UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais

Dissertação

Propriedades tecnológicas da madeira termorretrificada de três
espécies de *Eucalyptus*

Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori

Pelotas, 2012

PEDRO HENRIQUE GONZALEZ DE CADEMARTORI

**PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS DA MADEIRA TERMORRETIFICADA DE
TRÊS ESPÉCIES DE *Eucalyptus***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (Área: Materiais nanoestruturados).

Orientador: Prof. Dr. Darci Alberto Gatto

Pelotas, 2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

C122p Cademartori, Pedro Henrique Gonzalez de
Propriedades tecnológicas da madeira termorretificada de três espécies
de *Eucalyptus* / Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori; orientador
Darci Alberto Gatto. - Pelotas, 2012.
132 f.; il.

Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade
Federal de Pelotas, 2012.

1. Madeira. 2. Tratamento da madeira. 3. Tecnologia da madeira.
4. Termorretificação. I. Gatto, Darci Alberto, orient. II. Título.

CDD: 674.12

Banca examinadora:

Darci Alberto Gatto (Universidade Federal de Pelotas)

Jackson Roberto Eleoterio (Universidade Regional de Blumenau)

Diego Martins Stangerlin (Universidade Federal do Mato Grosso)

DEDICO

*Aos meus queridos e amados:
pais, JOÃO FRANCISCO E BEATRIS;
irmã, MARIANA;
companheira, CAROLINA.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Pelotas, especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), pela oportunidade em desenvolver o presente trabalho;

Ao amigo e orientador, Prof. Dr. Darci Alberto Gatto, pelos conselhos e amparo ao longo de todos os anos de convivência que proporcionaram, até então, o meu crescimento no meio científico;

À empresa Flosul Indústria e Comércio de Madeiras Ltda., por ceder-me o material para estudo;

À Universidad del País Vasco (UPV), especialmente ao Prof. Dr. Jalel Labidi e ao Dr. Luis Serrano, por cooperar cientificamente com o desenvolvimento do presente estudo;

Aos colegas e amigos do grupo de pesquisa Ciência da Madeira, em especial ao Eduardo Schneid, Patrícia Soares, Bruno Mattos e André Missio pelo auxílio prestado e a troca de conhecimentos;

Aos demais professores e funcionários do Centro de Desenvolvimento Tecnológico (Engenharia de Materiais) e Centro de Engenharias (Engenharia Industrial Madeireira) pelos conhecimentos transmitidos;

Aos demais colegas e amigos, que direta ou indiretamente contribuíram de alguma maneira para a minha formação;

MUITO OBRIGADO!

Resumo

CADEMARTORI, Pedro Henrique Gonzalez de. **Propriedades tecnológicas da madeira termorretificada de três espécies de *Eucalyptus***. 2012. 132f. Dissertação de mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O presente estudo objetivou avaliar o comportamento físico, mecânico e químico das madeiras de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* submetidas a diferentes tratamentos de termorretificação. Para tal, selecionaram-se ao acaso seis árvores de cada espécie para a confecção de corpos de prova com dimensões de 1,6 x 1,6 x 25cm. Submeteram-se os corpos de prova a nove tratamentos de termorretificação a partir da utilização de uma estufa e uma autoclave de esterilização. As condições de processo para os tratamentos em estufa foram temperatura entre 180 e 240°C e tempo de exposição de 4h, enquanto que a temperatura dos tratamentos em autoclave permaneceu constante em 127°C e pressão de 1,5 kgf/cm² durante 1h. A avaliação das propriedades físicas foi realizada por meio de ensaios de perda de massa, teor de umidade de equilíbrio, estabilidade dimensional e massa específica. Verificaram-se as alterações na coloração e molhabilidade por meio das técnicas de colorimetria e ângulo de contato, respectivamente. Mecanicamente, o material foi avaliado por meio de ensaios de flexão estática e ultrassom. As modificações químicas foram avaliadas qualitativamente por espectroscopia no infravermelho (ATR-IR). Os principais resultados mostraram significativa influência da termorretificação na perda de massa, teor de umidade de equilíbrio e estabilidade dimensional. Por outro lado, a massa específica não apresentou comportamento capaz de explicar a influência da termorretificação. Observou-se escurecimento gradual na madeira das três espécies em ambas as seções, em que se ressalta uma forte redução do L* após o tratamento 2 (180°C), diferentemente do a* e b* que apresentaram comportamento distinto. Verificou-se que, enquanto a rigidez da madeira termorretificada manteve-se inalterada quando relacionada ao tratamento de referência, a resistência do material foi significativamente reduzida, principalmente após os tratamentos 6, 7, 8 e 9. Já a utilização da técnica não destrutiva de ultrassom permitiu a obtenção de coeficientes de determinação entre 0,66 e 0,80 para a relação MOE x E_d. A molhabilidade da madeira termorretificada apresentou os melhores resultados para os tratamentos 2, 3, 4 e 5 na madeira das três espécies, em que o ângulo de contato elevou-se e manteve-se com maior estabilidade ao longo do tempo. A técnica de ATR-IR identificou modificações nos picos relacionados, principalmente as hemiceluloses e também à cristalinidade da estrutura, incitando a degradação térmica do material conforme o aumento da temperatura. Dessa maneira, concluiu-se que os tratamentos empregados foram suficientes para reduzir a higroscopicidade, bem como modificar os tons de cor para cada temperatura utilizada. A resistência mecânica foi significativamente reduzida e, ao mesmo tempo, o ultrassom mostrou-se eficiente quanto à predição do módulo de elasticidade. A molhabilidade da madeira reduziu significativamente conforme o emprego dos tratamentos. A ATR-IR mostrou-se como uma excelente ferramenta de análise qualitativa das modificações químicas ocorridas durante a termorretificação.

Palavras-chave: Termorretificação. Modificação térmica. Tratamento da madeira. Tecnologia da madeira.

Abstract

CADEMARTORI, Pedro Henrique Gonzalez de. **Technological properties of thermally modified wood from three *Eucalyptus* species**. 2012. 132f. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

This study aimed to evaluate physicomechanical and chemical behaviour of *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* thermally modified wood. To achieve this, six trees of each species were randomly selected and samples measuring 1.6 x 1.6 x 25cm were prepared. The samples were thermally modified through exposure to nine treatments in an oven and in an autoclave steriliser. The process conditions in the oven were: temperatures between 180 and 240°C and time of exposure of 4h, whereas for the treatments in autoclave a constant temperature (127°C) and pressure (1.5kgf/cm²) were used for 1h. The evaluation of the physical properties was done through the performance of weight loss, equilibrium moisture content, stability dimensional and specific gravity tests. Colour changes and wettability were measured by colorimetric and contact angle techniques, respectively. Regarding mechanical properties, thermally modified wood was evaluated through the performance of static bending tests and non-destructive ultrasonic tests. Chemical modifications were qualitatively measured through infrared spectroscopy (ATR-IR). The main results showed that thermal treatments significantly influenced weight loss, equilibrium moisture content and dimensional stability. On the other hand, specific gravity did not show a great behaviour in order to explain the influence of thermal treatments on wood. A gradual darkening in both radial and tangential sections was observed, mainly due to a high reduction of L* after treatment 2 (180°C), since a* and b* showed distinct behaviour. Generally, stiffness remained constant when related to the control treatment, whereas mechanical strength decreased significantly, mainly after the treatments 6, 7, 8 and 9. The use of the non-destructive ultrasound technique obtained coefficients of determination between 0.66 and 0.80 for the relationship MOE x E_d. The wettability of thermally modified wood presented the best results in the treatments 2, 3, 4 and 5 for all the species, with the contact angle increasing and remaining with high stability as a function of time of exposure. Infrared spectroscopy showed modifications in different peaks, mainly related to the hemicelluloses and crystallinity of the structure, representing thermal degradation of the material as a function of temperature of treatment. Therefore, the thermal treatments reduced hygroscopicity and modified the colour of the wood. The mechanical strength was reduced significantly and the ultrasound was efficient in order to estimate the modulus of elasticity. Wettability decreased significantly as a function of the thermal treatments and infrared spectroscopy (ATR-IR) demonstrated to be an excellent tool for the qualitative analysis of chemical modifications due to thermal treatments.

Keywords: Thermal rectification. Thermal modification. Wood treatment. Wood technology.

