	12199,41	0,00*
	Dentro dos Grupos	79607,78	1796	13,44		
	Total	571488,2	1799			

Tabela 56. Teste de Tukey para a propriedade de componente ângulo de tinta (h°) da madeira de *Pinus sylvestris*. de acordo com os tratamentos avaliados.

Ângulo de contato		Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )			
Tratamento	N	1	2	3	4
Testemunha	450	5,62			
170°C – AC <sub>0%</sub>	450		54,80		
170°C – AC <sub>5%</sub>	450			63,04	
170°C – AC <sub>10%</sub>	450				83,60
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00

Tabela 57. Análise descritiva da propriedade de Dureza Janka (fH) da madeira de *Pinus sylvestris* de acordo com os tratamentos avaliados.

Tratamento	Propriedade	N	Média	D. Padrão	C.V. (%)	Mínimo	Máximo
Testemunha	fH	10	3364,22	278,39	8,28	2858,88	3824,02
170°C – AC <sub>0%</sub>	fH	10	3634,25	595,01	16,37	2307,92	4405,45
170°C – AC <sub>5%</sub>	fH	10	4258,98	181,60	4,26	4046,66	4570,67
170°C – AC <sub>10%</sub>	fH	10	4506,16	400,98	8,90	4124,57	5445,97

Tabela 58. Análise de variância para o efeito dos tratamentos aplicados na propriedade de Dureza Janka (fH) da madeira de *Pinus sylvestris*.

Propriedade	Fonte de Variação	SQ	gl	QM	F	Sig.
fH	Entre Grupos	3801117,8	1	3801117,8	14,77	0,00*
	Dentro dos Grupos	4633365,7	18	257409,2		
	Total	8434483,5	19			

Tabela 59. Teste de Tukey para a propriedade de Dureza Janka (fH) da madeira de *Pinus sylvestris*. de acordo com os tratamentos avaliados.

fH	Tratamento	N	Nível de significância ( $\alpha= 0,05$ )	
			1	2
	Testemunha	10	3364,22	
	170°C – AC <sub>0%</sub>	10	3634,25	
	170°C – AC <sub>5%</sub>	10		4258,98
	170°C – AC <sub>10%</sub>	10		4506,16
	Sig.		0,43	0,51



