



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE FLORESTAS  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

**DALLYENE DA SILVA POUBEL**

**EFEITO DA TERMORRETIFICAÇÃO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS  
DA MADEIRA NORMAL E DE COMPRESSÃO  
DE *Pinus caribaea* Morelet**

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Rosilei A. Garcia  
Orientadora

Seropédica, RJ  
Julho-2011



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE FLORESTAS  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

**DALLYENE DA SILVA POUBEL**

**EFEITO DA TERMORRETIFICAÇÃO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS  
DA MADEIRA NORMAL E DE COMPRESSÃO  
DE *Pinus caribaea* Morelet**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Florestal, como requisito parcial para obtenção do Título de Engenheira Florestal, Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Rosilei A. Garcia  
Orientadora

Seropédica, RJ  
Julho-2011

**EFEITO DA TERMORRETIFICAÇÃO NAS PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS  
DA MADEIRA NORMAL E DE COMPRESSÃO  
DE *Pinus caribaea* Morelet**

Comissão examinadora

Monografia aprovada em 17 de junho de 2011.

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Rosilei A. Garcia  
UFRRJ/IF/DPF  
Orientadora

Prof. Dr. Roberto Carlos Costa Lelis  
UFRRJ/IF/DPF  
Membro

Dr<sup>a</sup> Gilmara Pires de Moura Palermo  
Engenheira Florestal  
Doutora em Ciências Ambientais e Florestais  
Membro

## DEDICATÓRIA

*À Deus,  
Aos meus queridos pais Teresa Barbosa da Silva e Ubirajara Poubel,  
À minha irmã Kedleyne da Silva Poubel,  
À minha amada tia avó Clélia de Oliveira Pereira,  
Ao meu namorado Rafael Fernandes da Costa Palma.*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus pelo seu amor, sabedoria e força durante toda a minha trajetória.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), por conceder a oportunidade de me formar em Engenharia Florestal e pelos momentos únicos dos quais nunca esquecerei e destes sentirei saudades.

À Fundação Carlos Chagas de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro concedido através da bolsa de Iniciação Científica.

À professora Rosilei A. Garcia, pela excelente orientação, ensinamento e companheirismo durante meus trabalhos de pesquisa.

Ao professor Heber dos Santos Abreu, por ter cedido o Laboratório de Química da Madeira para execução de parte deste trabalho e ensinamento.

Aos meus pais, Ubirajara Poubel e Teresinha Barbosa da Silva, por terem sido excelentes, meus exemplos e meus principais inspiradores para toda a vida. À minha irmã Kedleyne da Silva Poubel, pelo apoio. A minha tia avó, Clélia de Oliveira Pereira, embora não se encontre entre nós, é um grande exemplo de força e de mulher guerreira (saudades imensas). Ao meu namorado, Rafael Fernandes da Costa Palma, pelo amor e carinho, e pela sua presença em horas mais difíceis.

Não poderia esquecer as pessoas que colaboraram para que este trabalho fosse concluído: José Carlos Dateito, amigo e companheiro; Gisely Lima Oliveira, uma pessoa especial que Deus colocou no meu caminho e Wanessa Aparecida dos Santos, amiga para todas as horas.

Aos amigos, Carlos Henrique da Rocha Gonçalves, Letícia Maria Alves Ramos, Pollyanna Rodrigues de O. dos Santos, Nicelle Mendes, Michel Cardoso Vieira e Luana Patrocínio que proporcionaram estes cinco anos de graduação agradáveis e divertidos.

À todos, minha eterna gratidão.

## RESUMO

Os objetivos deste estudo foram avaliar o efeito da termorretificação nas propriedades físicas, na composição química e na cor da madeira normal e da madeira de compressão de *Pinus caribaea* Morelet. Amostras de 25 x 25 x 50 mm foram termorretificadas sob duas temperaturas: 200 e 220°C durante 2 horas em uma estufa ELETROlab<sup>®</sup>. As propriedades físicas determinadas foram a densidade aparente, o teor de umidade de equilíbrio, as contrações/ inchamentos lineares e volumétricos e a perda de massa. Para as análises químicas, foram determinados os teores de extrativos após extração com três solventes orgânicos (ciclohexano, acetato de etila e metanol) utilizando-se um extrator Soxhlet após 24 horas ininterruptas para cada solvente; e os teores de lignina de Klason, holocelulose e  $\alpha$ -celulose. As análises colorimétricas foram realizadas através do sistema CIE-L\*a\*b\* com o auxílio do espectrofotômetro portátil CM 2600d da Konica Minolta. Os resultados indicaram uma redução no teor de umidade de equilíbrio e nas variações dimensionais (contrações/ inchamentos) após a termorretificação, independente do tipo de madeira. A madeira de compressão apresentou maior inchamento longitudinal que a madeira normal, entretanto após a termorretificação, as melhorias foram similares entre os dois tipos de madeira. As madeiras termorretificadas à 200 e 220°C apresentaram perdas de peso de 9,94 e 21,03%, respectivamente. A termorretificação promoveu um aumento no teor de lignina e uma redução nos teores de holocelulose e  $\alpha$ -celulose, indicando a ocorrência de degradação térmica de componentes da madeira. Os componentes químicos da madeira de compressão foram mais susceptíveis à degradação térmica que a madeira normal. A termorretificação causou um escurecimento na madeira, sendo este mais acentuado à 220°C, podendo assim agregar maior valor a madeira de *Pinus caribaea* através da criação de novos padrões de cor.

**Palavras-chave:** colorimetria, estabilidade dimensional, madeira de reação, modificação química, sistema CIE-L\*a\*b\*, termorretificação.

## ABSTRACT

The objectives of this study were to evaluate the effect of heat treatment on physical properties, chemical composition and color of normal and compression woods of *Pinus caribaea* Morelet. Samples of 25 x 25 x 50 mm were heat-treated under two different temperatures: 200 and 220°C in an ELETROlab<sup>®</sup> oven. The physical properties determined were density, equilibrium moisture content, volumetric and linear swelling/ shrinkage and mass loss. For chemical analysis, extractive contents were determined after extraction with three organic solvents (cyclohexane, ethyl acetate and methanol) by using a Soxhlet extractor after 24 hours for each solvent. Also, Klason lignin, holocellulose and  $\alpha$ -cellulose contents were determined. Colour measurements were performed on the CIE-L\*a\*b\* system by using the CM 2600d spectrophotometer from Konica Minolta. The results indicated a reduction in equilibrium moisture content and swelling/ shrinkage following heat-treatment, independent of wood type. The compression wood showed higher longitudinal swelling than normal wood, however, after heat-treatment, the improvements were similar between both wood types. Samples heat-treated at 200 and 220°C had weight losses of 9.94 and 21.03%, respectively. The heat-treatment promoted an increase in lignin content and a decrease in holocellulose and  $\alpha$ -cellulose contents, indicating the occurrence of thermal degradation of wood compounds. Chemical compounds of compression wood were more susceptible to thermal degradation than normal wood. The heat treatment caused the darkening of the wood, which was more accentuated at 220°C, and this could provide greater value to *Pinus caribaea* wood by the creation of new standards for color.

**Keywords:** colorimetry, dimensional stability, reaction wood, chemical modification, CIE-L\*a\*b\* system, heat treatment.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1 Objetivo geral.....	2
2.2 Objetivos específicos.....	2
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	2
3.1 Características da espécie estudada.....	2
3.2 Madeira de compressão.....	4
3.3 Tratamento de termorretificação.....	6
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	7
4.1 Matéria prima e tratamento de termorretificação.....	7
4.2 Determinação das propriedades físicas da madeira.....	8
4.3 Caracterização química da madeira.....	9
4.3.1 Preparação da madeira livre de extrativos.....	9
4.3.2 Determinação do teor de lignina de Klason.....	9
4.3.3 Determinação da holocelulose por cloração.....	10
4.3.4 Determinação do teor de $\alpha$ -celulose.....	10
4.4 Determinação da cor através do sistema CIE-L*a*b*.....	11
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	12
5.1 Propriedades físicas da madeira termorretificada.....	12
5.2 Propriedades químicas da madeira termorretificada.....	16
5.3 Cor da madeira termorretificada.....	20
6. CONCLUSÕES.....	24
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	25



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Distribuição da ocorrência natural e exótica da espécie de *Pinus caribaea* Morelet (adaptado de ORWA *et al.*, 2009).....3
- Figura 2. Estrutura anatômica microscópica da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. (A) Seção transversal: traqueídeos axiais dos lenhos inicial e tardio e canal resinífero com células epiteliais de paredes finas. (B) Seção longitudinal radial: pontoações areoladas predominantemente unisseriadas, raios heterogêneos com traqueídeos radiais. (C) Seção longitudinal tangencial: raios unisseriados e fusiformes (adaptado de FERREIRA, 2009).....3
- Figura 3. (A) Árvore de conífera contendo madeira de compressão. (B) e (C) Seção transversal de um disco contendo medula descentralizada e madeira de compressão (adaptado de HOADLEY, 2000).....4
- Figura 4. (A) e (B) Madeira de compressão moderada e severa em *Pinus radiata* (seção transversal). (C) Traqueídes da madeira de compressão de *Pinus radiata* com nervura helicoidal na camada S<sub>2</sub> da parede secundária (seção transversal). (D) Estrutura da parede das traqueídes da madeira normal e de compressão, respectivamente (adaptado de WALKER, 2006; YEH, 2005; e DONALDSON *et al.*, 2004).....5
- Figura 5. (A) Aparelho rotavapor utilizado para retirar excesso de solvente. (B) Extrativos obtidos após retirada do excesso do solvente para a madeira de compressão não termorretificada e termorretificadas à 200 e 220°C e para a madeira normal não termorretificada e termorretificadas à 200 e 220°C, respectivamente.....9
- Figura 6. (A) Espaço de cor tridimensional do sistema CIE-L\*a\*b\*. Coordenada L\*: luminosidade. Coordenadas a\* e b\*: variáveis cromáticas. Coordenadas C\* e h: saturação e ângulo de coloração, respectivamente. (B) Diagrama de cromaticidade a\*, b\* (adaptado de JOHANSSON, 2005 KONICA MINOLTA SENSING Inc., 1998).....11
- Figura 7. Densidade aparente da madeira normal e compressão de *Pinus caribaea* Morelet não termorretificadas e termorretificadas à 200 e 220°C.....14
- Figura 8. Teor de umidade de equilíbrio da madeira normal e compressão de *Pinus caribaea* Morelet não termorretificadas e termorretificadas à 200 e 220°C.....14
- Figura 9. Contração da madeira normal e de compressão de *Pinus caribaea* Morelet não termorretificadas e termorretificadas à 200 e 220°C.....15
- Figura 10. Inchamento da madeira normal e de compressão de *Pinus caribaea* Morelet não termorretificadas e termorretificadas à 200 e 220°C.....15
- Figura 11. Teor de lignina (%) da madeira normal e de compressão de *Pinus caribaea* Morelet não termorretificadas e termorretificadas à 200 e 220°C.....17

Figura 12. Teor de holocelulose (%) da madeira normal e de compressão da madeira de <i>Pinus caribaea</i> Morelet não termorretificadas e termorretificadas à 200 e 220°C.....	19
Figura 13. Teor de $\alpha$ -celulose (%) da madeira normal e de compressão da madeira de <i>Pinus caribaea</i> Morelet não termorretificadas e termorretificadas à 200 e 220°C.....	19
Figura 14. Alteração da cor da madeira de <i>Pinus caribaea</i> Morelet após a termorretificação. (A) Madeira não termorretificada. (B) e (C) Madeiras termorretificadas à 200 e 220°C, respectivamente.....	20
Figura 15. Coordenadas de cor obtidas nas seções longitudinal radial (L*-radial, a*-radial e b*-radial) e longitudinal tangencial (L*-tang., a*-tang. e b*-tang.) para a madeira de <i>Pinus caribaea</i> Morelet. (A) Madeira não termorretificada. (B) e (C) Madeiras termorretificadas à 200 e 220°C, respectivamente.....	22
Figura 16. Correlação entre o teor de extrativos e a coordenada cromática a* (vermelho) da madeira termorretificada de <i>Pinus caribaea</i> Morelet.....	23
Figura 17 Correlações entre os teores de holoceluloses e de $\alpha$ -celulose e a luminosidade (L*) da madeira termorretificada de <i>Pinus caribaea</i> Morelet.....	24

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1. Estatística descritiva (média, desvio padrão e coeficiente de variação) e valor F obtido pela análise de variância (ANOVA) para as propriedades físicas das madeiras normal e de compressão não termorretificadas e termorretificadas de *Pinus caribaea* Morelet.....13
- Tabela 2. Estatística descritiva (média, desvio padrão e coeficiente de variação) e valor F obtido pela análise de variância (ANOVA) para as propriedades químicas das madeiras normal e de compressão não termorretificadas e termorretificadas de *Pinus caribaea* Morelet.....18
- Tabela 3. Estatística descritiva (média, desvio padrão e coeficiente de variação) e valor F obtido pela análise de variância (ANOVA) para as coordenadas de cor das madeiras normal e de compressão não termorretificadas e termorretificadas de *Pinus caribaea* Morelet.....21
- Tabela 4. Correlação de Pearson entre os componentes químicos e as coordenadas de cor da madeira termorretificada de *Pinus caribaea* Morelet.....23

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios para os pesquisadores na área de tecnologia da madeira tem sido encontrar soluções para a instabilidade dimensional e durabilidade natural da madeira. Recentemente, vários trabalhos têm demonstrado a melhoria destas propriedades quando a madeira é tratada termicamente, tratamento conhecido como termorreificação (GARCIA *et al.*, 2006; KAMDEM *et al.*, 2002; VIITANIEMI & JÄMSÄ, 1994). Entre as melhorias proporcionadas por este tratamento estão a maior resistência à absorção de água, a menor variação dimensional, o menor teor de umidade de equilíbrio e a maior durabilidade natural da madeira.

Normalmente, os tratamentos térmicos são realizados com temperaturas de 150 à 240°C e durações variando entre 15 minutos e 24 horas dependendo do processo, do tamanho da amostra, do teor de umidade da madeira, da espécie – devido sua composição química e estrutura anatômica – e das características desejadas ao produto final (KAMDEM *et al.*, 2002).

No Brasil, o tratamento térmico (termorreificação) da madeira tem sido realizado à temperaturas próximas de 200°C e aplicado para algumas espécies nativas tais como *Simarouba amara* Aubl. (marupá), *Sextonia rubra* (Mez) van der Werff (louro-vermelho) e *Cariniana micrantha* Ducke (jequitibá-rosa), e principalmente para espécies exóticas, tais como *Eucalyptus* spp e *Pinus* spp (GARCIA *et al.*, 2011; PALERMO, 2010; CALONEGO, 2009; GOUVEIA, 2008; AZEVEDO & QUIRINO, 2006; BRITO *et al.*, 2006; BORGES & QUIRINO, 2004; PINCELLI *et al.*, 2002).

Além da maior estabilidade dimensional e durabilidade natural, a madeira termorreificada apresenta outras características tais como cor escura, perda de massa – devido a degradação dos componentes da madeira, alterações químicas, maior capacidade de isolamento térmico e não requer a utilização de preservativos químicos o que representa uma vantagem sob o ponto de vista ecológico (KAMDEM *et al.*, 2002). Por outro lado, os tratamentos de termorreificação agregam à madeira uma baixa resistência mecânica quando realizado em condições severas de temperatura e tempo, o que pode comprometer a aplicação do material para fins estruturais (GARCIA *et al.*, 2011; CALONEGO, 2009; UNSAL *et al.*, 2003).