Lista de Figuras

Figura 1 – Esquema representativo da cadeira de polímeros lineares (A) e polímeros ramificados (B).	17
Figura 2 – Ilustração das etapas de confecção dos corpos de prova. A= corte das toras; B= desdobro dos pranchões centrais; C= confecção final das amostras.	33
Figura 3 – (A) Colorímetro portátil Konica Minolta, modelo CR-400 utilizado para o estudo colorimétrico da madeira de três espécies de <i>Eucalyptus</i> ; (B) Mensuração ao longo do comprimento da peça.	38
Figura 4 – Goniômetro (Dataphysics, modelo OCA) utilizado nos ensaios de molhabilidade.	39
Figura 5 – Equipamento de ultrassom utilizado para os ensaios não destrutivos.	40
Figura 6 – Caracterização do ensaio de espectroscopia no infravermelho. A) Espectrômetro Nicolet Nexus 470; B) Módulo ATR-IR para a realização do ensaio em amostras em pó; C) Posicionamento da amostra para a leitura do espectro; D) Módulo de leitura disposto durante o ensaio.....	42
Figura 7 – Valores médios da perda de massa da madeira termorretificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i> . Barras de erros correspondem ao desvio padrão.	44
Figura 8 – Variação do teor de umidade de equilíbrio da madeira (TU_{eq}) termorretificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i> . Barras de erros correspondem ao desvio padrão.	47
Figura 9 – Valores médios da massa específica básica (ρ_b) e massa específica aparente a 0% (ρ_{ap}) da madeira termorretificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i> . Barras de erros correspondem ao desvio padrão...	49
Figura 10 – Valores médios de inchamento volumétrico 2h (ΔV_{2h}) e máximo (ΔV_{max}) da madeira termorretificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i> . Barras de erros correspondem ao desvio padrão.	52
Figura 11 – Valores médios de taxa de absorção de água da madeira termorretificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i> . Barras de erros correspondem ao desvio padrão.	55

Figura 12 – Valores médios de inchamento linear (ϵ_i) radial e tangencial da madeira termorretrificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i> . Barras de erros correspondem ao desvio padrão.	57
Figura 13 – Variação da eficiência anti-inchamento da madeira termorretrificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i>	59
Figura 14 – Aspecto visual das peças de madeira não tratadas e termorretrificadas de <i>Eucalyptus grandis</i> . (A) Plano longitudinal radial; (B) Plano longitudinal tangencial.	60
Figura 15 – Aspecto visual das peças de madeira não tratadas e termorretrificadas de <i>Eucalyptus saligna</i> . (A) Plano longitudinal radial; (B) Plano longitudinal tangencial..	61
Figura 16 – Aspecto visual das peças de madeira não tratadas e termorretrificadas de <i>Eucalyptus cloeziana</i> . (A) Plano longitudinal radial; (B) Plano longitudinal tangencial.	61
Figura 17 – Índices de claridade (L^*) da madeira não tratada e termorretrificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i> . Barras de erros correspondem ao desvio padrão.....	62
Figura 18 – Índices da coordenada cromática vermelho-verde (a^*) da madeira não tratada e termorretrificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i> . Barras de erros correspondem ao desvio padrão.	64
Figura 19 – Índices da coordenada cromática amarelo-azul (b^*) da madeira não tratada e termorretrificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i> . Barras de erros correspondem ao desvio padrão.	66
Figura 20 – Índices de saturação (C^*) da madeira não tratada e termorretrificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i> . Barras de erros correspondem ao desvio padrão.	67
Figura 21 – Índices do ângulo de tinta (h) da madeira não tratada e termorretrificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i> . Barras de erros correspondem ao desvio padrão.	69
Figura 22 – Diferença de coloração (ΔE) entre madeira não tratada e termorretrificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i> . Barras de erros correspondem ao desvio padrão.	71

Figura 23 – Cinética do comportamento do ângulo de contato da madeira não tratada e termorretrificada de <i>Eucalyptus grandis</i> . (A) Plano longitudinal radial; (B) Plano longitudinal tangencial.....	73
Figura 24 – Cinética do comportamento do ângulo de contato da madeira não tratada e termorretrificada de <i>Eucalyptus saligna</i> . (A) Plano longitudinal radial; (B) Plano longitudinal tangencial.....	74
Figura 25 – Cinética do comportamento do ângulo de contato da madeira não tratada e termorretrificada de <i>Eucalyptus cloeziana</i> . (A) Plano longitudinal radial; (B) Plano longitudinal tangencial.....	75
Figura 26 - Valores médios da velocidade de propagação da onda ultrassônica (V_{som}) e da constante elástica dinâmica (E_d) da madeira de referência e termorretrificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i> . Barras de erros correspondem ao desvio padrão.	78
Figura 27 - Valores médios do módulo de elasticidade (MOE) da madeira de referência e termorretrificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i> . Barras de erros correspondem ao desvio padrão.	81
Figura 28 - Valores médios do módulo de ruptura (MOR) da madeira de referência e termorretrificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i> . Barras de erros correspondem ao desvio padrão.	83
Figura 29 – Estimativa do módulo de elasticidade (MOE) em função da constante elástica (E_d) da madeira não tratada e termorretrificada das três espécies de <i>Eucalyptus</i>	85
Figura 30 – Estimativa do módulo de elasticidade (MOE) em função da constante elástica (E_d) da madeira não tratada e termorretrificada de <i>Eucalyptus grandis</i>	86
Figura 31 – Estimativa do módulo de elasticidade (MOE) em função da constante elástica (E_d) da madeira termorretrificada de <i>Eucalyptus saligna</i>	86
Figura 32 – Estimativa do módulo de elasticidade (MOE) em função da constante elástica (E_d) da madeira não tratada e termorretrificada de <i>Eucalyptus cloeziana</i>	87
Figura 33 – Espectros ATR-IR da madeira não tratada e termorretrificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i>	89

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Quadro de exemplos de polímeros de diferentes origens.	16
Tabela 2 – Magnitude da perda de massa conforme o tratamento aplicado.	22
Tabela 3 – Características dos povoamentos experimentais selecionados.	32
Tabela 4 – Modelo experimental utilizado para os tratamentos de termorretificação da madeira de três espécies de <i>Eucalyptus</i>	34
Tabela 5 – Bandas típicas atribuídas para a madeira não tratada e termorretificada de <i>Eucalyptus grandis</i> , <i>Eucalyptus saligna</i> e <i>Eucalyptus cloeziana</i>	43

Sumário

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral.....	15
2.2 Objetivos específicos.....	15
3 REVISÃO DE LITERATURA	16
3.1 Ciência da Madeira	16
3.2 Termorretificação	20
3.3 Influência da termorretificação nas propriedades físicas e de superfície.....	22
3.4 Influência da termorretificação nas propriedades mecânicas	25
3.5 Influência da termorretificação nas propriedades químicas	27
3.5.1 Hemicelulose.....	27
3.5.2 Celulose	29
3.5.3 Lignina.....	29
3.5.4 Extrativos	30
4 MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1 Seleção do material de estudo	32
4.2 Confecção dos corpos de prova	33
4.3 Tratamentos de termorretificação	33
4.4 Ensaio físicos.....	35
4.4.1 Perda de massa	35
4.4.2 Teor de equilíbrio higroscópico	35
4.4.3 Estabilidade dimensional.....	36
4.4.4 Massa específica e teor de umidade.....	37
4.5 Colorimetria	37
4.6 Molhabilidade.....	39
4.7 Ensaio mecânicos	40
4.7.1 Ensaio não destrutivo por ultrassom	40

4.7.2 Ensaio destrutivo por flexão estática.....	41
4.8 Espectroscopia no infravermelho (ATR-IR)	41
4.8 Análise estatística.....	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
5.1 Ensaio físicos.....	44
5.1.1 Perda de massa (WL)	44
5.1.2 Teor de umidade de equilíbrio higroscópico (TU_{eq}).....	46
5.1.3 Massa específica.....	48
5.1.4 Inchamento volumétrico (ΔV) e Taxa de absorção de água (T_{H_2O})	51
5.1.5 Inchamento linear (ϵ_i) radial e tangencial	57
5.1.6 Eficiência anti-inchamento (ASE).....	59
5.2 Colorimetria	60
5.3 Molhabilidade.....	72
5.4 Ensaio mecânicos.....	77
5.4.1 Ensaio por ultrassom.....	77
5.4.2 Ensaio destrutivo por flexão estática.....	80
5.4.3 Estimativa do MOE em função da E_d	85
5.5 Espectroscopia infravermelha (ATR-IR)	88
6 CONCLUSÕES	91
7 REFERÊNCIAS.....	93

1 INTRODUÇÃO

A madeira é um material de natureza anisotrópica e higroscópica que apresenta alta heterogeneidade em sua estrutura e também em seu comportamento se exposto a ambientes com diferentes condições climáticas. Da mesma forma, apresenta limitações comerciais e industriais quando utilizado de maneira incorreta.

Ao longo dos anos, diversos processos foram desenvolvidos para, essencialmente, preservar a madeira contra a ação de agentes biodegradadores, com destaque ao tratamento de impregnação com produtos químicos. Por sua vez, determinados produtos de madeira tratados com compostos químicos com alto grau de toxicidade (CCA, por exemplo) vem sofrendo uma série de restrições em diversos países devido a possíveis riscos socioambientais.

Em contrapartida, alternativas com menor impacto ao meio ambiente e com maior eficiência em relação à alteração das propriedades tecnológicas da madeira também foram desenvolvidas, tais como a termorretificação.

A termorretificação é um processo de exposição da madeira a temperaturas elevadas que objetiva alterar as propriedades básicas deste material a fim de melhorar a sua utilização comercial e industrial. Tais alterações originam-se de modificações em sua estrutura química, visto que a termorretificação propicia a degradação dos componentes básicos da madeira, principalmente as hemiceluloses e os extrativos.

Com isso, o aumento de qualidade da madeira termorretificada é evidenciado, principalmente por meio da elevação da estabilidade dimensional e da resistência biológica, redução da higroscopicidade e alteração colorimétrica. Em contrapartida, a termorretificação não evita a perda de massa do material e, conseqüentemente, a redução de sua resistência mecânica.

Os experimentos de termorreificação vem sendo desenvolvido ao longos das últimas décadas, em que atualmente o continente europeu apresenta-se como o grande centro tecnológico no que diz respeito às técnicas de termorreificação e também quanto à utilização comercial e industrial da madeira modificada termicamente.

Dessa maneira, estimou-se a produção de madeira termorreificada no continente europeu no ano de 2007 em torno de 130,8 mil m³ (BOONSTRA, 2008). Os principais nichos de mercado para madeira termorreificada compreendem a produção de portas e janelas, produtos para jardim, uso como revestimentos e pisos, além de produtos especiais como composição de banheiros e saunas (MILITZ, 2002).