A madeira de *Pinus* spp tem sido uma das mais estudadas no processo de termorreificação a fim de agregar maior valor ao produto final já que a mesma apresenta características indesejáveis tais como baixa durabilidade, baixa estabilidade dimensional e cor pálida (THERMOWOOD HANDBOOK, 2003; RAPP, 2001). Segundo ALA-VIIKARI (2008), cerca de 44% da madeira termorreificada pelo processo ThermoWood® em 2003 foi representada pelo gênero *Pinus*. Entretanto, a presença de lenho juvenil bem como defeitos naturais na madeira tais como nós e madeira de compressão podem gerar um comportamento diferente quando a madeira é submetida ao tratamento e seus efeitos nas propriedades da madeira termorreificada são pouco conhecidos.

Segundo BOONE & CHUDNOFF (1972), a madeira de *Pinus caribaea* apresenta uma alta incidência de madeira de compressão mesmo em árvores relativamente retas e esta apresenta características anatômicas, físicas e químicas diferentes da madeira normal. A madeira de compressão apresenta maior densidade e sua presença pode ocasionar contrações longitudinais maiores que na madeira normal, gerando maior ocorrência de empenamentos e outras deformações durante a secagem (WALKER, 2006).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste estudo foi avaliar o efeito da termorretificação nas propriedades tecnológicas da madeira normal e de compressão de *Pinus caribaea* Morelet.

### 2.2 Objetivos específicos

1. Determinar as propriedades físicas (densidade aparente, teor de umidade de equilíbrio, contrações/ inchamentos lineares e volumétricos e perda de peso) da madeira normal e de compressão, termorretificadas e não termorretificadas;
2. Determinar as características químicas das madeiras normal e de compressão, termorretificadas e não termorretificadas;
3. Determinar a cor das madeiras normal e de compressão, termorretificadas e não termorretificadas, através do sistema CIE-L\*a\*b\*.

## 3. REVISÃO DE LITERATURA

### 3.1 Características da espécie estudada

*Pinus caribaea* Morelet (Família Pinaceae) é uma espécie de conífera tropical importante, amplamente cultivada, compreendendo três variedades: *caribaea*, *hondurensis* e *bahamensis* (SHIMIZU, 2005). Por mais de 70 anos tem sido extensivamente usada como uma espécie de plantios industriais em áreas de ocorrência natural e como exótica em várias regiões do mundo (Figura 1) (SILVA, 2005).

No Brasil, a utilização de *Pinus* spp. na indústria madeireira tem sido crescente nos últimos anos. As estimativas indicam que do volume de madeira serrada produzida no país, aproximadamente 18 milhões de m<sup>3</sup>, mais de 35% é composto pela madeira de *Pinus* (BALLARIN & PALMA, 2003).

As árvores de *Pinus caribaea* produzem lenho claro, amarelado, com anéis de crescimento formados pelo lenho inicial (normalmente largo e de baixa densidade) e tardio (normalmente estreito e de alta densidade), com textura grosseira e grã regular (FERREIRA & TOMAZELLO FILHO, 2009). A madeira apresenta baixa durabilidade e baixa estabilidade dimensional (ORWA *et al.*, 2009).

A estrutura anatômica da madeira é relativamente simples, composta principalmente por traqueídeos que são células longas (2-6 mm comprimento), estreitas e de extremidades imperfuradas. A composição volumétrica do seu lenho é de 93% de traqueídeos, 1% de canais resiníferos e 6% de raios lenhosos (FERREIRA, 2009). Os traqueídeos axiais apresentam pontoações areoladas predominantemente unisseriadas enquanto que as pontoações do campo de cruzamento são do tipo pinóide (1-5 pontoações). Os canais resiníferos apresentam células epiteliais de paredes finas, responsáveis pela secreção de óleo-resina. De acordo com KOCH (1972), o *Pinus caribaea* se diferencia das demais espécies de *Pinus* pela presença de traqueídeos radiais com identuras e pelos canais resiníferos longitudinais numerosos. Com relação ao parênquima radial, o lenho é formado por raios unisseriados e fusiformes, contendo canais resiníferos radiais em seu interior (FERREIRA, 2009). A Figura 2 apresenta as características anatômicas microscópicas da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*.

BARRICHELLO (1979) analisou a composição química de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* e encontrou teores de holocelulose, lignina e pentosanas de 72, 26,8 e 11%, respectivamente. TOMAZELLO FILHO *et al.* (1985) estudaram as características químicas de duas espécies do mesmo gênero: *Pinus oocarpa* e *Pinus strobus* var. *chiapensis*, e encontraram, para a primeira espécie, 26,7% de lignina, 75,8% de holocelulose e 13,1% de pentosanas, enquanto que a segunda espécie apresentou 27,7% de lignina, 74,1% de holocelulose e 12% de pentosanas.

Segundo o FOREST PRODUCTS LABORATORY (2010), a densidade básica da madeira de *Pinus caribaea* pode variar consideravelmente de 0,34 g cm<sup>-3</sup> (madeira leve) até 0,68 g cm<sup>-3</sup> (madeira pesada) (SILVA, 2005). Segundo BALLARIN & PALMA (2003), a alta variação da densidade na árvore e entre árvores é característica desse gênero, sendo que as variações que ocorrem dentro das árvores normalmente são mais significativas que entre árvores. SILVA (2005) determinou a densidade básica de *Pinus caribaea* var. *caribaea* e encontrou valores entre 0,529 e 0,485 g cm<sup>-3</sup> para amostras coletadas na altura do DAP e na metade da altura da árvore, respectivamente.



Figura 1. Distribuição da ocorrência natural e exótica da espécie de *Pinus caribaea* Morelet (adaptado de ORWA *et al.*, 2009).

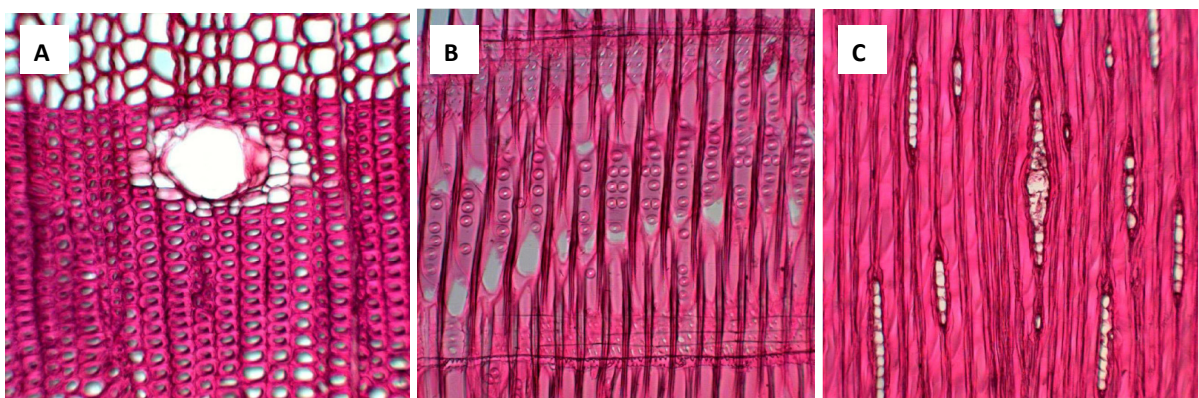


Figura 2. Estrutura anatômica microscópica da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. (A) Seção transversal: traqueídeos axiais dos lenhos inicial e tardio e canal resinífero com células epiteliais de paredes finas. (B) Seção longitudinal radial: pontoações areoladas predominantemente unisseriadas, raios heterogêneos com traqueídeos radiais. (C) Seção longitudinal tangencial: raios unisseriados e fusiformes (adaptado de FERREIRA, 2009).

### 3.2 Madeira de compressão

A madeira de compressão é um dos defeitos mais importantes em madeiras de coníferas e tem sido estudada por diversos autores devido às suas diferentes propriedades físicas, químicas e anatômicas em relação à madeira normal (LEONARDON *et al.*, 2010; YEH, 2005; DONALDSON *et al.*, 2004; TOMAZELLO FILHO & SILVA, 1987).

Segundo TOMAZELLO FILHO & SILVA (1987), os principais fatores que levam à formação da madeira de compressão são: (i) características de crescimento da árvore, tais como tortuosidade do tronco, formação da copa, ramos, etc.; (ii) técnicas de formação e manejo florestal, como a qualidade das mudas, espaçamento, desbaste, desrama, etc.; (iii) incidência de agentes externos, principalmente de ventos, atuando em um dos lados do tronco ou da árvore; e (iv) estímulo da atividade cambial, pelos hormônios de crescimento, como o AIA (Ácido Indol Acético), na face do tronco oposta à inclinação.

A madeira de compressão apresenta como característica macroscópica, cor escura em relação a cor normal da madeira, medula descentralizada e anéis de crescimento mais largos (Figura 3B-C) (YEH *et al.*, 2006; YEH, 2005; TOMAZELLO FILHO & SILVA, 1987).

Microscopicamente, a madeira de compressão apresenta diferenças anatômicas tais como: (i) traqueídeos de forma circular com espaços intercelulares, na seção transversal, diferenciando-se da madeira normal que possui forma prismática sem espaços intercelulares (Figura 4A-B); (ii) traqueídeos mais curtos; (iii) presença de nervura helicoidal na parede interna dos traqueídeos (Figura 4C); (iv) parede secundária dos traqueídeos mais espessa e ausência da camada S<sub>3</sub> (Figura 4D); e (v) parede celular mais espessa (WALKER, 2006; YEH *et al.*, 2006; YEH, 2005; DONALDSON *et al.*, 2004; TOMAZELLO FILHO, 1987).

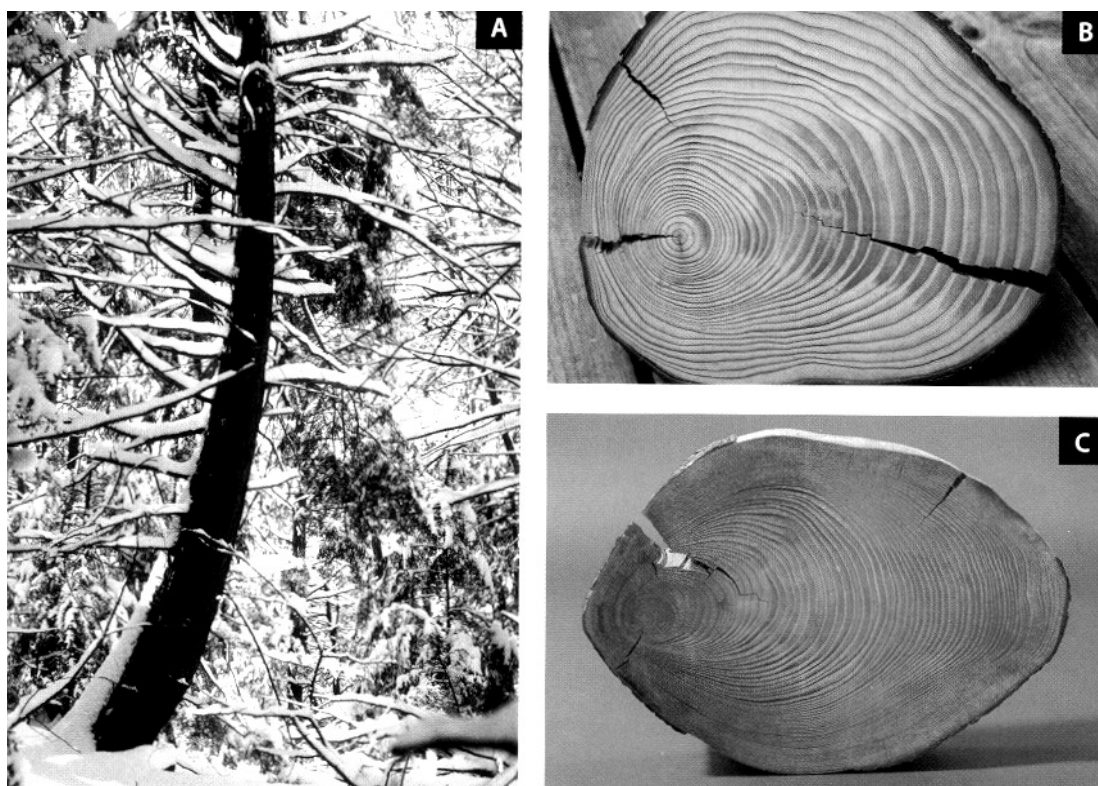


Figura 3. (A) Árvore de conífera contendo madeira de compressão. (B) e (C) Seção transversal de um disco contendo medula descentralizada e madeira de compressão (adaptado de HOADLEY, 2000).

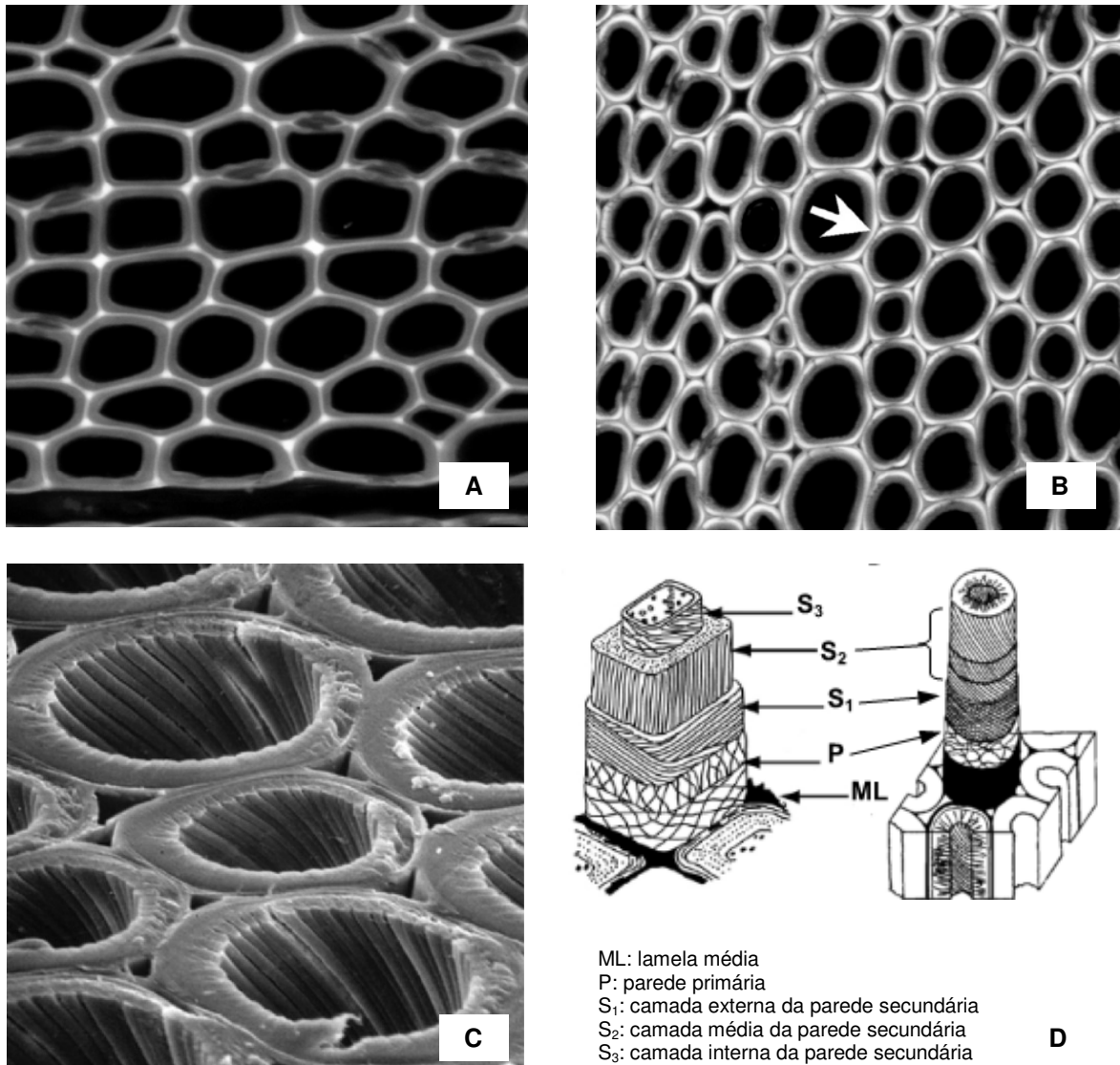


Figura 4. (A) e (B) Madeira de compressão moderada e severa em *Pinus radiata* (seção transversal). (C) Traqueídeos da madeira de compressão de *Pinus radiata* com nervura helicoidal na camada S<sub>2</sub> da parede secundária (seção transversal). (D) Estrutura da parede dos traqueídeos da madeira normal e de compressão, respectivamente (adaptado de WALKER, 2006; YEH, 2005; e DONALDSON *et al.*, 2004).