Nesse contexto, aliado ao fato do Brasil apresentar uma grande base florestal, dotada tanto de espécies exóticas como nativas com ampla utilização comercial, denota-se a importância de pesquisar e verificar a eficácia da termorreificação como uma alternativa viável para a elevação do valor agregado desse material.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o comportamento físico, mecânico e químico das madeiras de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* submetidas a diferentes tratamentos de termorreificação.

2.2 Objetivos específicos

Avaliar o comportamento físico da madeira termorreificada por meio de ensaios de perda de massa, massa específica, teor de umidade de equilíbrio, estabilidade dimensional e colorimetria;

Avaliar o comportamento da molhabilidade por meio da técnica de ângulo de contato, de maneira a mensurar as modificações na superfície da madeira termorreificada;

Quantificar a perda de resistência mecânica devido à termorreificação e avaliar o desempenho de uma técnica não destrutiva como análise complementar do comportamento mecânico da madeira;

Caracterizar qualitativamente a degradação da estrutura química da madeira termorreificada por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho (ATR-IR).

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Ciência da Madeira

A palavra polímero advém do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidades de repetição) (CANEVAROLO, 2002). É considerado como um material resultante da combinação de várias unidades repetitivas, ou seja, constituído por macromoléculas (ASKELAND; PHULÉ, 2008), sejam de origem orgânica, sintética ou natural, conforme a tab. 1 (PADILHA, 2000).

Tabela 1 – Quadro de exemplos de polímeros de diferentes origens.

Macromoléculas	Exemplos
Sintéticas orgânicas	Polietileno, policloreto de vinila, náilon, entre outros “plásticos”.
Sintéticas inorgânicas	Ácido polifosfórico e policloreto de fosfonitrila.
Naturais orgânicas	Algodão, madeira, lã, cabelo, couro, seda, chifre, unha e borracha natural.
Naturais inorgânicas	Diamante, grafite, sílica e asbesto.

Fonte: PADILHA, 2000.

Em cada macromolécula identificam-se ligações interatômicas covalentes, as quais ligam uns átomos aos outros. Apresentam-se em longas e flexíveis cadeias constituídas, principalmente, por átomos de carbono. Por sua vez, por apresentarem cadeias longas, tais polímeros tendem a possuir massas moleculares extremamente grandes (CALLISTER JR, 2000).

Os polímeros podem ser classificados quanto a sua estrutura molecular, família química ou processo de sintetização das moléculas (ASKELAND; PHULÉ, 2008).

Conforme Callister Jr (2000) e Askeland e Phulé (2008), quanto a sua estrutura molecular, os polímeros podem ser lineares ou ramificados (Fig. 1). Polímeros lineares apresentam cadeias flexíveis e dispostas de maneira aleatória. Além disso, pode observar-se a presença de ligações de van der Waals entre as

cadeias. Já os polímeros ramificados diferenciam-se dos lineares por apresentarem ramificações secundárias em suas estruturas, as quais se conectam as cadeias principais. Estas surgem a partir da síntese de um polímero, resultando também na redução da densidade do polímero.

Figura 1 – Esquema representativo da cadeia de polímeros lineares (A) e polímeros ramificados (B).

Fonte: CALLISTER JR, 2000.

Termomecanicamente, os polímeros podem ser classificados como termoplásticos, termofixos ou elastômeros (CALLISTER JR, 2000; ASKELAND; PHULÉ, 2008; SHACKELFORD, 2008).

Os polímeros termoplásticos caracterizam-se por apresentarem longas cadeias, as quais se originam por meio da união de monômeros, comportamento mecânico plástico e dúctil, além de tornarem-se macios e deformáveis sob a ação de calor. Tais características tornam os polímeros termoplásticos semelhantes aos metais. Além disso, possuem estruturas que os denominam amorfos ou cristalinos. Um exemplo clássico da categoria é o polietileno, o qual pode ser subdividido em polímero de baixa densidade (LDPE), alta densidade (HDPE), ultra-alto peso molecular (UHMWPE) e linear de baixa densidade (LLDPE) (CALLISTER JR, 2000; ASKELAND; PHULÉ, 2008; SHACKELFORD, 2008). Apresenta, segundo Doak (1986), estrutura parcialmente cristalina e flexível.

Igualmente aos polímeros termoplásticos, os termofixos também são compostos por longas cadeias. Ainda assim, tais cadeias apresentam ligações próximas, também chamada de reticulação, as quais formam redes tridimensionais. Quanto ao comportamento termomecânico, são considerados mais resistentes que os termoplásticos. Em contrapartida, apresentam maior fragilidade e, quando aquecidos,

observa-se a elevação do grau de dureza, rigidez e estado de decomposição (CALLISTER JR, 2000; ASKELAND; PHULÉ, 2008; SHACKELFORD, 2008).

Os elastômeros, comumente chamados de borrachas naturais devido ao seu comportamento mecânico semelhante, podem ser tanto termoplásticos como termofixos pouco reticulados. Por sua vez, os elastômeros termoplásticos caracterizam-se por apresentarem fácil processamento e comportamento elástico dos elastômeros, este superior a 200% (CALLISTER JR, 2000; ASKELAND; PHULÉ, 2008; SHACKELFORD, 2008).

Os materiais poliméricos apresentam uma gama muito grande de utilizações, tanto em escala industrial como em escala comercial. Podem ser empregados na produção de componentes eletrônicos, vidros laminados de para-brisas de veículos, engrenagens mecânicas, tintas, embalagens plásticas, utilizados como aglomerantes, surfactantes, revestimentos (ASKELAND; PHULÉ, 2008; DE PAOLI, 2008).

No entanto, os polímeros, de acordo com De Paoli (2008), apresentam-se suscetíveis a intemperismos que dão início a reações de degradação do material, tais como térmica, fotoquímica e radiação de alta energia.

Especificamente, a degradação térmica de polímeros orgânicos apresenta estabilidade térmica distinta quando comparados a polímeros inorgânicos, visto que as temperaturas de utilização podem variar entre 100 e 200°C. Tal sensibilidade térmica é devido à existência de átomos com ligações covalentes. Ainda assim, por caracterizarem-se como isolantes térmicos, a estabilidade dos polímeros sofre influência direta do tempo de exposição e velocidade de aquecimento (DE PAOLI, 2008).

Entre os polímeros de origem natural, destaca-se a madeira, material lignocelulósico, que apresenta ampla utilização no dia-a-dia de diversos setores industriais e comerciais. Pode ser definida como um material complexo, poroso e heterogêneo, o qual é formado a partir da glucose ($C_6H_{12}O_6$), monômero que dá origem a todos os polímeros constituintes da madeira (KLOCK et al., 2005).

Segundo Wiedenhoeft (2010), a madeira apresenta uma estrutura biológica complexa, fruto de uma combinação de químicos e diferentes tipos de células que agem conjuntamente em prol das necessidades de uma planta viva, seja para a condução de água das raízes até as folhas, como suporte mecânico do corpo das plantas ou para armazenamento de produtos bioquímicos.

A utilização da madeira depende basicamente de três propriedades que caracterizam o material, anisotropia, higroscopicidade e polaridade. Peña e Peris (2000) definiram-nas como:

Anisotropia: A anisotropia da madeira corresponde ao comportamento distinto de acordo com o plano ou direção considerado na análise do material. Devido a este comportamento desigual, denominaram-se três planos de análise: direção axial (eixo da árvore), direção radial (direção dos raios, perpendicular ao eixo da árvore) e direção tangencial (tangencial a árvore, perpendicular ao eixo da árvore).

Higroscopicidade: É a capacidade do material de estabelecer uma troca de umidade com o ambiente. A madeira pode apresentar água no interior da sua estrutura em quatro formas: água de sorção (retida por forças de Van der Waals e faz-se presente na parede celular), água de adsorção (água retida na parede celular devido à força de adesão superficial), água de capilaridade (retida por forças capilares devido aos espaços entre as microfibrilas) e água livre (contida no lúmen das células prosenquimatosas).

Polaridade: A madeira apresenta caráter polar e, dessa forma, possui uma grande afinidade com produtos polares, tais como a água.

A madeira é constituída de celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos.

A celulose pode representar 40 a 50% da estrutura da madeira (MILLER, 1999; FENGEL; WEGENER, 2003). O polímero celulose é formado por meio de ligações entre celobioses que se interligam por ligações glicosídicas (HILL, 2006). Segundo Klock et al. (2005), a celulose é um polímero linear de alto peso molecular, constituído estritamente de β -D-glucose.

Já as hemiceluloses, também consideradas como polissacarídeos são compostas por um número de açúcares diferente da celulose, além de caracterizarem-se como amorfas e, por isso, menos estáveis. Além disso, a possível degradação das hemiceluloses faz com que a madeira se torne mais rígida e frágil. Nesse contexto, sabe-se que as espécies de folhosas apresentam maior proporção de hemicelulose do que as espécies de coníferas (HILL, 2006).

A lignina, conforme Miller (1999) constitui de 23 a 33% a estrutura da madeira de coníferas e 16 a 25% a estrutura da madeira de folhosas. O autor ainda salientou que a lignina pode ser considerada como um agente de cimentação das células existentes na estrutura da madeira. Já Hill (2006) definiu a lignina como um polímero fenólico altamente amorfo, de peso molecular indeterminado, responsável por

fornecer rigidez à parede celular e com temperatura de transição vítrea em torno de 140°C.

Em menor quantidade, fazem-se presentes os extrativos, os quais podem apresentar-se em apenas 0,5 ou até 30% da composição da madeira em razão da espécie de origem, condições de crescimento e idade de corte das árvores (MILLER, 1999; HILL, 2006). Klock et al. (2005) denomina os extrativos como substâncias de baixo peso molecular, as quais definem algumas características da madeira, tais como cheiro e coloração.

3.2 Termorretificação

Os primeiros estudos científicos de termorretificação advêm de 1930 na Alemanha por meio dos pesquisadores Stamm e Hansen, e 1940 por meio do pesquisador White nos Estados Unidos (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

A termorretificação caracteriza-se como um processo em que a madeira é exposta ao calor a temperaturas inferiores às necessárias para ocorrer à degradação de seus componentes químicos, principalmente as hemiceluloses (BRITO et al., 2006). Para Hill (2006), a termorretificação ocorre em temperaturas entre 180 e 260°C, visto que temperaturas abaixo de 140°C provocam mudanças insignificantes na estrutura do material, enquanto temperaturas superiores a 260°C resultam em degradação indesejável. Da mesma forma, Homan e Jorissen (2004) afirmaram que as termorretificações caracterizam-se pela utilização de temperatura superior a 180°C, porém somente em atmosferas com a presença de nitrogênio, vapor ou óleo quente.

Para Syrjanen (2001), a retificação térmica da madeira deve ser considerada como uma alternativa ecológica de tratamento do material e utilizado para uma série de propósitos, tais como fabricação de portas, janelas e móveis de cozinha, uso em jardins e pisos, entre outros. Não obstante, a termorretificação é um método bastante promissor e uma alternativa aos tratamentos químicos, em que também apresenta distinção aos tratamentos convencionais de secagem da madeira, visto que estes ocorrem em temperaturas mais baixas (PONCSÁK et al., 2006). Além disso, segundo Hill (2006) a termorretificação foi desenvolvida com o intuito de aprimorar as propriedades de estabilidade dimensional e biológica da madeira.

O processo de termorretificação da madeira apresenta uma série de fatores que influenciam nos resultados obtidos. Tais fatores podem estar relacionados ao

tempo e temperatura do processo, a atmosfera do tratamento, ao equipamento (aberto ou fechado), as espécies utilizadas, ao método (seco ou úmido), as dimensões das peças de madeira e ao uso de catalisadores (HILL, 2006). Consoante Mitchell (1988); Korkut e Guller (2008), a temperatura é a variável de processo responsável pelo efeito mais forte nas modificações das propriedades da madeira termorretificada.

Ao longo dos anos, diversos métodos de termorretificação foram desenvolvidos em países, principalmente do continente europeu, tais como Finnish Thermowood (Finlândia), French Rectification e Bois Perdure (França), Oil Heat Treatment (Alemanha) e Dutch Plato Wood (Holanda) (RODRIGUES, 2009; MILITZ, 2002). Conforme Weigl et al. (2012), a produção industrial de madeira termorretificada inclui a utilização de uma série de madeiras oriundas de diferentes espécies, tais como do gênero *Picea*, *Pinus* e *Quercus*.

O método Finnish Thermowood surgiu na Finlândia por meio do Centro de Pesquisas Finlandês VTT (Finnish Research Center VTT) no início dos anos 90. Basicamente, trata-se da exposição da madeira a temperaturas superiores a 180°C na presença de vapor durante cerca de 36h. É composto por três fases, secagem a 100°C (fase 1), termorretificação em temperaturas entre 185 e 215°C (fase 2) e resfriamento e condicionamento de umidade em 80-90°C (fase 3) (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

O método French Rectification surgiu no ano de 1997 e consiste na exposição da madeira com 12% de umidade a temperaturas entre 200 e 240°C na presença de nitrogênio (máximo de 2% de oxigênio na atmosfera). Já o Bois Perdure, também desenvolvido na França, diferentemente do French Rectification, utiliza madeira em estado verde. O processo ocorre por meio de secagem rápida com o auxílio de vapor e gases de combustão quente produzidos pelo aumento da temperatura da madeira. Por sua vez, estes são reinjetados na câmara de combustão a temperaturas entre 200 e 240°C (ESTEVEES; PEREIRA, 2009).

O tratamento a óleo quente, denominado Oil Heat Treatment e desenvolvido na Alemanha, consiste na imersão de peças de madeira em óleo quente, principalmente de origem vegetal (óleo de semente de colza, de girassol ou de linhaça). As temperaturas utilizadas podem variar de acordo com a necessidade da pesquisa. Podem ser em torno de 220°C para uma maior durabilidade e mínimo consumo de óleo ou entre 180 e 200°C para uma máxima durabilidade e máxima resistência somada a uma absorção controlada de óleo. Da mesma maneira, a

duração do tratamento depende do tamanho das peças de madeira, estendendo-se de 4 a 18h. (RAPP; SAILER, 2001; MILITZ, 2002).

Em relação ao Dutch Plato Wood, Militz e Tjeerdsma (2001) afirmaram que o processo térmico consiste na exposição da madeira em estado verde ou seco, inicialmente, a etapas de termo-hidrólise (160-190°C e 4-5h) sob pressão atmosférica e secagem até teor de umidade em torno de 10% (3-5 dias). Posteriormente, a madeira é novamente termorretificada a temperaturas entre 170 e 190°C (14-16h) e condicionada (2-3 dias). Os autores ainda salientaram que os tempos das etapas podem variar de acordo com a espécie utilizada e a espessura das peças de madeira.

3.3 Influência da termorretificação nas propriedades físicas e de superfície

A realização de termorretificação possibilita a alteração das propriedades físicas da madeira quanto à contração e inchamento, teor de equilíbrio higroscópico, resistência às intempéries, coloração e perda de massa. Nesse sentido, as modificações físicas da madeira termorretificada dependem fortemente das condições de tratamentos a que são submetidas (YILDIZ, 2002; HILL, 2006, KORKUT et al., 2008).

Por meio da tab. 2, observam-se a magnitude da perda de massa conforme o tipo de tratamento realizado.

Tabela 2 – Magnitude da perda de massa conforme o tratamento aplicado.

Baixa perda de massa	Alta perda de massa
Atmosferas inertes, condições anaeróbicas ou sob vácuo	Ar
Sistemas abertos	Sistemas fechados
Condições secas	Condições úmidas
Coníferas	Folhosas

Fonte: HILL, 2006.

Com relação às espécies, as folhosas, geralmente, apresentam uma maior perda de massa em comparação as coníferas (MACLEAN, 1951; ZAMAN; ÁLEN; KOTILAINEN, 2000; MILITZ, 2002; HILL, 2006). Borrega e Kärenlampi (2010) evidenciaram elevação da perda de massa para a madeira de *Picea abies* conforme o aumento da temperatura, tempo de exposição e umidade relativa.

Aliada a perda de massa, cita-se a redução da massa específica das peças de madeira submetidas à termorreificação, a qual foi observada por Calonego, Severo e Ballarin (2012). Salim et al. (2010) atribuíram a redução da massa específica a degradação dos componentes da madeira, especificamente celulose e hemiceluloses. Já Unsal e Ayrilmis (2005) constataram que as variáveis de processo tempo e temperatura influenciaram significativamente na redução da massa específica.

Vernois (2000) afirmou que tratamentos térmicos a 200°C reduzem a higroscopicidade da madeira e modificam o teor de equilíbrio higroscópico para em torno de 4 a 5%. Da mesma forma, de acordo com Brito et al. (2006), a termorreificação possibilita a melhoria da estabilidade dimensional da madeira. Jermannaud, Duchez e Guyonnet (2002) comprovaram uma elevação da estabilidade dimensional da madeira em torno de 50% para termorreificações entre 180 e 200°C. Modes et al. (2009) evidenciaram a eficiência da termorreificação na redução da higroscopicidade ao observarem maior taxa de absorção de água para a madeira termorreificada de *Pinus taeda* em comparação as peças não tratadas.

O processo de termorreificação ocasiona a redução da taxa de absorção de água e, com isso, a parede celular da madeira absorve menos água devido a degradação dos grupos OH (sítios de adsorção) presentes na estrutura do material. Consequentemente, os níveis de inchamento e contração também são reduzidos (INOUE; NORIMOTO; TANAHASHI, 1993; KORKUT; GULLER, 2008).

Calonego, Severo e Ballarin (2012) demonstraram em um estudo com *Eucalyptus grandis* que a elevação da temperatura causou redução do teor de equilíbrio higroscópico, da massa específica básica e dos níveis de inchamento, da mesma forma que Surini et al. (2012) em tratamentos na presença de vácuo. Além disso, os autores afirmaram que a utilização de uma atmosfera com vácuo permite a obtenção de resultados menos positivos em relação à higroscopicidade quando comparados a outras atmosferas de tratamento.

Com relação a modificação na coloração da madeira, Moura e Brito (2011) confirmaram a capacidade da termorreificação de ser aplicada no setor industrial de maneira a elevar o valor agregado de produtos de madeira oriunda de outras espécies. Segundo Hill (2006), a realização de termorreificação na presença de ar resulta em uma maior modificação da coloração em comparação a tratamentos em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂).

Esteves et al. (2008) concluíram que tanto os tratamentos na presença como na ausência de oxigênio escureceram as madeiras de *Pinus pinaster* e *Eucalyptus globulus*, principalmente por meio da redução do a^* e b^* . Os autores ainda afirmaram que, para ambos os tratamentos e espécies, as seções transversais apresentaram o menor escurecimento, enquanto as seções radiais e tangenciais demonstraram pequenas diferenças.

Já Moura e Brito (2011) observaram que o escurecimento agravou-se a partir de tratamentos a 180°C, tanto para a madeira de *Eucalyptus grandis* como para *Pinus caribaea*. Além disso, os autores concluíram que o matiz vermelho reduziu gradualmente conforme a elevação da temperatura somente para a madeira de *Eucalyptus grandis*. Da mesma forma, tratamentos com luz ultravioleta (UV) também contribuem para a modificação colorimétrica do material, tal qual observado por Ayadi et al. (2003).