As características anatômicas da madeira de compressão podem afetar o processo de polpação, pois torna a madeira menos permeável, dificultando a penetração do licor de polpação e da água (YEH, 2005).

Quanto às propriedades químicas, a madeira de compressão apresenta um maior teor de lignina devido ao processo de lignificação da camada externa e menores teores de celulose e hemicelulose (WALKER, 2006; YEH, 2005; DONALDSON *et al.*, 2004; TOMAZELLO FILHO & SILVA, 1987).

TOMAZELLO FILHO (1985) analisou a composição química da madeira de compressão de duas espécies, *Pinus oocarpa* e *Pinus strobus* var. *chiapensis*, e observou um maior teor de lignina, de pentosanas e de extrativos e menor teor de hemicelulose na madeira de compressão em relação à madeira normal para ambas as espécies.



Quanto às propriedades físicas, a madeira de compressão apresenta uma maior densidade devido à maior quantidade de parede celular e menor espaço interno ocupado por vazios (TOMAZELLO FILHO & SILVA, 1987).

### 3.3 Tratamento de termorretificação

A madeira apresenta diversos problemas quando utilizada como matéria prima para diversos fins, sendo a maioria deles relacionados às suas características higroscópicas em combinação com sua anisotropia de contração e inchamento, além da degradação biológica relacionada com a variação de umidade da madeira (JOHANSSON, 2005).

A termorretificação ou tratamento térmico é um processo em que o calor é aplicado à madeira visando a obtenção de um produto sólido, com características diferenciadas, quando comparado à madeira em condições normais, algumas delas podendo tornar-se interessantes para aplicações diferenciadas da madeira (BRITO *et al.*, 2006).

As principais características da madeira termorretificada são o menor teor de umidade de equilíbrio, a maior estabilidade dimensional, a maior durabilidade e a alteração da cor original da madeira (MILITZ, 2002). A principal desvantagem da madeira termorretificada está associada à redução de suas propriedades mecânicas (GARCIA *et al.*, 2011).

Vários tratamentos de termorretificação tem sido utilizados na França, Alemanha, Finlândia e nos Países Baixos, sendo conhecido nestes países como Retification<sup>®</sup>, Bois Perdure<sup>®</sup>, Oil Heat Treatment (OHT), ThermoWood<sup>®</sup> e Plato<sup>®</sup>Wood, respectivamente (MILITZ, 2002; RAPP, 2001). As principais diferenças entre estes tratamentos estão relacionadas às etapas do processo, à utilização de oxigênio ou nitrogênio, à presença ou ausência de vapor, ao tipo de processo (seco ou úmido) e à utilização de óleos (MILITZ, 2002). Na França existem dois diferentes processos em uso: (1) Retification<sup>®</sup>, desenvolvido pela *École des Mines de Saint-Etienne* e cuja patente foi adquirida pela Companhia NOW (New Option Wood), também conhecida como RETITECH; e (2) Bois Perdure<sup>®</sup>, desenvolvido pela Companhia BCI-MBS, ambos sendo diferenciados pelo teor de umidade inicial da madeira e pelas condições do tratamento. Na Retification<sup>®</sup>, a madeira apresenta um teor de umidade inicial de 12% e é tratada a 210-240°C na presença de nitrogênio enquanto que no processo Bois Perdure<sup>®</sup>, a madeira é verde e é tratada à 230°C sob o vapor gerado pela água contida no próprio material. No processo OHT, realizado pela MENZ HOLZ na Alemanha, a madeira é tratada em um tanque fechado, imersa em óleo quente com temperaturas variando entre 180 e 220°C durante 2-4 horas excluindo o tempo de aquecimento inicial e resfriamento pós-tratamento. No processo ThermoWood<sup>®</sup>, desenvolvido pela VTT na Finlândia, o tratamento apresenta três diferentes fases: (1) secagem da madeira verde à alta temperatura (100-130 °C); (2) tratamento térmico a 190±2°C (Madeira Thermo-S) ou 212±2°C (Madeira Thermo-D) durante 2-4 horas dependendo do produto final desejado; e (3) resfriamento e reumidificação da madeira a 4-8%. E finalmente, nos Países Baixos, a tecnologia Plato<sup>®</sup> é baseada em quatro etapas: (1) hidrotermólise: tratamento térmico a 150-180°C em condição aquosa sob pressão atmosférica (4-5 horas); (2) secagem convencional (3-5 dias); (3) tratamento térmico a 150-190°C sob condições secas (14-16 horas); e (4) condicionamento (2-3 dias).

A termorretificação promove melhorias nas propriedades físicas da madeira, tais como maior estabilidade dimensional ocasionada pela diminuição da higroscopicidade da madeira. AZEVEDO & QUINTINO (2006) utilizaram um tratamento em meio aquoso (anti-oxidante) com quatro temperaturas diferentes (120, 140, 160 e 180°C) e observaram uma melhoria na

estabilidade dimensional e uma diminuição da higroscopicidade da madeira com o aumento da temperatura. BRITO *et al.* (2006) submetem a madeira de *Eucalyptus grandis*, com 21 anos de idade, ao tratamento térmico utilizando temperaturas de 120, 140, 160, 180 e 200°C e observaram que apenas a temperatura de 200°C teve influência significativa na retratibilidade da madeira, com uma redução de 25% em relação à amostra controle. NAKANO & MIYAZAKI (2003) encontraram um aumento na estabilidade dimensional da madeira de *Abies sachalinensis* Fr. Schm. com o aumento da temperatura de 100 a 500°C.

A cor original da madeira também pode ser modificada após o tratamento de termorretificação. GOUVEIA (2008) avaliou a influência da termorretificação na modificação da cor da madeira de três espécies amazônicas: *Simarouba amara* (marupá), *Sextonia rubra* (louro-vermelho) e *Cariniana micrantha* (jequitibá), as quais foram submetidas à quatro tratamentos térmicos: (i) 150°C durante 1 hora; (ii) 150°C durante 2 horas; (iii) 200°C durante 1 hora; e (iv) 200°C durante 2 horas. As variáveis L\* (luminosidade), a\* e b\* (coordenadas cromáticas de cor) foram determinadas. Os valores de L\* diminuíram conforme o aumento da temperatura e do tempo de exposição, indicando que as amostras submetidas ao tratamento foram escurecidas em relação às amostras não tratadas. LUOSTARINEN (2006) também observou uma modificação na cor original da madeira de *Betula pendula*, onde o grau de escurecimento da madeira estava relacionado ao aumento da temperatura.

A termorretificação também tem grande influência nas propriedades químicas da madeira, causando modificações químicas após a exposição da madeira às temperaturas utilizadas no tratamento. AKYILDIZ *et al.* (2009) estudaram as modificações químicas da madeira *Pinus nigra* J. F. Arnold termorretificadas sob diferentes temperaturas (130, 180 e 230°C) e diferentes tempos de exposição (2 e 8 horas), e concluíram que as madeiras termorretificadas tiveram uma redução no teor de holocelulose e um aumento no teor de lignina de Klason em função da temperatura e do tempo de tratamento. MBURU *et al.* (2007) avaliaram a influência da termorretificação, sob diferentes condições de temperatura variando entre 220 e 250°C, nas propriedades químicas da madeira de *Grevillea robusta*, e constataram uma degradação nas hemiceluloses após o tratamento, mostrando a susceptibilidade deste polímero ao calor, além de um aumento no teor da lignina de Klason de acordo com o tempo de tratamento.

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Matéria prima e tratamento de termorretificação

Foram utilizados quatro discos de *Pinus caribaea* Morelet com 10 cm de espessura, retirados à altura do DAP, coletados de uma árvore proveniente de um plantio localizado no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Seropédica, RJ. De cada disco, foram retiradas 24 amostras de 25 x 25 x 50 mm (espessura x largura x comprimento), perfeitamente orientadas nos planos transversal, longitudinal radial e longitudinal tangencial, sendo 12 amostras de madeira normal (lado oposto) e 12 amostras de madeira de compressão. As amostras foram secas e acondicionadas em câmara climática à 20°C e 65% UR até atingir o teor de umidade de equilíbrio para posterior tratamento de termorretificação.

As amostras foram termorretificadas, sob duas diferentes condições de temperatura (200 e 220°C) durante 2 horas em uma estufa ELETROLab<sup>®</sup>, modelo 403 com capacidade de 0,1 m<sup>3</sup>, dimensões externas e internas de 90 x 98 x 55 cm e 50 x 50 x 40 cm, respectivamente, disponível no Laboratório de Secagem da Madeira do Departamento de Produtos Florestais

(DPF) do Instituto de Florestas (IF) da UFRRJ. Após o tratamento, as amostras foram recondicionadas em câmara climática à 20°C e 65% UR até atingir o teor de umidade de equilíbrio e então utilizadas para a determinação das propriedades físicas, químicas e análises colorimétricas.

## 4.2 Determinação das propriedades físicas da madeira

As propriedades físicas determinadas neste estudo foram: densidade aparente, teor de umidade de equilíbrio, contrações (volumétrica e lineares) e inchamentos (volumétrico e lineares) das madeiras normal e de compressão termorretificadas e não termorretificadas (controle) e a perda de peso após o tratamento de termorretificação.

A densidade aparente das amostras foi determinada antes e após o tratamento de termorretificação, através da seguinte equação:

$$DENS = M/V \quad (1)$$

onde, DENS: densidade aparente da madeira no teor de umidade de equilíbrio, g cm<sup>-3</sup>; M: peso da amostra no teor de umidade de equilíbrio, g; V: volume da amostra no teor de umidade de equilíbrio, cm<sup>3</sup>.

Para a determinação do teor de umidade de equilíbrio, as amostras termorretificadas e não termorretificadas foram acondicionadas em câmara climática a 20°C e 65% UR e o peso monitorado até atingir valor constante. O teor de umidade de equilíbrio das amostras foi então calculado através da seguinte equação:

$$TUE = (P_U - P_S) / P_S \times 100 \quad (2)$$

onde, TUE: teor de umidade de equilíbrio, %; P<sub>U</sub>: peso da amostra obtido após acondicionamento em câmara climática à 20°C e 65% UR, g; P<sub>S</sub>: peso seco da amostra obtido após secagem em estufa 103±2°C, g.

Para a determinação das contrações e inchamentos, após o acondicionamento, as amostras foram imersas em água até a saturação completa e as dimensões mensuradas nas três direções estruturais. As amostras foram conduzidas a uma estufa à 103±2°C durante 24 horas e as dimensões novamente mensuradas. Posteriormente, foram determinadas as seguintes variações dimensionais: contração volumétrica, contrações lineares (tangencial, radial e longitudinal), inchamento volumétrico e inchamentos lineares (tangencial, radial e longitudinal), as quais foram então calculadas através das seguintes equações:

$$\beta_v = (V_u - V_0) / V_u \times 100 \quad (3)$$

onde, β<sub>v</sub>: contração volumétrica da madeira, %; V<sub>u</sub>: volume saturado da amostra após imersão em água, cm<sup>3</sup>; V<sub>0</sub>: volume da amostra seca em estufa à 103 ± 2°C, cm<sup>3</sup>.

$$\beta_{T,R,L} = (L_u - L_0) / L_u \times 100 \quad (4)$$

onde, β<sub>T, R, L</sub>: contração linear nas direções tangencial, radial e longitudinal, respectivamente, %; L<sub>u</sub>: dimensão da amostra na direção tangencial, radial ou longitudinal no estado saturado, mm; L<sub>0</sub>: dimensão da amostra na direção tangencial, radial ou longitudinal após secagem em estufa à 103 ± 2°C, mm.

$$\alpha_v = (V_u - V_0) / V_0 \times 100 \quad (5)$$

onde, α<sub>v</sub>: inchamento volumétrico da madeira, %; V<sub>u</sub>: volume saturado da amostra após imersão em água, cm<sup>3</sup>; V<sub>0</sub>: volume da amostra seca em estufa à 103 ± 2°C, cm<sup>3</sup>.

$$\alpha_{T,R,L} = (L_u - L_0) / L_0 \times 100 \quad (6)$$

onde, α<sub>T, R, L</sub>: inchamento linear nas direções tangencial, radial e longitudinal, respectivamente, %; L<sub>u</sub>: dimensão da amostra na direção tangencial, radial ou longitudinal no

estado saturado, mm;  $L_0$ : dimensão da amostra na direção tangencial, radial ou longitudinal após secagem em estufa à  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ , mm.

A perda de peso foi determinada através da seguinte equação:

$$PP = (M_1 - M_2) / M_1 \times 100 \quad (7)$$

onde,  $PP$ : perda de peso da amostra após o tratamento de termorretificação (%),  $M_1$ : peso da amostra antes do tratamento (g) e  $M_2$ : peso da amostra após o tratamento.

### 4.3 Caracterização química da madeira

A caracterização química das madeiras normal e de compressão termorretificadas e não termorretificadas (controle) foi realizada de acordo com os métodos de análises químicas utilizados no Laboratório de Química da Madeira (DPF, IF, UFRRJ) tal como descrita por ABREU *et al.* (2006). Determinou-se os teores de extrativos, de lignina de Klason, de holoceluloses e de  $\alpha$ -celulose. Para os extrativos, obteve-se os teores após a extração com três solventes orgânicos em ordem crescente de polaridade: ciclohexano, acetato de etila e metanol, e o teor de extrativo total.

#### 4.3.1 Preparação da madeira livre de extrativos

A extração foi realizada a partir da amostra seca em ar com três solventes orgânicos de ordem crescente de polaridade, sendo eles: ciclohexano, acetato de etila e metanol, utilizando-se um extrator Soxhlet durante 24 horas ininterruptas, para cada solvente. Após este período, para obtenção dos extrativos, foi utilizado um rotavapor giratório (Figura 5A) para remoção do excesso de solvente por sucção, e os extrativos foram armazenados em recipientes de vidro previamente tarados e depositados em capela para a completa evaporação do solvente. Após a completa evaporação, o recipiente de vidro contendo os extrativos (Figura 5B), para cada solvente, foi pesado e a porcentagem de umidade determinada de acordo com a norma ACP M2/71. Foram utilizadas duas repetições para cada tratamento.



Figura 5. (A) Aparelho rotavapor utilizado para retirar excesso de solvente. (B) Extrativos obtidos após retirada do excesso do solvente para a madeira de compressão não termorretificada e termorretificadas à 200 e 220°C e para a madeira normal não termorretificada e termorretificadas à 200 e 220°C, respectivamente.

#### 4.3.2 Determinação do teor de lignina de Klason

Para esta análise, aproximadamente 300 mg de amostra seca de madeira livre de extrativo foram transferidas para um tubo de ensaio, e 3 ml de ácido sulfúrico à 72% foram adicionados. A amostra foi homogeneizada por agitação contínua durante 1 minuto e

conservada por 1 hora entre 25 e 30°C. Após este período, o material foi transferido para um balão de 250 ml e a solução de ácido sulfúrico foi diluída com adição de 84 ml de água destilada. O material permaneceu em refluxo por 4 horas. Em seguida o material foi lavado com 500 ml de água destilada quente em um funil de placa sinterizada, seco em estufa a 105°C durante 24 horas e pesado. A porcentagem de lignina foi determinada pela seguinte equação:

$$Lignina = P_0 / P_{amostra} \times 100 \quad (8)$$

onde, *Lignina*: teor de lignina (insolúvel), %;  $P_0$ : peso seco do resíduo, mg;  $P_{amostra}$ : peso da amostra de madeira, mg. Para esta análise foram realizadas três repetições para o cálculo do teor médio de lignina.

#### 4.3.3 Determinação da holocelulose por cloração

A amostra de madeira (2,5 g), completamente livre de extrativos e totalmente seca, foi transferida para um Erlenmeyer de 250 ml contendo 8 ml de água destilada quente, 1 g de clorito de sódio e 0,5 ml de ácido acético. A mistura foi aquecida em um banho maria a 70°C durante 60 minutos. Em seguida, 0,5 ml de ácido acético e 1 g de clorito de sódio foram adicionados sob agitação em um aparelho de banho maria. Essa etapa foi repetida até a dissociação completa das fibras. Após esse período, o material foi resfriado e filtrado com água destilada. Essa etapa foi realizada sob vácuo, em um kitassato e um funil de placa sinterizada previamente tarado. Posteriormente, o material foi seco em uma estufa à 60°C durante 24 horas e finalmente resfriado em um dessecador por 1 hora para proceder à pesagem. Considerando-se a quantidade de holocelulose em gramas e a quantidade de amostra utilizada (2,5 g), o resultado foi expresso em porcentagem. Para esta análise, foram realizadas três repetições de cada amostra para a determinação do teor médio de holocelulose.

#### 4.3.4 Determinação do teor de $\alpha$ -celulose

As amostras foram preparadas a partir da holocelulose obtida na etapa precedente. Aproximadamente 2 g de holocelulose seca foram depositadas em um Erlenmeyer e 10 ml da solução de NaOH à 17,5% foram adicionados à 20°C em banho maria. A holocelulose foi manipulada com um bastão de vidro e após 2 minutos foi realizada a maceração até a separação total das partículas. Após 5 minutos, adicionou-se 5 ml de NaOH à 17,5% e a mistura foi agitada até dissolver totalmente o material. Esta mistura reacional foi mantida em um banho maria à 20°C por 30 minutos perfazendo um total de tempo de tratamento de 45 minutos. Em seguida, 33 ml de água destilada à 20°C foi adicionada e o material agitado durante 1 hora. O material foi então filtrado, sob vácuo, lavado com 100 ml de NaOH à 8,3% à 20°C e posteriormente com água destilada a mesma temperatura. No próprio filtro foram adicionados 15 ml de ácido acético à 10% (temperatura ambiente), aguardados 3 minutos e em seguida utilizou-se vácuo para retirar todo ácido. O material foi então lavado com água destilada a 20°C por várias vezes até obter um resíduo celulósico completamente livre de ácido acético. E finalmente, o material foi seco em uma estufa à 60°C durante 24 horas, resfriado em dessecador por 1 hora e pesado. A porcentagem de celulose foi determinada pela seguinte equação:

$$\alpha - celulose = P_{resíduo} / P_{amostra} \times 100 \quad (9)$$

onde,  *$\alpha$ -celulose*: teor de  $\alpha$ -celulose, %;  $P_{resíduo}$ : peso do resíduo celulósico, g;  $P_{amostra}$ : peso da amostra holocelulósica, g. Para esta análise foram realizadas três repetições de cada amostra para a determinação do teor médio de  $\alpha$ -celulose.

#### 4.4 Determinação da cor através do sistema CIE-L\*a\*b\*

O sistema CIE-L\*a\*b\* trabalha de acordo com a norma CIE «*Commission International de L'Éclairage*» e é caracterizado por três diferentes coordenadas ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) em um espaço de cor tridimensional tal como apresentado na Figura 6A (JOHANSSON, 2005). A axe  $L^*$  representa a luminosidade, a qual varia de zero (preto) à 100 (branco), enquanto que  $a^*$  e  $b^*$  representam as coordenadas cromáticas variando de -60 à +60. No diagrama CIE-L\*a\*b\*, os sinais positivos e negativos significam:  $+a^*$  aumento na cor vermelha,  $-a^*$  aumento na cor verde,  $+b^*$  aumento na amarela e  $-b^*$  aumento na cor azul tal como mostrado no diagrama de cromaticidade na Figura 6B (SILVA *et al.*, 2007).

As medições das coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  foram realizadas com o auxílio do espectrofotômetro portátil CM 2600d (Konica Minolta Sensing, Inc.) disponível no Departamento de Produtos Florestais (IF, UFRRJ). Este equipamento permitiu efetuar as medições de cor através do contato direto entre a superfície da amostra em pontos pré-determinados e a área de visão do aparelho, com diâmetro de abertura de 3 mm (SAV), com o iluminante D65 e ângulo de observador de  $10^\circ$ . Antes das medições, as superfícies das amostras foram lixadas com uma sequência de lixas de granulometria de 120 e 220.

Para cada amostra, foram determinadas as variáveis  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  nas seções longitudinal radial ( $L^*$ -radial,  $a^*$ -radial e  $b^*$ -radial) e longitudinal tangencial ( $L^*$ -tang.,  $a^*$ -tang. e  $b^*$ -tang.) com cinco observações por amostra.

Após as medições, os dados foram transportados para o software de análise de cor Spectramagic<sup>TM</sup> da Konica Minolta e então exportados ao software Microsoft Office Excel para as análises posteriores.

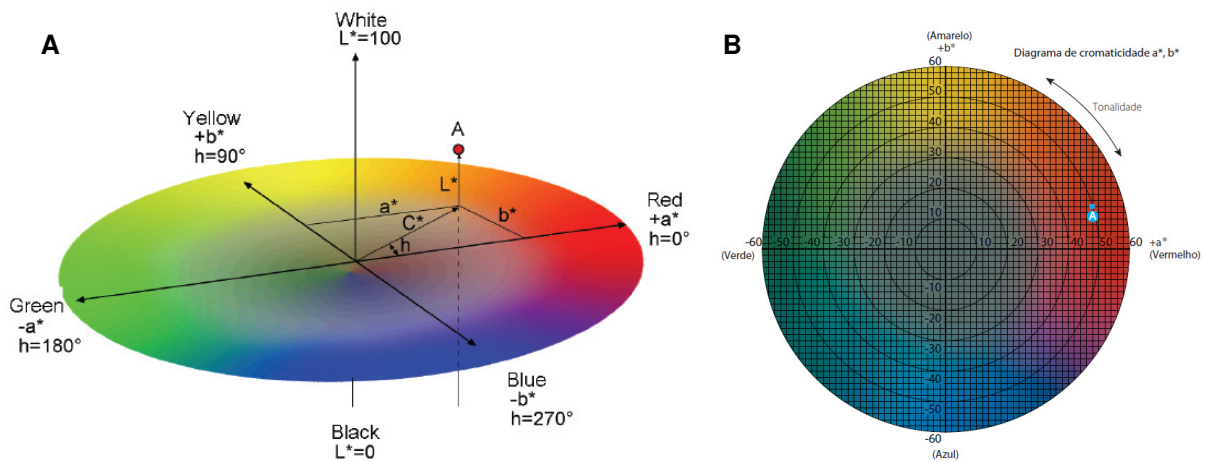


Figura 6. (A) Espaço de cor tridimensional do sistema CIE-L\*a\*b\*. Coordenada  $L^*$ : luminosidade. Coordenadas  $a^*$  e  $b^*$ : variáveis cromáticas. Coordenadas  $C^*$  e  $h$ : saturação e ângulo de coloração, respectivamente. (B) Diagrama de cromaticidade  $a^*$ ,  $b^*$  (adaptado de JOHANSSON, 2005; KONICA MINOLTA SENSING Inc., 1998).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Propriedades físicas da madeira termorretificada

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para as propriedades físicas das madeiras normal e de compressão termorretificadas e não termorretificadas. As análises estatísticas indicaram diferenças significativas entre os tratamentos para todas as propriedades físicas estudadas. Comparando a madeira normal com a madeira de compressão não tratadas, observou-se diferenças significativas somente no inchamento tangencial (maior na madeira normal) e no inchamento longitudinal (maior na madeira de compressão) enquanto que para as demais propriedades físicas, não foram obtidas diferenças significativas entre os tipos de madeira (Tabela 1). O maior inchamento longitudinal na madeira de compressão pode ser explicado pelo comprimento dos traqueídeos. Segundo TOMAZELLO FILHO & SILVA (1987), a madeira de compressão apresenta traqueídeos mais curtos resultando em maiores variações dimensionais no sentido longitudinal.

A termorretificação causou uma redução significativa na densidade aparente ( $F = 7,65$ ,  $Pr > F < 0,0001$ ), independente do tipo de madeira (normal x compressão). A menor densidade aparente foi observada para as madeiras termorretificadas à 220°C (Figura 7).

Os teores de umidade de equilíbrio das madeiras termorretificadas (normal e compressão) foram significativamente menores ( $F = 4,28$ ,  $Pr > F < 0,0001$ ) que aqueles obtidos para as madeiras não termorretificadas (Figura 8). Resultados similares foram encontrados por BORGES & QUIRINO (2004) para a madeira termorretificada de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* e MODES (2010) para madeiras termorretificadas de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*.

Para a contração volumétrica, as madeiras termorretificadas apresentaram valores significativamente menores ( $F = 4,20$ ,  $Pr > F < 0,0001$ ) que aqueles obtidos para as madeiras não termorretificadas, entretanto não foram observadas diferenças significativas entre as temperaturas de tratamento (Figura 9).

Para a contração tangencial, no caso da madeira de compressão, somente a madeira termorretificada à 220°C apresentou reduções significativas ( $F = 2,75$ ,  $Pr > F < 0,0028$ ) quando comparada ao controle, enquanto que, para madeira normal ambas as temperaturas apresentaram reduções, não diferenciando-se entre si (Figura 9).

Para a contração radial, para a madeira normal, somente a madeira termorretificada à 220°C apresentou reduções significativas ( $F = 2,92$ ,  $Pr > F < 0,0032$ ) quando comparada ao controle, enquanto que, para madeira de compressão ambas as temperaturas apresentaram reduções, não diferenciando-se entre si (Figura 9).

Para a contração longitudinal, no caso da madeira de compressão, a termorretificação causou reduções significativas ( $F = 2,68$ ,  $Pr > F < 0,0036$ ) independente da temperatura, enquanto que para a madeira normal somente o tratamento à 220°C apresentou reduções significativas em relação ao controle (Figura 9). LEONARDON *et al.* (2010) encontraram um maior valor de contração longitudinal na madeira de compressão de *Picea sitchensis* e concluíram que o comportamento diferenciado em madeiras de compressão na contração tangencial e longitudinal pode ser explicado pelas características morfológicas e químicas da madeira.

Para o inchamento volumétrico, tanto no caso da madeira normal quanto da madeira de compressão, a termorretificação causou reduções significativas ( $F = 4,16$ ,  $Pr > F < 0,0001$ ), independente das temperaturas de tratamento (Figura 10).

Tabela 1. Estatística descritiva (média, desvio padrão e coeficiente de variação) e valor F obtido pela análise de variância (ANOVA) para as propriedades físicas das madeiras normal e de compressão não termorretificadas e termorretificadas de *Pinus caribaea* Morelet.

Tratamento	DENS (g/cm <sup>3</sup> )	TUE (%)	$\beta_V$ (%)	$\beta_T$ (%)	$\beta_R$ (%)	$\beta_L$ (%)	$\alpha_V$ (%)	$\alpha_T$ (%)	$\alpha_R$ (%)	$\alpha_L$ (%)	PP (%)
N-C	0,577 a (0,03) [5,19]	13,98 ab (0,43) [3,07]	14,33 a (1,81) [12,63]	8,89 a (1,05) [11,81]	5,56 ab (1,07) [19,24]	1,10 ab (0,16) [14,54]	18,83 a (2,80) [14,87]	9,49 a (1,58) [16,65]	7,49 a (1,16) [15,48]	1,49 b (0,13) [8,72]	-
N-200	0,528 b (0,03) [5,57]	11,66 c (0,88) [7,54]	10,51 bc (1,66) [15,79]	5,13 bc (0,73) [14,23]	5,23 b (0,49) [9,36]	0,77 bc (0,13) [16,88]	12,1 bc (1,83) [15,12]	5,41 bc (1,01) [18,67]	5,25 ab (0,36) [6,86]	1,18 b (0,18) [15,25]	10,41 b (1,00) [9,61]
N-220	0,517 bc (0,03) [5,80]	8,36 d (0,27) [3,23]	8,39 cd (0,96) [11,44]	4,56 c (0,85) [18,64]	4,33 c (0,33) [7,62]	0,44 c (0,09) [20,45]	9,31 cd (1,04) [11,17]	4,79 c (0,94) [19,62]	4,79 bc (0,94) [19,62]	0,56 b (0,08) [14,28]	19,48 a (2,00) [10,27]
C-C	0,578 a (0,03) [5,19]	14,96 a (0,79) [5,28]	12,37 ab (1,28) [10,35]	7,63 ab (1,05) [13,76]	6,15 a (0,73) [11,87]	2,54 a (0,30) [11,81]	16,82 ab (1,33) [7,90]	7,44 b (1,22) [16,39]	6,55 abc (0,82) [12,52]	2,47 a (0,22) [8,90]	-
C-200	0,535 b (0,02) [3,73]	11,88 bc (0,53) [4,46]	9,67 cd (1,28) [13,23]	5,09 bc (0,62) [12,18]	4,36 c (0,91) [20,87]	1,20 bc (0,04) [3,33]	11,24 cd (0,61) [5,42]	5,36 bc (0,68) [12,68]	5,06 bc (0,26) [5,14]	1,21 b (0,16) [13,22]	9,46 b (1,11) [11,73]
C-220	0,502 c (0,02) [3,98]	9,19 d (0,64) [6,96]	7,92 d (1,12) [14,14]	4,24 c (0,77) [18,16]	4,11 c (0,79) [19,22]	1,13 bc (0,15) [13,27]	8,16 d (0,91) [11,15]	4,04 c (0,56) [13,86]	1,57 c (0,08) [5,09]	1,14 b (0,15) [13,15]	22,57 a (2,57) [11,38]
Valor F	7,65** Pr >F <0,0001	4,28** Pr >F <0,0001	4,20** Pr >F <0,0001	2,75** Pr >F 0,0028	2,92** Pr >F 0,0032	2,68** Pr >F 0,0036	4,16** Pr >F <0,0001	3,75** Pr >F <0,0001	2,12* Pr >F 0,0211	2,61** Pr >F 0,0044	6,01** Pr >F <0,0001

Variáveis independentes: N-C: madeira normal não termorretificada. N-200: madeira normal termorretificada à 200°C. N-220: madeira normal termorretificada à 220°C. C-C: madeira de compressão não termorretificada. C-200: madeira de compressão termorretificada à 200°C. C-220: madeira de compressão termorretificada à 220°C. Variáveis dependentes: DENS: densidade aparente. TUE: teor de umidade de equilíbrio.  $\beta_V$ : contração volumétrica.  $\beta_T$ : contração tangencial.  $\beta_R$ : contração radial.  $\beta_L$ : contração longitudinal.  $\alpha_V$ : inchamento volumétrico.  $\alpha_T$ : inchamento tangencial.  $\alpha_R$ : inchamento radial.  $\alpha_L$ : inchamento longitudinal. PP: perda de peso após o tratamento de termorretificação. Os valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão e os valores em colchetes ao coeficiente de variação experimental. \*\* Significativo à 99% de probabilidade. \* Significativo à 95% de probabilidade. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si segundo o teste de Duncan.