Além disso, as modificações da coloração da madeira termorretificada apresentam relação com o grau de cristalinidade, o grau de polimerização e a quantidade de grupos OH (CHOW; MUKAI, 1972; HILL, 2006).

A termorretificação é capaz de alterar o grau de cristalinidade da madeira. Hill (2006) afirmou que as modificações na cristalinidade da madeira são explicadas devido a reorientação molecular ao invés da perda de material amorfo. Além disso, o autor destacou que as maiores elevações do grau de cristalinidade são encontradas quando a madeira é aquecida em condições úmidas. Da mesma forma, Bhuiyan, Hirai e Sobue (2000) destacaram que as propriedades da madeira são afetadas pela presença de umidade durante a termorretificação, supondo-se que a cristalização da celulose da madeira pode ser afetada pela umidade durante a termorretificação. Com relação aos componentes da madeira, John e Thomas (2008) afirmaram que apenas a celulose caracteriza-se como cristalina, visto que a hemicelulose e a lignina são não cristalinas (amorfos).

Segundo Hirai, Sobue e Asano (1972) e Hill (2006), os estágios iniciais da termorretificação permitem a observação de uma elevação do grau de cristalinidade. No entanto, a partir do incremento da temperatura de exposição e a consequente degradação da celulose, o grau de cristalinidade é reduzido.

A diferença entre a madeira de distintas espécies com relação ao tipo, tamanho, proporção e disposição das células que compõem este material podem

afetar o tamanho do cristalito e a cristalinidade e, conseqüentemente, impactar sobre a sua estabilidade térmica (POLETTTO et al., 2011; POPESCU et al., 2011).

Em um estudo com as madeiras de *Pinus sylvestris* e *Abies nordmanniana*, Akgül, Gümüşkaya e Korkut (2007) concluíram que a cristalinidade apresentou elevação após a termorreificação a 120, 150 e 180°C durante 6 e 10h. Além disso, os autores observaram que as modificações da cristalinidade foram influenciadas tanto pela temperatura como pelo tempo de exposição.

Quanto a molhabilidade, Hill (2006) afirmou que a redução da higroscopicidade da madeira resulta também em uma redução desta característica após exposição a tratamentos de termorreificação. Pétrissans et al. (2005) atribuíram a redução da molhabilidade à diminuição do teor de hidroxilas presentes na madeira termorreificada. Este fenômeno de molhabilidade pode ser caracterizado por meio de diversos parâmetros termodinâmicos, tais como energia livre superficial, trabalho de adesão e ângulo de contato (WÅLINDER; GARDNERB, 1999).

Especificamente, o ângulo de contato é uma técnica simples de ser executada e que representa a obtenção de importantes informações a respeito das tensões superficiais do sólido e também da hidrofobicidade da superfície (MYERS, 1999). No setor florestal e madeireiro apresenta ampla utilização como forma de caracterização de superfícies modificadas, principalmente quando são empregados tratamentos de termorreificação, como observado nos estudos de Hakkou et al. (2005), Kocaeefe et al. (2008) e Akgül et al. (2012).

No entanto, a mensuração do ângulo de contato em superfícies modificadas deve ser cautelosa, visto que características presentes na madeira podem interferir nos resultados, seja por sua porosidade favorecer o espalhamento da gotícula, pela contaminação devido a presença de extrativos e diferentes resíduos na superfície do material ou pela existência do fenômeno de histerese (LIPTÁKOVA; KÚDELA, 1994; WÅLINDER; JOHANSSON, 2001), fatos que são fortemente presenciados em madeiras termorreificadas.

3.4 Influência da termorreificação nas propriedades mecânicas

A termorreificação é capaz de reduzir as propriedades mecânicas e conseqüentemente, segundo Borrega e Kärenlampi (2008), juntamente com a perda de massa, limitar o uso estrutural das peças de madeira. Os autores ainda salientaram que o nível de redução das propriedades mecânicas da madeira depende das

espécies de árvores utilizadas e das condições dos processos de termorretificação. Conforme Hill (2006), madeiras de espécies de folhosas apresentam uma maior redução da resistência mecânica em comparação a madeiras de espécies de coníferas. Além disso, a quebra de cadeias de hemiceluloses e celulose pode reduzir significativamente a resistência da madeira (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003; PONCSÁK et al., 2006).

Poncsák et al. (2006) confirmaram que a termorretificação possibilita a redução da resistência da mecânica. Para os autores, a madeira exposta ao calor apresenta maior rigidez e, ao mesmo tempo, maior fragilidade. A redução das propriedades de resistência da madeira é uma questão complexa, em que o nível depende de fatores de processo, tais como tempo de exposição, temperatura, taxa de aquecimento, teor de umidade da madeira e pressão (FENGEL; WEGENER, 2003; KARTAL; HWANG; IMAMURA, 2008).

Em relação aos tipos de ensaios, conforme Calonego, Severo e Ballarin (2012), o ensaio de compressão paralela às fibras não demonstrou adequação para a avaliação da qualidade da madeira termorretificada, diferentemente do observado para os ensaios de flexão estática e dureza Janka. No entanto, Yildiz, Yildiz e Gezer (2005) afirmaram que a resistência a compressão é reduzida conforme o aumento da temperatura e do tempo de exposição devido ao método de termorretificação utilizado e as mudanças na estrutura química dos componentes da madeira. Kartal, Hwang e Imamura (2008) concluíram que entre distintos ensaios realizados, as maiores perdas de resistência da madeira termorretificada ocorreram para a flexão dinâmica, enquanto que as menores variações ocorreram no ensaio de compressão perpendicular às fibras.

Entre as propriedades mecânicas obtidas com os ensaios existentes, Shi et al. (2007) concluíram que a redução do módulo de elasticidade (MOE) foi menor em relação a redução do módulo de ruptura (MOR) em flexão estática. Porém, Santos (2000) concluiu a existência de interferência significativa da termorretificação no módulo de elasticidade (MOE), diferentemente do observado por Jimenez et al. (2011) que constataram homogeneidade do módulo de elasticidade entre 160 e 220°C. Da mesma forma, Unsal, Korkut e Atik (2003) observaram redução das propriedades de dureza conforme a elevação da temperatura e a duração da termorretificação. Já Korkut et al. (2008), concluíram que apenas em temperaturas acima de 230°C a dureza Brinell da madeira termorretificada reduziu-se significativamente.

3.5 Influência da termorretificação nas propriedades químicas

A termorretificação permanentemente modifica de modo severo as propriedades químicas da madeira. A celulose e a lignina são os componentes que apresentam degradação mais lenta quando expostas a altas temperaturas, diferentemente das hemiceluloses que são mais instáveis. Já os extrativos, apresentam uma fácil degradação, em que os seus compostos evaporam da madeira durante a termorretificação (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003). A composição química da madeira é alterada de acordo com a resistência térmica de cada composto quando exposto a um tratamento de termorretificação (ESTEVES; GRAÇA; PEREIRA, 2008).

Segundo Fengel e Wegener (2003), os componentes da madeira termorretificada até 100°C apresentam boa estabilidade quanto a degradação. No entanto, a altas temperaturas os polissacarídeos são reduzidos, visto que apresentam uma reatividade mais sensível do que a celulose.

Hill (2006) afirmou que as taxas relativas de degradação dos componentes da madeira devido a termorretificação apresentam dependência dos métodos experimentais empregados, e às vezes tornam-se contraditórios, visto que a perda destes materiais nem sempre é o único fator indicativo da degradação ocorrida.

Com o aumento progressivo da temperatura de tratamento, faz-se presente a produção de frações condensáveis juntamente com a perda de água e de extrativos voláteis em torno de 140°C. Da mesma forma, verifica-se que o tipo de atmosfera utilizada no tratamento influencia as reações químicas, visto que o aquecimento sob condições oxidantes resulta na elevação dos grupos carbonila, enquanto que o aquecimento sob uma atmosfera inerte resulta na perda de espécies de oxigênio (HILL, 2006).

3.5.1 Hemicelulose

A termorretificação da madeira provoca a degradação das hemiceluloses, componente mais instável da madeira e, conseqüentemente, isto resulta na produção de metanol, ácido acético e diferentes componentes heterocíclicos voláteis (furanos, por exemplo). A presença de grupos acetila durante a degradação das hemiceluloses é um fator significativo e indicativo desta ocorrência, visto que são termicamente mais

instáveis e conduzem a formação de ácido acético, este responsável pela degradação catalisada dos polissacarídeos (HILL, 2006).

Ao mesmo tempo, por caracterizarem-se como o componente da madeira mais hidrófilo, as hemiceluloses quando degradadas pela ação do calor, reduzem a afinidade da madeira com a água, elevando a estabilidade dimensional da mesma (WEILAND; GUYONNET, 2003). A degradação das hemiceluloses, em comparação com os outros componentes da madeira, é facilitada devido ao seu baixo peso molecular, natureza amorfa e estrutura ramificada (AKGÜL; KORKUT, 2012).

Igualmente, esta ocorre de maneira mais intensa quando se dá em um sistema fechado, em que acabam catalisadas por ácidos orgânicos (ácido acético, por exemplo), subprodutos do aquecimento (MITCHELL; SEBORG; MILLETT, 1953). Além disso, em atmosferas com a presença de oxigênio, a degradação das hemiceluloses também apresenta um nível mais elevado (HILL, 2006).