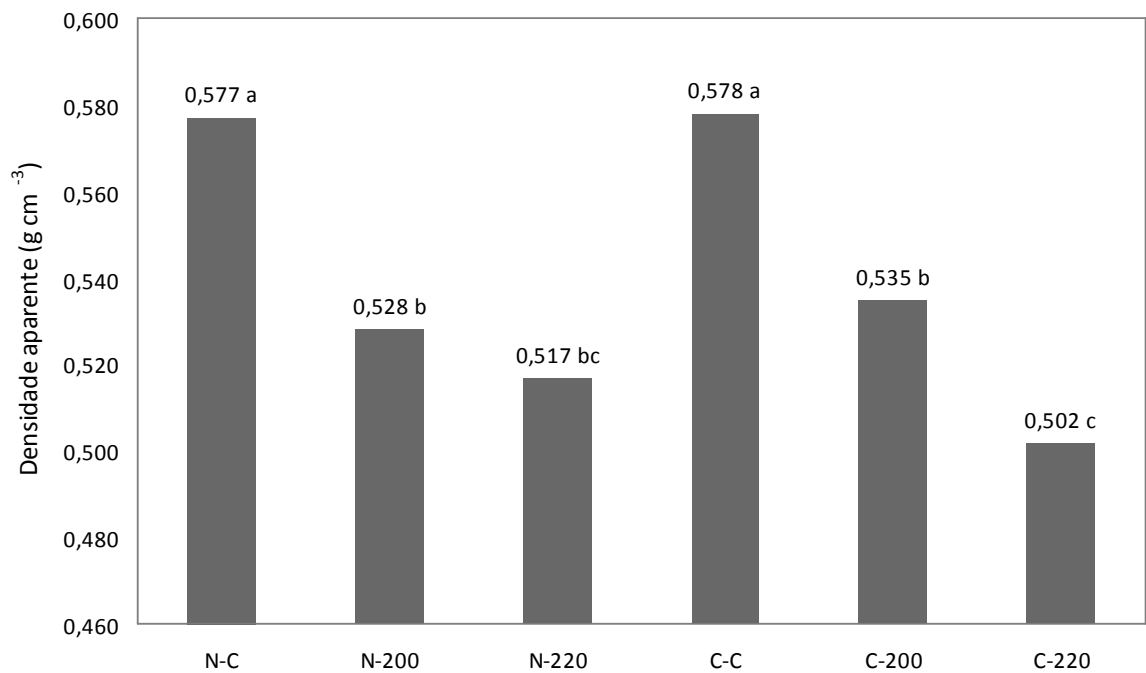


Figura 7. Densidade aparente da madeira normal e de compressão de *Pinus caribaea* Morelet não termorretificadas e termorretificadas à 200 e 220°C.

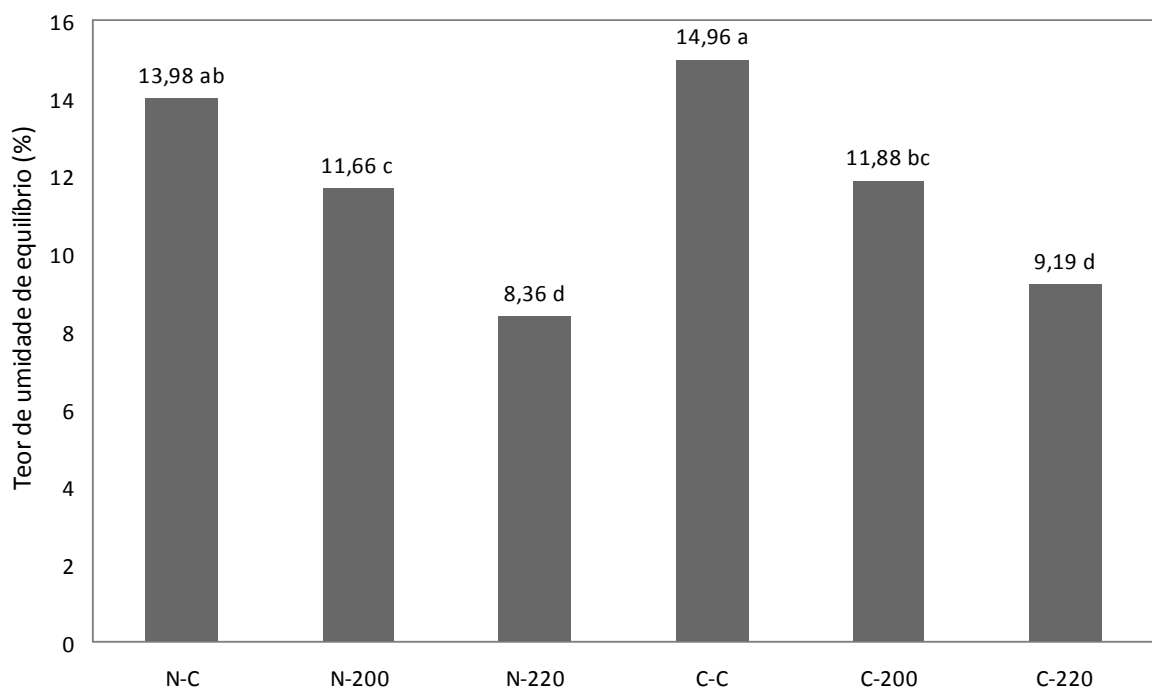


Figura 8. Teor de umidade de equilíbrio da madeira normal e de compressão de *Pinus caribaea* Morelet não termorretificadas e termorretificadas à 200 e 220°C.

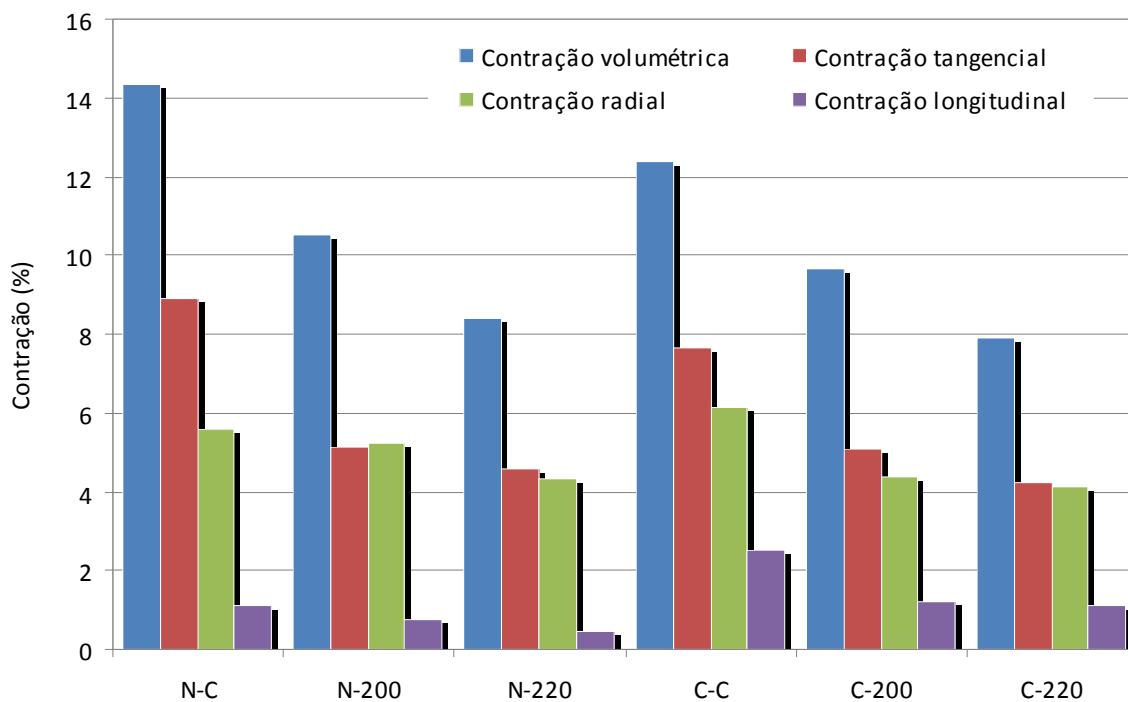


Figura 9. Contração da madeira normal e de compressão de *Pinus caribaea* Morelet não termorretificadas e termorretificadas à 200 e 220°C.

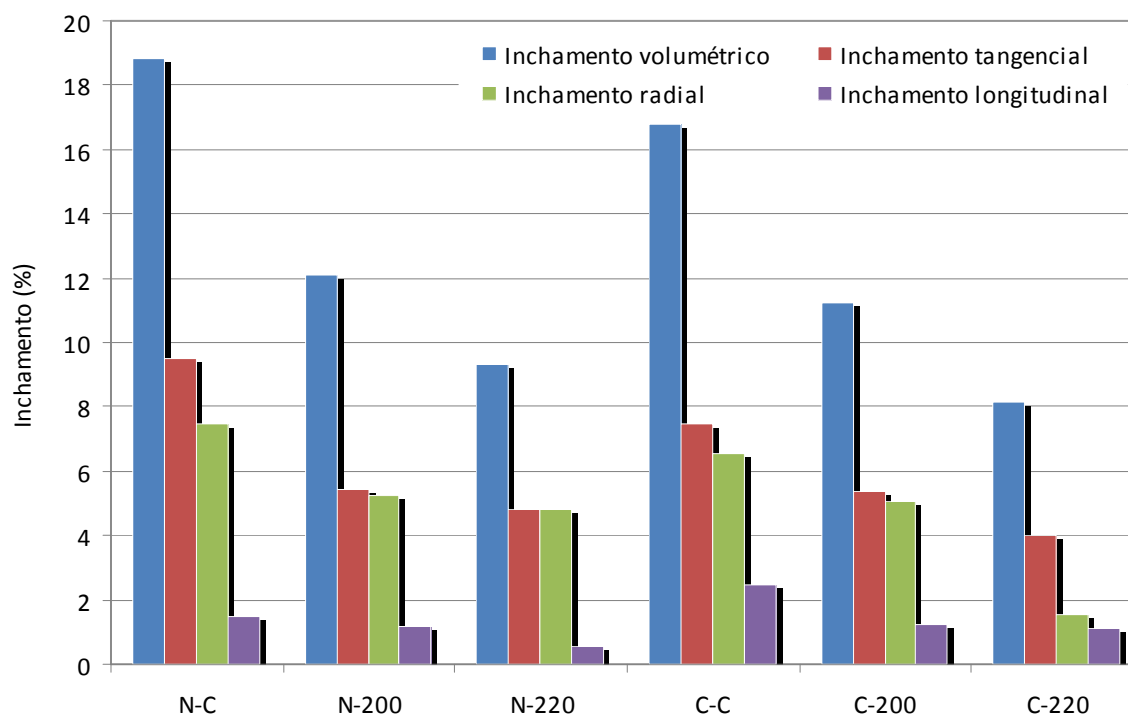


Figura 10. Inchamento da madeira normal e de compressão de *Pinus caribaea* Morelet não termorretificadas e termorretificadas à 200 e 220°C.

Para o inchamento tangencial, no caso da madeira normal, a termorreificação promoveu reduções significativas ( $F = 3,75$ ,  $Pr > F < 0,0001$ ) para ambas as temperaturas. No entanto, para madeira de compressão, houve redução significativa somente à 220°C (Figura 10).

No inchamento radial, para madeira de compressão não foram encontradas diferenças significativas entre a madeira termorreificada e não termorreificada. Entretanto, para a madeira normal, o tratamento à 220°C reduziu significativamente o inchamento radial ( $F = 2,12$ ,  $Pr > F < 0,0211$ ) (Figura 10).

No inchamento longitudinal, a termorreificação afetou apenas a madeira de compressão causando uma redução significativa ( $F = 2,61$ ,  $Pr > F < 0,0044$ ), independente da temperatura (Figura 10).

Os resultados obtidos para o teor de umidade de equilíbrio e para as variações dimensionais (inchamentos e contrações) da madeira indicam uma melhoria significativa na estabilidade dimensional da madeira após a termorreificação, independente do tipo de madeira (normal x compressão).

Comparando as variações dimensionais nas diferentes direções estruturais, observa-se que os valores de contração e inchamento na direção tangencial ( $\beta_T$  e  $\alpha_T$ , respectivamente) são maiores que na direção radial ( $\beta_R$  e  $\alpha_R$ ), os quais por sua vez são maiores que na direção longitudinal ( $\beta_L$  e  $\alpha_L$ ), ou seja,  $\beta_T$  e  $\alpha_T > \beta_R$  e  $\alpha_R > \beta_L$  e  $\alpha_L$ . Isso ocorre devido à anisotropia da madeira. Segundo SKAAR (1988), as variações dimensionais no sentido transversal (tangencial e radial) são maiores que no sentido longitudinal já que a maioria das células está orientada longitudinalmente. No sentido radial, as variações dimensionais são menores que no sentido tangencial devido à orientação transversal dos raios e à presença de pontuações areoladas, predominante nas paredes radiais dos traqueídeos, causando um desvio das microfibrilas de celulose na camada  $S_2$ , as quais restringem as variações neste sentido.

Os resultados indicaram perdas de peso significativas após a termorreificação ( $F = 6,01$ ,  $Pr > F < 0,0001$ ), sendo maiores para as temperaturas mais elevadas, independentemente do tipo de madeira (normal x compressão) (Tabela 1). A termorreificação à 200°C causou uma perda de peso média de 9,94% enquanto que à 220°C, essa perda foi de 21,03%. A perda de massa ocorre principalmente pela perda de água higroscópica presente nas paredes celulares da madeira, entretanto, de acordo com alguns autores (BORREGA & KÄRENLAMPI, 2008; CHARANI *et al.*, 2007; ESTEVES *et al.*, 2007) essa perda de massa pode ser explicada também pela degradação das hemiceluloses, que são os componentes estruturais (polímeros) mais afetados pelo calor e os mais susceptíveis à degradação térmica. Esta degradação térmica é irreversível e vem associada à degradação dos grupos hidroxílicos acessíveis, ou seja, responsáveis pela absorção de água nas paredes celulares da madeira, o que explica o menor teor de umidade de equilíbrio e maior estabilidade dimensional (menores inchamentos e contrações) da madeira termorreificada.