As hemiceluloses são menos estáveis termicamente que a celulose, em que a temperatura de degradação apresenta variações em função dos estudos realizados (HILL, 2006), que pode ser entre 200 e 260°C (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003). Beall (1969) estudou a degradação térmica de nove tipos de hemiceluloses isoladas por meio de análises termogravimétricas sob atmosfera de nitrogênio e ar, e concluiu que em todos os casos verificou-se 10% de perda de massa a temperaturas em torno de 200°C.

Ao estudar o comportamento das hemiceluloses presentes em madeira de *Pinus*, Esteves, Graça e Pereira (2008) observaram que mesmo para perdas de massa pequenas (0,4%), ocorreu a redução da quantidade de arabinose e galactose. Além disso, os autores verificaram que ao aumentar a severidade da termorreificação, os conteúdos de xilose e manose também apresentaram redução, 21% e 5%, respectivamente.

Especificamente, a madeira de folhosas apresenta maior instabilidade térmica em relação a madeira de coníferas, fato que pode ser atribuído a composição e a maior quantidade de hemiceluloses na estrutura da madeira (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003; HILL, 2006). Segundo Fengel e Wegener (2003), as pentosanas, encontradas em maior quantidade na madeira de folhosas, são mais suscetíveis a degradação térmica do que as hexosanas, as quais se fazem mais presentes na madeira de coníferas.

3.5.2 Celulose

A celulose apresenta uma estrutura cristalina altamente ordenada, o que facilita a manutenção de uma ótima estabilidade de suas cadeias, além de proteger contra o ataque ácido durante a hidrólise (FENGEL; WEGENER, 2003). Igualmente, Yang et al. (2007) caracterizaram a molécula de celulose como um polímero muito longo com unidades de glucose, em que as suas regiões cristalinas são responsáveis por uma alta estabilidade térmica.

Consoante Hill (2006), a degradação da celulose ocorre em temperaturas superiores a degradação das hemiceluloses, embora haja controvérsias, as quais se baseiam no fato de a região amorfa da celulose apresentar maior suscetibilidade à degradação térmica, e com isso, possuindo provavelmente propriedades térmicas similares às hexoses presentes nas hemiceluloses. Após os tratamentos de termorretificação, o conteúdo de celulose pode apresentar elevação, porém tal comportamento não remete ao aumento da quantidade da mesma, mas sim à alta taxa de degradação das hemiceluloses (ESTEVES; GRAÇA; PEREIRA, 2008).

Por outro lado, a celulose cristalina apresenta temperatura de degradação em torno de 300-400°C, em que esta variação decorre do tipo de madeira utilizada, atmosfera de aquecimento e duração do tratamento de termorretificação (KIM et al., 2001). No entanto, esta taxa de degradação pode apresentar redução caso haja a presença de água na estrutura da madeira, visto que as regiões amorfas tendem a modificar a estrutura em prol da produção de regiões cristalinas mais estáveis termicamente (FENGEL; WEGENER, 2003). Tal cristalinidade comporta-se de maneira distinta de acordo com a temperatura de tratamento, visto que apresenta elevação inicial e com o passar do tempo de tratamento reduz-se (HIRAI; SOBUE; ASANO, 1972; KUBOJIMA; OKANO; OHTA, 1998; KIM et al., 2001). Além disso, a estabilidade térmica da celulose apresenta dependência de fatores, tais como índice de cristalinidade, tamanho do cristalito e grau de polimerização (NADA; KAMEL; EL-SAKHAWY, 2000; KIM et al., 2010; POLETTO et al., 2012). Poletto et al. (2012) concluíram que o tamanho do cristalito da celulose afeta a temperatura de degradação da madeira.

3.5.3 Lignina

A lignina é o componente da madeira que apresenta a maior capacidade de suportar o calor, em que os primeiros sinais de degradação ocorrem somente em

temperaturas acima de 200°C (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003). Assim, Yang et al. (2007) corroboraram com a informação de que a lignina apresenta uma alta estabilidade térmica e, por isso, é de difícil degradação. Segundo Kim et al. (2006) o intervalo de degradação da lignina é entre 250 e 500°C quando exposta a altas temperaturas.

Hill (2006) afirmou que reações significativas de degradação da lignina ocorrem somente em temperaturas acima de 280°C e que tais modificações neste componente dependem fortemente da temperatura e do tempo de tratamento.

De acordo com Boonstra e Tjeedersma (2006), durante um processo específico de termorreificação, a ligeira elevação da porcentagem de lignina dá-se devido à degradação das hemiceluloses durante a hidrotermólise e da celulose durante a cura. Igualmente, Boonstra, Tjeerdsma e Groeneveld (1998) afirmaram que reações de condensação da lignina podem contribuir para este aumento na porcentagem de lignina da madeira termorreificada.

3.5.4 Extrativos

Extrativos caracterizam-se como compostos de baixo peso molecular quando comparados à celulose, além de apresentarem a capacidade de tornar a madeira mais inflamável a baixas temperaturas devido a sua volatilidade (POLETTO et al. 2012). De acordo com Grønli, Várhegyi e Di Blasi (2002) e Shebani, Van Reenen e Meincken (2008), a degradação da madeira a baixas temperaturas está habitualmente associada a degradação dos extrativos.

Durante a termorreificação, os extrativos mais voláteis desaparecem da estrutura da madeira, enquanto os outros são degradados. Da mesma forma, novos compostos são formados, inclusive monossacarídeos e seus produtos de desidratação, tais como ácido siríngico e siringaldeído (ESTEVES; GRAÇA; PEREIRA, 2008; ESTEVES; VIDEIRA; PEREIRA, 2011). Os mesmos autores identificaram após a extração por diclorometano em madeira termorreificada, a presença de novos compostos, principalmente fenólicos, em que com a elevação da temperatura de tratamento, tais quantidades demonstraram-se ainda maiores. Segundo FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION (2003), os extrativos não são componentes estruturais da madeira e na sua grande maioria evaporam facilmente durante os tratamentos de termorreificação.

Por outro lado, a combinação de um alto conteúdo de extrativos com uma baixa cristalinidade e reduzido tamanho do cristalito da celulose aceleram o processo de degradação e, conseqüentemente, reduzem a estabilidade térmica da madeira (POLETTO et al., 2012). Em relação a coloração, a migração dos extrativos para a superfície da madeira resulta no seu escurecimento em comparação ao interior do material (DUBEY, 2010).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Seleção do material de estudo

O material de estudo procedeu de povoamentos homogêneos experimentais de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* (tab. 3) pertencentes à empresa Flosul Indústria e Comércio de Madeiras Ltda., localizada no município de Capivari do Sul (30°14'09,73" S, 50°19'55,07" O), litoral norte do Estado do Rio Grande do Sul.

Tabela 3 – Características dos povoamentos experimentais selecionados.

Talhão	Espécie	DAP médio (cm)	ht média (m)	Vol t (m ³ cc/ha)
PI-075	<i>Eucalyptus grandis</i>	37,1	35,7	442,5
PI-068	<i>Eucalyptus saligna</i>	29,5	30	249,3
PI-103	<i>Eucalyptus cloeziana</i>	29	27	233,3

DAP= diâmetro a altura do peito, a 1,30 m; ht= altura total da árvore; Vol t= volume total da árvore.

Realizou-se a coleta do material a partir de amostragem por delineamento experimental totalmente ao acaso de seis árvores de cada espécie. Para tal, evitaram-se indivíduos de bordadura, com presença de bifurcação, fuste tortuoso e diâmetro a altura do peito (1,30m - DAP) inferior a 25cm.

O abate dos indivíduos arbóreos foi realizado com o auxílio de uma motosserra, caracterizado como corte manual, o mais próximo possível do solo. Com isso, retiraram-se para as análises a primeira tora com aproximadamente 3,15m de comprimento, de acordo com o padrão utilizado pela empresa, totalizando 18 toras.

Na serraria da empresa, as toras foram desdobradas com o auxílio de uma serra-de-fita e o material foi transportado para o Laboratório de Propriedades Físicas do curso de Engenharia Industrial Madeireira da Universidade Federal de Pelotas (UFPEl) onde foi gradeado em local arejado para uma secagem lenta e gradual.

4.2 Confeção dos corpos de prova

Após a secagem do material, confeccionaram-se os corpos de prova perfeitamente orientados em relação aos três planos anatômicos (radial, tangencial e longitudinal) com dimensões de 1,6 x 1,6 x 25cm (Fig. 2). Para tal, consideraram-se apenas peças com a presença de cerne e a ausência de defeitos, tais como nós, rachaduras e empenamentos.

Figura 2 – Ilustração das etapas de confecção dos corpos de prova. A= corte das toras; B= desdobro dos pranchões centrais; C= confecção final das amostras.

Os corpos de prova foram dispostos em câmara climática (20°C de temperatura e 65% de umidade relativa do ar – UR) no Laboratório de Propriedades Físicas (Engenharia Industrial Madeireira - UFPel) até atingirem umidade de equilíbrio em torno de 12% (base seca).

4.3 Tratamentos de termorreificação

As termorreificações foram realizadas a partir da utilização de uma estufa laboratorial (condições secas em atmosfera com presença de oxigênio) e uma autoclave vertical de esterilização (condições úmidas), distribuídas em nove tratamentos distintos.

Conforme a tab. 4, cada um dos nove tratamentos caracterizou-se por apresentar 45 corpos de prova (1,6 x 1,6 x 25cm), isto é, 15 peças de madeira por espécie utilizada.

Tabela 4 – Modelo experimental utilizado para os tratamentos de termorreificação da madeira de três espécies de *Eucalyptus*.

Tratamento	Corpos de prova	Temp. (°C)	T (h)
1	45	Testemunha (20)	-
2	45	180	4
3	45	127+180	1+4
4	45	200	4
5	45	127+200	1+4
6	45	220	4
7	45	127+220	1+4
8	45	240	4
9	45	127+240	1+4

A termorreificação em estufa laboratorial (T2, T4, T6 e T8) foi realizada em um equipamento elétrico provido de controle termostático da temperatura. As condições estabelecidas para o processo foram de uma atmosfera com a presença natural de oxigênio, sem a circulação forçada de ar, temperaturas de tratamento entre 180 e 240°C durante 4h, taxa de aquecimento de 2°C/min e corpos de prova em equilíbrio higroscópico como condição inicial de tratamento. Tal condição inicial de tratamento foi adotada com o objetivo de simular a condição natural de uso da madeira tanto em ambientes internos como externos, ou seja, em equilíbrio higroscópico.

A termorreificação com a utilização combinada de uma autoclave e uma estufa (T3, T5, T7 e T9) caracterizou-se por um tratamento inicial dos corpos de prova em um equipamento de esterilização de alto vácuo (Phoenix, modelo AV18) e posterior tratamento em estufa laboratorial, de maneira a contemplar a exposição da madeira a condições úmidas e secas.

O tratamento em autoclave vertical foi realizado a temperatura de 127°C e pressão nominal de 1,5kgf/cm² durante 1h em processo de batelada (30 + 30min.). A contagem do tempo de termorreificação iniciou-se no momento em que a autoclave atingiu a temperatura e pressão pré-determinadas. Após o tratamento em autoclave, os corpos de prova foram dispostos em câmara climática (20°C de temperatura e 65% de umidade relativa) até a realização da termorreificação em estufa laboratorial com as mesmas condições de processo já especificadas anteriormente.

Após a realização de todos os tratamentos de termorreificação, os corpos de prova foram dispostos em câmara climática até o momento dos ensaios de caracterização. Ressalta-se que os corpos de prova de referência (sem tratamento) permaneceram em condições de estabilização (câmara climática) desde o momento de confecção dos mesmos até a realização dos ensaios de caracterização.

4.4 Ensaios físicos

Para a avaliação das propriedades físicas da madeira de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* utilizaram-se 45 peças por tratamento (15 para cada espécie) com dimensões de 1,6 x 1,6 x 5cm, extraídas das extremidades dos corpos de prova termorreificados. Apenas a caracterização física de perda de massa foi realizada nos corpos de prova com as dimensões originais (1,6 x 1,6 x 25cm). Os ensaios físicos foram realizados no Laboratório de Propriedades Físicas da Engenharia Industrial Madeireira (Universidade Federal de Pelotas).

4.4.1 Perda de massa

A determinação da perda de massa deu-se na totalidade dos corpos de prova a partir da variação entre os valores de massa antes e após os tratamentos de termorreificação, conforme a Eq. 1. Para tal, utilizou-se uma balança analítica com precisão de 0,01g e um paquímetro digital com precisão de 0,001mm.

$$WL = \frac{M_{BH} - M_{AH}}{M_{BH}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

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

4.4.2 Teor de equilíbrio higroscópico

Para a determinação do teor de equilíbrio higroscópico, os corpos de prova foram dispostos, após os tratamentos de termorreificação, em câmara climática até a obtenção de massa constante. As mensurações de massa dos corpos de prova em intervalos de 24h foram realizadas com o auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,01g.

4.4.3 Estabilidade dimensional

A estabilidade dimensional da madeira das três espécies de *Eucalyptus* foi avaliada por meio da mensuração das variáveis taxa de absorção de água (T_{H_2O}), inchamento volumétrico (Δv) e linear (ϵ_l) e eficiência anti-inchamento (ASE).

Para tal, os corpos de prova em equilíbrio higroscópico (variação entre duas mensurações $\leq 0,5\%$ em um intervalo de 24h) foram imersos por 2h, além da saturação em água das fibras da madeira. Após a imersão, a massa e as dimensões dos corpos de prova (comprimento, largura e espessura) foram mensuradas.

Posteriormente, os corpos de prova foram dispostos em uma estufa laboratorial para secagem a temperatura de $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até atingirem massa constante.

De tal maneira, possibilitou-se o cálculo da taxa de absorção de água por meio da Eq. 2.

$$T_{H_2O} = \left(\frac{M_u - M_s}{M_s} \right) * 100 \quad \text{Equação 2}$$

Em que: T_{H_2O} = taxa de absorção de água (%); M_u = massa úmida dos corpos de prova saturados em água (g); M_s = massa dos corpos de prova secos em estufa (g).

A mensuração dos índices de inchamento e contração (volumétrico e linear) da madeira oriunda das três espécies de *Eucalyptus* deu-se por meio das Eq. 3 e 4.

$$\Delta V = \left(\frac{V_{\text{sat}} - V_{\text{seca}}}{V_{\text{seca}}} \right) * 100 \quad \text{Equação 3}$$

$$\epsilon_i = \left(\frac{L_{\text{sat}} - L_{\text{seca}}}{L_{\text{seca}}} \right) * 100 \quad \text{Equação 4}$$

Em que: ΔV = inchamento volumétrico (%); V_{sat} = volume úmido do corpo de prova saturado em água (cm^3); V_{seca} = volume do corpo de prova no estado seco, 0 % (cm^3); ϵ_i = inchamento linear (radial e tangencial); L_{sat} = dimensão linear (radial e tangencial) úmida do corpo de prova saturado em água (cm); L_{seca} = dimensão linear (radial e tangencial) do corpo de prova no estado seco (cm).

O cálculo da eficiência anti-inchamento (ASE) dos corpos de prova deu-se por meio da Eq. 5.

$$ASE = \left(\frac{\Delta V_r - \Delta V_t}{\Delta V_r} \right) * 100 \quad \text{Equação 5}$$

Em que: ASE= eficiência anti-inchamento (%); ΔV_r = inchamento volumétrico médio dos corpos de prova de referência (não termorretificados) (%); ΔV_t = inchamento volumétrico médio dos corpos de prova termorretificados (%).

4.4.4 Massa específica e teor de umidade

Mensurou-se a massa específica básica e a massa específica aparente a 0% dos corpos de prova, conforme as Eq. 6 e 7. Tal qual a massa específica, o teor de umidade foi calculado a partir da norma D143-94 descrita por American Society for Testing and Materials (ASTM, 2000).

$$\rho_b = \frac{M_0}{V_u} * 100 \quad \text{Equação 6}$$

$$\rho_{ap} = \frac{M_0}{V_0} * 100 \quad \text{Equação 7}$$

Em que: ρ_b = massa específica básica (g/cm³); ρ_{ap} = massa específica aparente a 0%; M_0 = massa seca dos corpos de prova (g); V_u = volume saturado dos corpos de prova (cm³); V_0 = volume dos corpos de prova a 0% de umidade (cm³).

4.5 Colorimetria

Para o estudo da variação colorimétrica, utilizaram-se 45 corpos de prova (1,6 x 1,6 x 25cm) por tratamento, sendo 15 amostras por espécie foi realizado. O ensaio foi realizado no Laboratório de Fruticultura da Faculdade de Agronomia (Universidade Federal de Pelotas) com o auxílio de um colorímetro portátil Konica Minolta, modelo CR-400 (Fig. 3A) com abertura do sensor de 8mm. O aparelho foi configurado para o uso de fonte de luz (iluminante) D65 e ângulo de observação de 10° no padrão descrito pela Commission Internationale de L'éclairage (CIE-L*a*b*).

Para cada um dos corpos de prova, realizaram-se três verificações em cada um dos planos longitudinal radial e longitudinal tangencial (total de 6 mensurações por

peça) ao longo do seu comprimento, especificamente nos pontos 4; 12,5 e 21cm, de maneira a manter uma disposição simétrica entre as verificações (Fig. 3B).

Figura 3 – (A) Colorímetro portátil Konica Minolta, modelo CR-400 utilizado para o estudo colorimétrico da madeira de três espécies de *Eucalyptus*; (B) Mensuração ao longo do comprimento da peça.

Dessa maneira, obtiveram-se os parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* , os quais indicam claridade (preto, 0 – branco, 100), coordenada cromática vermelho (+) – verde (-) e coordenada cromática amarelo (+) – azul (-), respectivamente.

Já os parâmetros de diferença de coloração (ΔE), saturação de cor (C^*) e ângulo de tinta (h) foram mensurados por meio das Eq. 8, 9 e 10, respectivamente.

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad \text{Equação 8}$$

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad \text{Equação 9}$$

$$h = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad \text{Equação 10}$$

Em que: ΔE = diferença de coloração dos corpos de prova; ΔL^* , Δa^* e Δb^* = variação dos parâmetros de claridade, coordenada cromática vermelho-verde e coordenada cromática amarelo-azul entre os corpos de prova de referência e termoretificados; C^* = saturação de cor; h = ângulo de tinta; a^* = coordenada cromática vermelho (+) – verde (-); b^* = coordenada cromática amarelo (+) – azul (-).

4.6 Molhabilidade

A molhabilidade das peças de madeira termorretificadas e de referência foi avaliada por meio da técnica de gota séssil. Para tal, utilizou-se um goniômetro Dataphysics, modelo OCA (Fig. 4) disponível no Laboratório de Materiais (*Laboratorio de Materiales*) da Universidad del País Vasco (EHU/UPV – Espanha).

Figura 4 – Goniômetro (Dataphysics, modelo OCA) utilizado nos ensaios de molhabilidade.

Para cada um dos tratamentos, selecionaram-se totalmente ao acaso cinco amostras (1,6 x 1,6 x 25cm) em equilíbrio higroscópico, totalizando 45 peças por espécie. As mensurações ocorreram na face longitudinal radial e longitudinal tangencial em peças de madeira estabilizadas ao teor de umidade de equilíbrio.