## 5.2 Propriedades químicas da madeira termorreificada

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para os teores de extrativos, de lignina de Klason, de holocelulose e de  $\alpha$ -celulose das madeiras normal e de compressão termorreificadas e não termorreificadas. As análises estatísticas indicaram diferenças significativas entre os tratamentos para todas as propriedades químicas estudadas, com exceção do teor de extrativos. Apesar da termorreificação não afetar significativamente o teor de extrativos, verifica-se um aumento no teor de extrativos para as madeiras termorreificadas à 200°C seguido de um decréscimo para as madeiras termorreificadas à 220°C, independente

do tipo de madeira (normal ou compressão). Segundo THERMOWOOD HANDBOOK (2003), a termorretificação à 120-180°C produz um aumento no teor de extrativos enquanto que à 230°C ocorre uma redução. O aumento no teor de extrativos à temperaturas mais baixas pode ser explicado pela formação de sub-produtos devido à degradação das hemiceluloses enquanto que a redução no teor de extrativo à temperaturas mais elevadas deve-se à polimerização desses sub-produtos com outros polímeros da parede celular, fixando-se na madeira, e à volatilização dos extrativos (THERMOWOOD HANDBOOK, 2003; KAMDEM *et al.*, 2002).

Comparando a madeira normal e de compressão não termorretificadas, observou-se diferenças significativas somente nos teores de lignina de Klason. A madeira de compressão apresentou um maior teor de lignina (27,11%) que a madeira normal (23%) (Figura 11). Estes resultados estão de acordo com aqueles encontrados na literatura (WALKER, 2006; YEH *et al.*, 2006; entre outros), nos quais os maiores teores de lignina e menores teores de celulose estão presentes na madeira de compressão.

A termorretificação afetou o teor de lignina da madeira de compressão, entretanto, na madeira normal, nenhuma diferença foi constatada entre a madeira não termorretificada e as madeiras termorretificadas à 200 e 220°C. As madeiras de compressão termorretificadas apresentaram um aumento significativo ( $F = 17,39$ ,  $Pr > F < 0,0001$ ) no teor de lignina, o que demonstra que a madeira de compressão é mais susceptível à degradação térmica do que a madeira normal (Figura 11). Resultados similares foram observados por outros autores (BRITO *et al.*, 2008; YILDIZ *et al.*, 2006). Este aumento no teor de lignina não indica a formação de lignina durante o tratamento mas a degradação de outros componentes químicos da madeira, principalmente das hemiceluloses (PONCSÁK *et al.*, 2006), fato que pode ser observado pela redução no teor de holocelulose (Figura 12). Os teores de holocelulose, tanto na madeira normal quanto na madeira de compressão, foram significativamente menores ( $F = 81,32$ ,  $Pr > F < 0,0001$ ) para as madeiras termorretificadas (Tabela 2).

Para os teores de  $\alpha$ -celulose, a madeira normal apresentou uma redução significativa somente para a termorretificação à 220°C ( $F = 7,44$ ,  $Pr > F < 0,0027$ ) enquanto que na madeira de compressão, a termorretificação apresentou reduções significativas independente da temperatura (Figura 13).

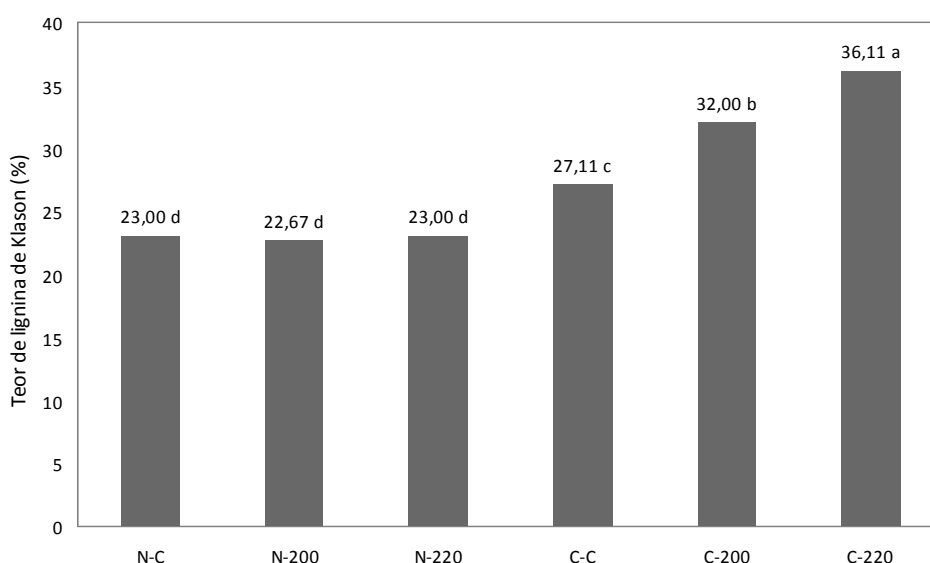


Figura 11. Teor de lignina de Klason (%) da madeira normal e de compressão de *Pinus caribaea* Morelet não termorretificadas e termorretificadas à 200 e 220°C.

Tabela 2. Estatística descritiva (média, desvio padrão e coeficiente de variação) e valor F obtido pela análise de variância (ANOVA) para as propriedades químicas das madeiras normal e de compressão não termorretificadas e termorretificadas de *Pinus caribaea* Morelet.

Tratamento	Teor de extrativos (%)			Teor total de extrativos (%) <sup>1</sup>	Teor de lignina de Klason (%) <sup>2</sup>	Teor de holocelulose (%) <sup>2</sup>	Teor de $\alpha$ -celulose (%) <sup>2</sup>
	Cicloexano	Acetato de etila	Metanol				
N-C	0,87 (0,02) [2,30]	0,55 (0,03) [5,45]	0,38 (0,01) [2,63]	1,80 a (0,12) [6,66]	23,00 d (0,47) [2,04]	67,03 a (2,15) [3,21]	55,90 a (0,95) [1,70]
N-200	0,63 (0,07) [11,11]	0,69 (0,07) [10,14]	1,28 (0,08) [6,63]	2,60 a (0,04) [1,54]	22,67 d (1,41) [6,22]	55,86 b (1,05) [1,88]	57,05 a (2,15) [3,77]
N-220	0,44 (0,06) [13,63]	0,91 (0,17) [18,68]	1,05 (0,14) [13,33]	2,39 a (0,10) [4,18]	23,00 d (1,2) [5,29]	53,44 b (0,39) [0,73]	44,55 b (4,24) [9,81]
C-C	0,79 (0,12) [15,19]	0,34 (0,05) [14,70]	0,49 (0,01) [2,04]	1,62 a (0,11) [6,79]	27,11 c (0,96) [3,55]	64,65 a (2,41) [3,73]	57,37 a (1,05) [1,83]
C-200	1,23 (0,17) [13,82]	1,22 (0,17) [13,93]	0,28 (0,05) [17,86]	2,73 a (0,14) [5,13]	32,00 b (0,47) [1,47]	55,60 b (2,80) [5,04]	46,55 b (6,88) [14,77]
C-220	0,33 (0,01) [3,03]	0,53 (0,02) [3,77]	1,25 (0,05) [4,00]	2,11 a (0,14) [6,63]	36,11 a (0,38) [1,06]	46,00 c (1,74) [3,78]	38,67 b (4,63) [11,97]
Valor F	-	-	-	0,29 <sup>ns</sup> Pr>F 0,9426	17,39** Pr>F <0,0001	81,32** Pr>F <0,0001	7,44** Pr>F 0,0027

Variáveis independentes: N-C: madeira normal não termorretificada. N-200: madeira normal termorretificada à 200°C. N-220: madeira normal termorretificada à 220°C. C-C: madeira de compressão não termorretificada. C-200: madeira de compressão termorretificada à 200°C. C-220: madeira de compressão termorretificada à 220°C. <sup>1</sup> Número de repetições = 2. <sup>2</sup> Número de repetições = 3. Os valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão e os valores em colchetes ao coeficiente de variação experimental. <sup>ns</sup> Não significativo. \*\* Significativo à 99% de probabilidade. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si segundo o teste de Duncan.

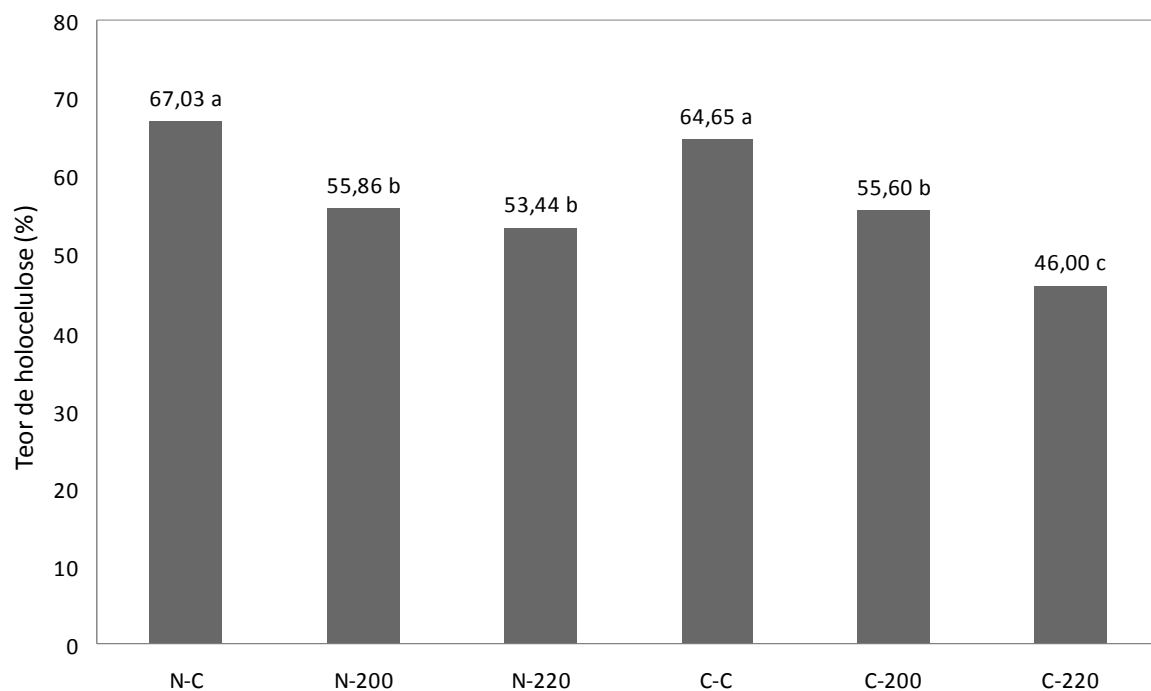


Figura 12. Teor de holocelulose (%) da madeira normal e de compressão da madeira de *Pinus caribaea* Morelet não termorretificadas e termorretificadas à 200 e 220°C.

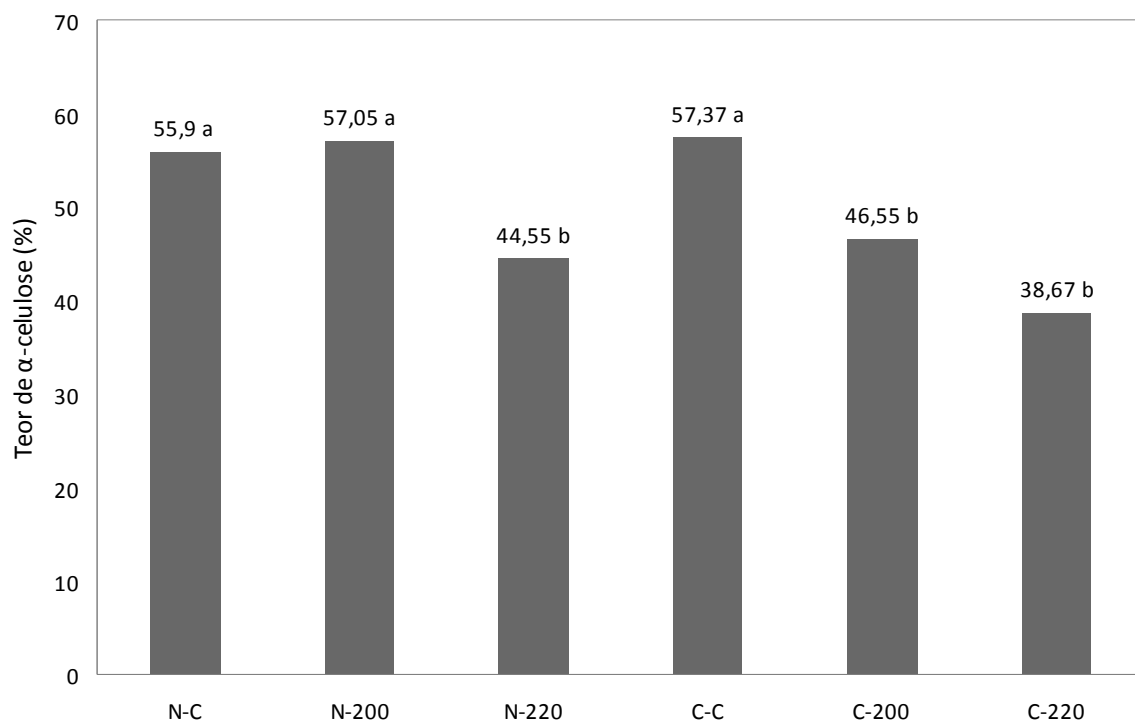


Figura 13. Teor de  $\alpha$ -celulose (%) da madeira normal e de compressão de *Pinus caribaea* Morelet não termorretificadas e termorretificadas à 200 e 220°C.

### 5.3 Cor da madeira termorretificada

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos para as coordenadas de cor, nas seções radial e tangencial, da madeira normal e de compressão termorretificadas e não termorretificadas.

As análises estatísticas indicaram diferenças significativas entre os tratamentos para todas as variáveis de cor nas seções longitudinal radial (L\*-radial, a\*-radial e b\*-radial) e longitudinal tangencial (L\*-tang., a\*-tang. e b\*-tang.) (Tabela 3).

Para as variáveis L\*-radial e L\*-tangencial, foram observadas reduções significativas após a termorretificação, sendo que o tratamento à 220°C, para ambos os tipos de madeira (normal x compressão), apresentou valores de L\* significativamente menores que o tratamento à 200°C. Estes resultados indicam que após a termorretificação, a madeira torna-se mais escura (menor valor de L\*), o que corrobora com os resultados obtidos por GOUVEIA (2008) e LOUSTARINEN (2006). A Figura 14 apresenta a alteração da cor da madeira após a termorretificação.

Para as variáveis cromáticas a\* e b\*, não foram observadas diferenças significativas entre a madeira normal e de compressão. Entretanto, foram observadas diferenças significativas entre as madeiras não termorretificadas e as madeiras termorretificadas à 200 e 220°C (Tabela 3). Para ambas as seções, a coordenada a\* das madeiras tratadas à 200 e 220°C apresentaram valores maiores que as madeiras não termorretificadas, sendo que os valores de a\* do tratamento à 200°C foram significativamente maiores que os valores de a\* do tratamento à 220°C (Tabela 3). O mesmo comportamento foi observado para a coordenada b\* na seção radial (b\*-radial) e na seção tangencial (b\*tang.). Estes resultados são similares aos observados por SCHNABEL *et al.* (2007) e BOURGOIS *et al.* (1991). SCHNABEL *et al.* (2007) observaram um aumento no valor de a\* para madeiras de *Fraxinus excelsior* e *Fagus sylvatica* tratadas à temperaturas de baixa e média intensidade enquanto que o valor de a\* permaneceu inalterado para tratamentos mais severos; o valor de b\* aumentou lentamente para tratamentos de baixa intensidade e diminuiu para tratamentos em que foram aplicadas altas temperaturas.

A Figura 15 apresenta as coordenadas L\*, a\* e b\* obtidas para as amostras de não termorretificada e termorretificadas à 200 e 220°C nas seções radial e tangencial.

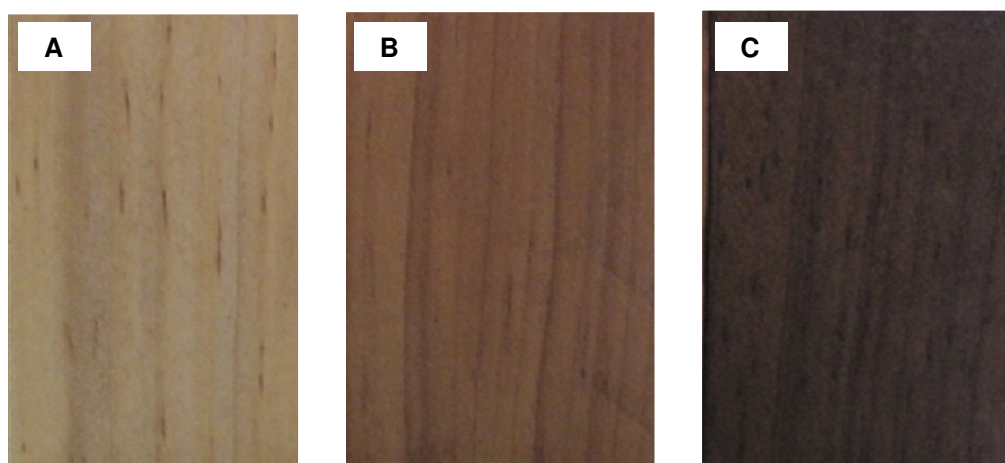


Figura 14. Alteração da cor da madeira de *Pinus caribaea* Morelet após a termorretificação. (A) Madeira não termorretificada. (B) e (C) Madeiras termorretificadas à 200 e 220°C, respectivamente.

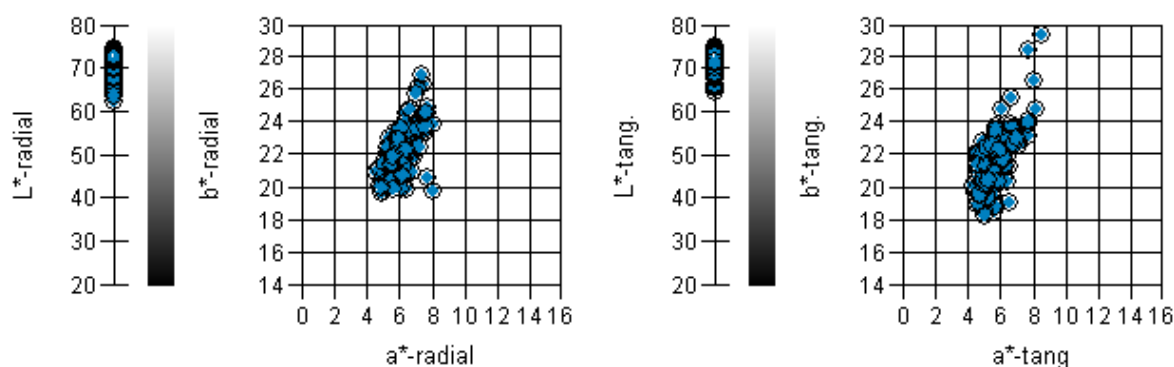
Tabela 3. Estatística descritiva (média, desvio padrão e coeficiente de variação) e valor F obtido pela análise de variância (ANOVA) para as coordenadas de cor das madeiras normal e de compressão não termorretificadas e termorretificadas e de *Pinus caribaea* Morelet.

Tratamento	Longitudinal radial			Longitudinal tangencial		
	L*-radial	a*-radial	b*-radial	L*-tang.	a*-tang.	b*-tang.
N-C	70,24 a (1,23) [1,75]	6,20 c (0,71) [11,45]	22,00 b (1,23) [5,59]	71,81 a (1,39) [1,93]	5,77 c (0,58) [10,05]	21,61 b (1,26) [5,83]
N-200	51,66 b (0,91) [1,76]	10,46 a (0,69) [6,60]	25,61 a (0,98) [3,83]	52,49 b (2,39) [4,55]	10,33 a (0,57) [5,52]	25,58 a (0,92) [3,60]
N-220	32,48 c (2,36) [7,27]	9,40 b (1,10) [11,70]	13,32 c (2,38) [17,86]	32,17 c (1,67) [5,19]	8,50 b (1,09) [12,82]	11,64 c (1,72) [14,78]
C-C	71,12 a (1,36) [1,90]	6,04 c (0,55) [9,10]	22,01 b (0,95) [4,32]	70,81 a (2,06) [2,91]	6,02 c (0,75) [12,45]	21,59 b (2,20) [10,19]
C-200	52,17 b (1,16) [2,22]	10,64 a (0,69) [6,48]	25,50 a (0,54) [2,12]	50,92 b (1,46) [2,87]	10,54 a (0,47) [4,46]	25,58 a (0,92) [3,60]
C-220	33,01 c (1,60) [4,85]	9,27 b (1,02) [11,00]	13,72 c (1,93) [14,07]	30,69 c (2,69) [8,76]	8,22 b (1,53) [18,61]	11,38 c (2,38) [20,91]
Valor F	440,14** Pr>F < 0,001	18,13** Pr> F < 0,0001	47,95** Pr> F < 0,0001	340,76** Pr > F <0,0001	16,12** Pr > F < 0,0001	71,81** Pr >F < 0,0001

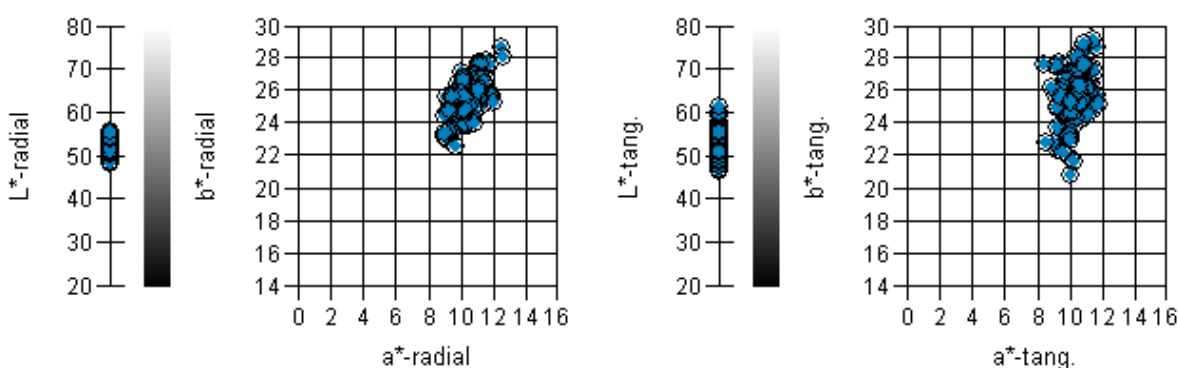
Variáveis independentes: N-C: madeira normal não termorretificada. N-200: madeira normal termorretificada à 200°C. N-220: madeira normal termorretificada à 220°C. C-C: madeira de compressão não termorretificada. C-200: madeira de compressão termorretificada à 200°C. C-220: madeira de compressão termorretificada à 220°C. Variáveis dependentes: L\*-radial e L\*-tang.: luminosidade variando entre zero (preto) e 100 (branco) nas seções radial e tangencial, respectivamente. a\*-radial e a\*-tang.: variável cromática a\* (eixo verde-vermelho) nas seções radial e tangencial, respectivamente e b\*-radial e b\*-tang.: variável cromática b\* (eixo azul-amarelo) nas seções radial e tangencial, respectivamente. Os valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão e os valores em colchetes ao coeficiente de variação experimental. \*\* Significativo à 99% de probabilidade. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si segundo o teste de Duncan.



**A: Madeira não termorretificada**



**B: Madeira termorretificada à 200°C**



**C: Madeira termorretificada à 220°C**

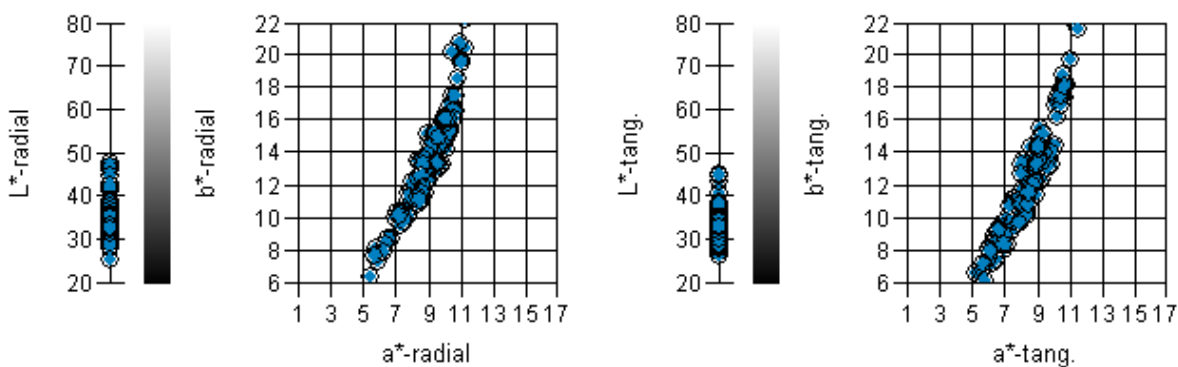


Figura 15. Coordenadas de cor obtidas nas seções longitudinal radial ( $L^*$ -radial,  $a^*$ -radial e  $b^*$ -radial) e longitudinal tangencial ( $L^*$ -tang.,  $a^*$ -tang. e  $b^*$ -tang.) para a madeira de *Pinus caribaea* Morelet. (A) Madeira não termorretificada. (B) e (C) Madeiras termorretificadas à 200 e 220°C, respectivamente.

Na Figura 15 não foi feita a distinção entre madeira normal e de compressão, pois tanto para o grupo das madeiras não termorretificadas quanto para os grupos das madeiras termorretificadas à 200 e 220°C, não foram observadas diferenças entre os tipos de madeira (Tabela 3).

Análises de correlação entre as coordenadas de cor e os componentes químicos da madeira foram realizadas a fim de determinar os fatores envolvidos na alteração da cor original da madeira após a termorretificação. A Tabela 4 apresenta os coeficientes de correlação de Pearson obtidos para esta análise.

Tabela 4. Correlação de Pearson entre os componentes químicos e as coordenadas de cor da madeira termorretificada de *Pinus caribaea* Morelet.

	Extrativos	Lignina	Holocelulose	$\alpha$ -celulose
L*-radial	-0,5459	-0,3404	<u>0,9308**</u>	<u>0,8504*</u>
a*-radial	<u>0,9603**</u>	0,2471	-0,7470	-0,4832
b*-radial	0,2017	-0,2297	0,5356	0,7117
L*-tang.	-0,5320	-0,3955	<u>0,9448**</u>	<u>0,8728*</u>
a*-tang.	<u>0,9712**</u>	0,1899	-0,6132	-0,3163
b*-tang.	0,1971	-0,2565	0,5568	0,7240

\*\* Significativo à 99% de probabilidade. \* Significativo à 95% de probabilidade.

As análises indicaram uma correlação positiva significativa entre o teor de extrativos e a coordenada a\* para ambas as seções, radial (a\*-radial) e tangencial (a\*-tang.), indicando que a coordenada cromática a\* (vermelho) aumenta com o teor de extrativos (Tabela 4 e Figura 16).

Correlações positivas significativas também foram observadas entre o teor de holoceluloses e a coordenada L\* para as seções radial (L\*-radial) e tangencial (L\*-tang.) indicando que a luminosidade diminui, ou seja, a madeira escure com a redução do teor de holocelulose, provavelmente devido à degradação das hemiceluloses que são os polímeros mais susceptíveis à degradação térmica. A Figura 17A apresenta a correlação entre o teor de holoceluloses e a luminosidade (L\*).

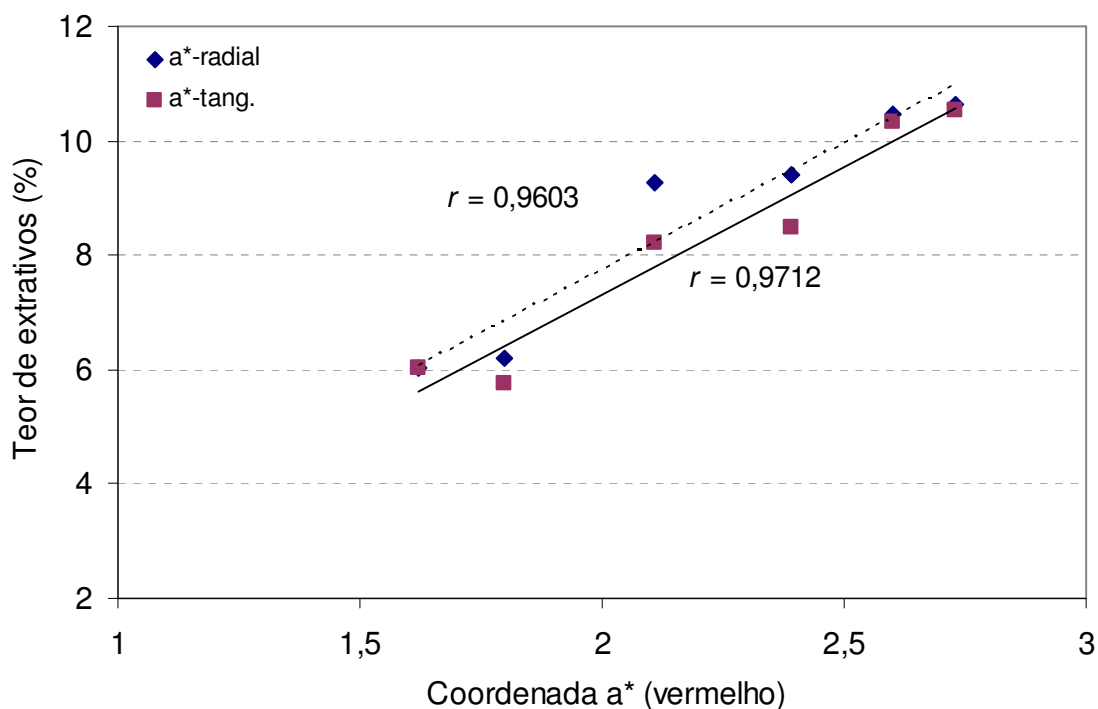


Figura 16. Correlação entre o teor de extrativos e a coordenada cromática a\* (vermelho) da madeira termorretificada de *Pinus caribaea* Morelet.

O teor de  $\alpha$ -celulose apresentou uma correlação positiva significativa com  $L^*$ -radial e  $L^*$ -tang, ou seja, quanto maior o valor de  $L^*$  (mais claro) maior o teor de  $\alpha$ -celulose, o que indica que a alteração da luminosidade da madeira após a termorretificação pode ser explicada pela degradação e/ou modificação da  $\alpha$ -celulose (Tabela 4 e Figura 17B).

Estes resultados corroboram com estudos realizados por outros autores. De acordo com a literatura, a alteração da cor da madeira após a termorretificação pode ser explicada pela combinação de vários fatores, tais como: (a) a formação de produtos oxidativos (ex.: quinonas) e produtos da degradação das hemiceluloses e lignina, os quais migram às superfícies da madeira); (b) a remoção ou migração dos extrativos e compostos nutritivos tais como açúcares de baixo peso molecular e aminoácidos em direção às superfícies da madeira; e/ou (c) o aumento no teor de lignina após o tratamento (AKYILDIZ *et al.*, 2009; ESTEVES *et al.*, 2008; KAMKE, 2006; BEKHTA & NIEMZ, 2003; SEHLSTEDT-PERSSON, 2003; SUNDQVIST & MORÉN, 2002; THEANDER *et al.*, 1993).

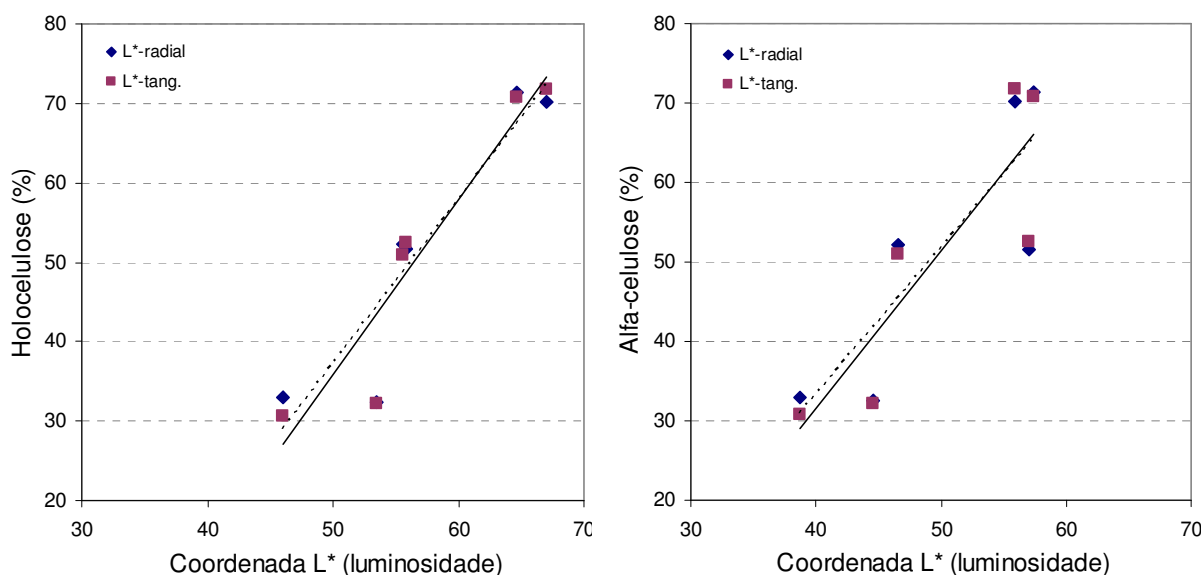


Figura 17 Correlações entre os teores de holoceluloses e de  $\alpha$ -celulose e a luminosidade ( $L^*$ ) da madeira termorretificada de *Pinus caribaea* Morelet.

## 6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste estudo visando determinar o efeito da termorretificação nas propriedades da madeira normal e de compressão de *Pinus caribaea* Morelet, pôde-se concluir que:

1. A termorretificação proporcionou uma maior estabilidade dimensional à madeira, apresentando menor teor de umidade de equilíbrio e menores variações dimensionais (contrações e inchamentos), independente do tipo de madeira (normal x compressão);
2. A madeira de compressão apresentou maior inchamento longitudinal que a madeira normal, entretanto após a termorretificação, a melhoria nesta propriedade não foi diferente da madeira normal;
3. As madeiras termorretificadas à 200°C e 220°C apresentaram perdas de peso médias igual à 9,94% e 21,03%, respectivamente, independente do tipo de madeira;

4. As análises químicas indicaram uma degradação dos polímeros da madeira após a termorretificação, resultando em maiores teores de ligninas e menores teores de holoceluloses e  $\alpha$ -celulose;

5. Quanto às alterações químicas, a madeira de compressão mostrou ser mais susceptível à degradação térmica que a madeira normal;

6. A termorretificação promoveu um escurecimento na madeira, sendo este mais acentuado para o tratamento à 220°C, o que pode agregar maior valor ao produto final através da criação de novos padrões de cor;

7. A coordenada  $a^*$  (vermelho) apresentou uma correlação positiva com o teor de extrativos, enquanto que a coordenada  $L^*$  (luminosidade) apresentou correlação positiva com os teores de holocelulose e de  $\alpha$ -celulose.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, H. S.; CARVALHO, A. M.; MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; SILVA, H. R.; SOUZA, K. C. A.; AMPARADO, K. F.; CHALITA, D. B. Métodos de análise em química da madeira. **Série Técnica Floresta e Ambiente**, p. 1-20, 2006.

AKYILDIZ, M. H.; ATES, S.; OZDEMIR, H. Technological and chemical properties of heat-treated Anatolian black pine wood. **Jornal of Biotechnology**, v. 8, n. 11, p. 2565-2572, 2009.

ALA-VIIKARI, J. Thermally modified timber (TMT) ThermoWood®. Heraklion, Crete: COST E 37, 20-22 April, 2008.

AZEVEDO, A. C. S.; QUIRINO, W. F. Aumento da estabilidade na madeira de eucalipto através de tratamento térmico. **Revista da Madeira**, n. 98, 2006.

BALLARIN, A. W.; PALMA, H. A. L. Propriedade de resistência e rigidez da madeira juvenil e adulta de *Pinus taeda* L. **R. Árvore**, v. 27, n. 3, p. 371-380, 2003.

BARRICHELO, L. E. G. **Estudo das características físicas, anatômicas e químicas de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* Barr el. Golf para produção de celulose Kraft**. 1979. Tese (Livre-Docência em Ciências Florestais) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

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

BOONE, R. S.; CHUDNOFF M. **Compression wood formation and other characteristics of plantation-grown *Pinus caribaea***. Inst. Trop. Forestry, U.S. Forest Serv. Res. Paper ITF-13, 1972.

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

BORREGA, M.; KÄRENLAMPI, P. P. Mechanical behavior of heat-treated spruce (*Picea abies*) wood at constant moisture content and ambient humidity. **Holz Roh Werkst.**, v. 66, p. 63-69, 2008.

BOURGOIS, P. J.; JANIN, G.; GUYONNET, R. The color measurement: A fast method to study and to optimize the chemical transformations undergone in the thermally treated wood. **Holzforschung**, v. 45, p. 377-382, 1991.

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

BRITO, O. B.; SILVA, F. G.; LEÃO, M. M.; ALMEIDA, G. Chemical composition changes in *Eucalyptus* and *Pinus* wood submitted to heat treatment. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8545-8548, 2008.

CALONEGO, F. W. **Efeito da termorreificação nas propriedades físicas, mecânicas e na resistência a fungos deterioradores da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill. Ex. Maiden.** 2009, 149 p. Tese (Doutorado em Agronomia: Energia na Agricultura) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu.

CHARANI, P. R.; MOHAMMADI ROVSHANDEH, J.; MOHEBBY, B.; RAMEZANI, O. Influence of hydrothermal treatment on the dimensional stability of beech wood. **Caspian Journal of Environmental Sciences**. v. 5, n. 2, p. 125-131, 2007.

DONALDSON, L. A.; GRACE, J.; DOWNES, G. M. Within-tree variation in anatomical properties of compression wood in radiate pine. **IAWA Journal**, v. 25, n. 3, p. 253-271, 2004.

ESTEVES, B.; MARQUES, A. V.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. **Wood Sci. Technol.**, v. 41, n. 3, p. 193-207, 2007.

ESTEVES, B.; VELEZ MARQUES, A.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Heatinduced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalyptus (*Eucalyptus globulus*) wood. **Wood Sci. Technol.**, v. 42, n. 5, p. 369-384, 2008.

FERREIRA, A. T. B. **Caracterização da estrutura anatômica do lenho, dos anéis de crescimento e dos canais de resina de árvores de *Pinus caribaea* var *hondurensis* Barr. et. Golf.** 2009. 84 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

FERREIRA, A. T. B.; TOMAZELLO FILHO, M. Caracterização dos anéis de crescimento de árvores de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* Barr. et Golf. por densitometria de raios X. **Scientia Forestalis**, v. 37, p. 287-298, 2009.

FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION. 2003. **ThermoWood® Handbook**. Finland: Helsinki, 66 p.

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

GARCIA, R. A.; CARVALHO, A. M.; LATORRACA, J. V. F.; MATOS, J. L. M.; SANTOS, W. A.; SILVA, R. F. M. Nondestructive evaluation of heat-treated *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden wood using stress wave method. **Wood Sci. Technol.**, 2011. Doi: 10.1007/s00226-010-0387-6.

GARCIA, R. A.; CLOUTIER, A.; RIEDL, B. Dimensional stability of MDF panels produced from heat-treated fibres. **Holzforschung**, v. 60, p. 278-284, 2006.

GOUVEIA, F. N. **Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétrica de madeira tropicais**. 2008. 124 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília.

HOADLEY, R. B. **Understanding Wood. A craftsman's guide to wood technology**. Newtown, Connecticut: The Taunton Press. 2000. 280 p.

JOHANSSON, D. Heat treatment of solid wood: effects on absorption, strength and colour. 2005. 142 f. Tese (Division of Wood Physics) – Lulea University of Technology, Sweden.

KAMDEM, D. P.; PIZZI, A.; JERMANNAUD, A. Durability of heat-treated wood. **Holz Roh-Werkst.**, v. 60, p. 1-6, 2002.

KAMKE, F. A. Densified radiata pine for structural composites. **Maderas: Ciencia Y Tecnologia**, v. 8, n. 2, p. 83-92, 2006.

KOCH, P. **Utilization of southern pines**. Washington: Agriculture Handbook. 1972, 1663 p.

KONICA MINOLTA SENSING Inc. **Comunicação precisa da cor: Controle de qualidade da percepção à instrumentação**. 1998, 59 p.

LEONARDON, M; ALTANER, C. M.; VIHERRMAA, L.; JARVIS, M. C. Wood shrinkage: influence of anatomy, cell wall architecture, chemical composition and cambial age. **Eur. J. Wood Prod.**, v. 63, p. 87-94, 2010.

LUOSTARINEN, K.; **Effects of environmental and internal factors of trees and timber treatment on colour of dried birch (*Betula pendula*) wood**. 2006. 24 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Faculty of Forestry, University of Joensuu, Joensuu.

MBURU, F.; DURMARÇAY, S.; BOCQUET, J. F.; PETRISSANS, M.; GÉRARDIN, P. Effect of chemical modifications caused by heat treatment on mechanical properties of *Grevillea robusta* wood. **Science Direct**, v. 93, p. 401-405, 2007.

MILITZ, R. Heat treatment technologies in Europe: Scientific background and technological state-of-art. In: CONFERENCE ON ENHANCING THE DURABILITY OF LUMBER AND

ENGINEERED WOOD PRODUCTS. **Proceedings...** Kissimmee, Orlando: Forest Products Society, Madison, US, 2002.

MODES, K. S. **Efeito da retificação térmica nas propriedades físico-mecânicas e biológica da madeira de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis***. 2010. 47 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

NAKANO, T.; MIYAZAKI, J. 2003. Surface fractal dimensionality and hygroscopicity for heated wood. **Holzforschung**, v. 57, n. 3, p. 289-294, 2003.

ORWA, C.; MUTUA, A.; KINDT, R.; JAMNADASS, R.; SIMONS, A. *Pinus caribaea* Morelet. Agroforestry Database 4.0. 2009. p. 1-5.

PALERMO, G. P. M. **Propriedades e comportamento tecnológico da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden visando a sua utilização em produtos de maior valor agregado**. 2010. 237 p. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

PINCELLI, A. L. P. S. M.; BRITO, J. O.; CORRENTE, J. E. Avaliação da termoretificação sobre a colagem na madeira de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **Scientia Forestalis**, v. 61, p. 122-132, 2002.

PONCSÁK, S.; KOCAEFE, D.; MOHAMED, B.; PICHETTE, A. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*). **Wood Sci. Technol.**, v. 40, n. 1, p. 647-663, 2006.

RAPP, A. O. Review on Heat Treatments of Wood. In: SPECIAL SEMINAR HELD IN ANTIBES, FRANCE. **Proceedings...** Brussels, Belgium: European Commission Research Directorate, p. 68, 2001.

SCHNABEL, T.; ZIMMER, B.; PETUTSCHNIGG, A. J.; SCHÖNBERGER, S. An approach to classify thermally modified hardwoods by color. **Forest Prod. J.**, v. 57, n. 9, p. 105-110, 2007.

SEHLSTEDT-PERSSON, M. Improvement and innovation in wood drying: a major issue for a renewable material. In: 8<sup>th</sup> INTERNATIONAL IUFRO WOOD DRYING CONFERENCE. **Proceedings...** Brasov, p. 459-464, 2003.

SHIMIZU, J. Y. **Cultivo do *Pinus***. Embrapa Florestas. Sistemas de Produção. 2005.

SILVA, J. M. **Análise genéticas em progênies de *Pinus caribaea* Morelet var. *caribaea* por caracteres quantitativos e marcadores moleculares**. 2005. 145 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira.

SILVA, J. O.; PASTORE, T. C. M.; PASTORE, Jr. F. Resistência ao intemperismo artificial de cinco madeiras tropicais e de dois produtos de acabamento. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 1, p. 17-23, 2007.

SKAAR, C. 1988. **Wood-water relations**. New York: Springer-Verlag. 283 p.

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

THEANDER, O.; BJURMAN, J.; BOUTELJE, J. B. Increase in the content of low-molecular carbohydrates at lumber surfaces during drying and correlations with nitrogen content, yellowing and mould growth. **Wood Sci. Technol.**, v. 27, n. 5, p. 381-389, 1993.

TOMAZELLO FILHO, M.; BARRICHELO, L. E. C; COSTA, J. C. Análise da madeira de compressão em *Pinus oocarpa* e *Pinus strobes* var. *Chiapensis*. Composição química. **IPEF**, v. 31, p. 69-73, 1985.

TOMAZELLO FILHO, M.; SILVA, D. A. Formação e caracterização da madeira de compressão em *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **IPEF**, n. 37, p. 51-59, 1987.

UNSAI, O.; KORKUT, S.; ATIK, C. The effect of heat treatments on some properties and colour in *Eucalyptus camaldulensis* Dehn. wood. **Maderas: Ciencia Y Tecnologia**, v. 5, p. 145-152, 2003.

VIITANIEMI, P.; JÄMSÄ, S. Modification of Wood with Heat Treatment. VTT Research Report Publications 814, Espoo, Finland, 1994. In: NUOPPONEN, M.; VUORINEN, T.; JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. The effects of a heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. **Wood Sci. Technol.**, v. 37, p. 109-115, 2003.

WALKER, J. C. F. 2006. **Primary wood processing. Principles and practice**. 2nd Edition, Christchurch, New Zealand: University of Canterbury. 596 p.

YEH, T. F.; BRAUN, J. L.; GOLDFARB, B.; CHANG, H. M.; KADLA, J. L. Morphological and chemical variations between juvenile wood, mature wood and compression wood of loblolly pine (*Pinus taeda* L.). **Holzforschung**, v. 60, p. 1-8, 2006.

YEH, T. F. **Chemical and structural characterization of juvenile wood, mature wood, and compression wood of loblolly pine (*Pinus taeda*)**. 2005. 213 f. Dissertação (Mestrado em Ciência da Madeira e Papel) - Graduate Faculty of North Carolina State University, North Carolina.

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