Antes da realização dos ensaios, os corpos de prova foram dispostos em um dessecador e retirados somente no ato de mensuração do ângulo de contato.

Os ensaios foram realizados por meio do método de gota séssil, ou seja, a partir da disposição de uma gotícula de água deionizada de 5 μ l sobre três pontos distintos da superfície de uma mesma peça, os quais foram selecionados ao acaso. Para a avaliação do comportamento de absorção da gotícula pela madeira, mensurou-

se o ângulo de contato da peça em sete momentos distintos, após 5, 20, 35, 50, 65, 80 e 95 segundos de contato da gotícula com a superfície da peça.

Os valores médios para cada uma das peças de madeira avaliadas foram obtidos a partir da média aritmética dos três pontos mensurados em locais distintos da superfície das 5 peças analisadas.

4.7 Ensaios mecânicos

4.7.1 Ensaio não destrutivo por ultrassom

O ensaio não destrutivo por ultrassom foi realizado com o auxílio de um aparelho de ultrassom (Fig. 5) pertencente ao Laboratório de Propriedades Físicas da Engenharia Industrial Madeireira (Universidade Federal de Pelotas). Antes das verificações, realizou-se a calibração do equipamento por meio de um cilindro metálico fornecido juntamente com o aparelho.

A avaliação da propagação da onda ultrassônica nos corpos de prova (1,6 x 1,6 x 25cm) foi realizada com transdutores do tipo ponto seco (frequência de 54Hz) e pelo método direto. Para tal, os transdutores foram posicionados em ambas as extremidades do corpo de prova para a mensuração do tempo de propagação (μs) da onda ultrassônica e, conseqüentemente a velocidade de propagação (m/s);

Figura 5 – Equipamento de ultrassom utilizado para os ensaios não destrutivos.

Com a obtenção da velocidade de propagação da onda ultrassônica, possibilitou-se o cálculo da constante elástica (E_d) dos corpos de prova de referência e termorretrificados a partir da Eq. 11.

$$E_d = (V^2 * \rho_b) * 10^{-6} \quad \text{Equação 11}$$

Em que: E_d = constante elástica (MPa); V = velocidade de propagação da onda (m/s); ρ_b = massa específica básica (kg/m^3).

4.7.2 Ensaio destrutivo por flexão estática

Os ensaios destrutivos por flexão estática foram realizados em uma máquina de ensaios universal marca EMIC com capacidade de 300kN, disponível no Laboratório de Propriedades Mecânica da Engenharia Industrial Madeireira, Universidade Federal de Pelotas.

Os corpos de prova com dimensões de 1,6 x 1,6 x 25cm foram ensaiados em condições de equilíbrio higroscópico (20°C de temperatura e 65% de umidade relativa do ar) a partir da norma adaptada ASTM D143-94 (2000).

Com isso, obtiveram-se as propriedades de rigidez (módulo de elasticidade, MOE) e resistência à flexão (módulo de ruptura, MOR).

4.8 Espectroscopia no infravermelho (ATR-IR)

Aplicou-se a técnica de espectroscopia no infravermelho por reflectância total atenuada (ATR-IR) com o intuito de visualizar as modificações químicas ocorridas na estrutura da madeira devido aos diferentes tratamentos de termorreificação em relação a referência.

Para tal, os corpos de prova em equilíbrio higroscópico de cada um dos tratamentos foram homogeneizados após moagem em um moinho de facas (tipo Willey) equipado com uma peneira de 0,4mm.

Para a realização dos ensaios (Fig. 6), utilizou-se um espectrofotômetro Nicolet Nexus 470 disponível em sala climatizada no Laboratório de Materiais (*Laboratorio de Materiales*) da Universidad del País Vasco (EHU/UPV – Espanha). O equipamento foi configurado para a realização de 32 varreduras em transmitância, resolução de 4 cm^{-1} e leituras entre 4000 e 700 cm^{-1} .

Figura 6 – Caracterização do ensaio de espectroscopia no infravermelho. A) Espectrômetro Nicolet Nexus 470; B) Módulo ATR-IR para a realização do ensaio em amostras em pó; C) Posicionamento da amostra para a leitura do espectro; D) Módulo de leitura disposto durante o ensaio.

Os picos caracterizados para avaliação qualitativa da estrutura química da madeira termorretrificada estão apresentados na tab. 5.

Tabela 5 – Bandas típicas atribuídas para a madeira não tratada e termorretrificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Frequência (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
1731	Estiramento simétrico C=O nas xilanas; Estiramento simétrico C=O do acetil ou ácido carboxílico.	1; 2; 3; 4; 6
1592	Estiramento simétrico (anel benzênico) na lignina	1; 3
1504	Estiramento simétrico dos anéis aromáticos C=C na lignina	1; 3; 5; 6
1460	Estiramento assimétrico CH ₃ na lignina	5
1367	Deformação simétrica CH ₂ na celulose e hemiceluloses	1; 4
1321	Vibrações de balanço (CH ₂) na celulose	1; 5
1230	Estiramento simétrico C-O nas xilanas	1; 4
1157	Estiramento assimétrico C-O-C na celulose e hemiceluloses	1
1105	Associação OH na celulose e hemiceluloses	1
896	Frequência do grupo C1 na celulose	1; 3; 4; 5

1= Kuo et al. (1988); 2= Chow (1971); 3= Fackler et al. (2010); 4= Hesse e Meier (2000); 5= Colom et al. (2003); 6= Akyildiz, Ates e Ozdemir (2010).

Para evitar interferências durante os ensaios, alinhou-se a lâmpada do equipamento, bem como se coletou o sinal de fundo. Ressalta-se que cada um dos espectros apresentados no presente estudo foi gerado a partir da média de seis espectros de um determinado tratamento.

4.8 Análise estatística

A análise estatística dos dados foi realizada por meio de estatística descritiva, estabelecimento de modelos matemáticos a partir de análises de regressão, correlações de Pearson e análises de variância (ANOVA) fatorial.

A validação dos modelos de regressão foi realizada por meio dos testes de heterogeneidade de variância (White), normalidade (Shapiro-Wilk) e independência dos resíduos (Durbin-Watson). Para as análises de variância, considerou-se um arranjo fatorial 3 x 9, isto é, três espécies e nove tratamentos, sendo a comparação das médias por meio do teste F em 5% de probabilidade de erro. Em caso de rejeição da hipótese nula, aplicou-se o teste de médias (Tukey em nível de 5% de probabilidade de erro).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaios físicos

5.1.1 Perda de massa (WL)

A Fig. 7 contém os valores médios e o Apêndice 1 a análise de variância fatorial e os testes de médias para a perda de massa (WL) das madeiras termorretificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Figura 7 – Valores médios da perda de massa da madeira termorretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Barras de erros correspondem ao desvio padrão.

O Apêndice 1 apresenta a análise de variância fatorial aplicada aos valores médios de perda de massa considerando fatores isolados e suas interações.

Observa-se que tanto o fator espécie, o fator tratamento e a interação entre eles influenciaram significativamente na perda de massa. Em função da espécie, a madeira de *Eucalyptus grandis* apresentou valor médio (17,33%) estatisticamente inferior aos valores para as madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*, 17,64 e 17,66%, respectivamente. Já o efeito do tratamento na perda de massa, mostrou que quanto mais drástico é o tratamento aplicado, maior é a perda de massa do material.

A interação entre os fatores mostra que a madeira das três espécies estudadas apresentou o mesmo comportamento para a perda de massa em função da temperatura adotada, ou seja, a perda de massa média mostrou-se diretamente proporcional ao aumento da temperatura. Os valores para a madeira das três espécies variaram significativamente entre 12 e 24%, em que a madeira de *Eucalyptus grandis* apresentou a menor (12,63%) e a maior (22,53%) perda de massa média, valores ligeiramente superiores à madeira das outras duas espécies para as mesmas temperaturas supracitadas.

De acordo com Hill (2006), a perda de massa ocorre em índices mais altos quando a madeira é termorretificada em sistemas fechados. Porém, depende da temperatura e da atmosfera de processo escolhida. Além disso, o autor também ressaltou que maiores índices de perda de massa podem ser observados em tratamentos com ar, condições úmidas e madeiras de folhosas. Em contrapartida, índices mais baixos ocorrem em tratamentos com atmosferas inertes, sistemas abertos, condições secas e madeiras de coníferas.

Em estudo com a madeira de *Eucalyptus globulus*, Esteves et al. (2007) observaram perda de massa entre 3,7 e 14,5% para tratamentos à temperaturas entre 190 e 210°C durante 2, 6 e 12h com a presença de pressão e vapor. Já Borrega e Kärenlampi (2008) identificaram índices de perda de massa entre 0,2 (150°C) e 15,3% (170°C) para a madeira de *Picea abies* termorretificada com diferentes pressões de vapor. Surini et al. (2012) confirmaram o efeito da temperatura na perda de massa da madeira de *Pinus pinaster* entre 140 e 260°C, a qual variou de 1,57 até 20,73%. Da mesma forma, Phuong, Shida e Saito (2006) atestaram maior perda de massa a temperatura de 200°C em um período de 12h de exposição, quando comparadas a retificações a 160 e 180°C. Análises de peças de cerne e alburno das espécies de *Pinus sylvestris* e *Picea abies* foram estudadas por Metsä-Kortelainen, Antikainen e Viitaniemi (2006), os quais observaram maior perda de massa entre 70 e 237°C durante 3h. No entanto, os valores obtidos mostraram-se semelhantes, ou seja,

variaram de 0 a 11,8% para as duas espécies tanto nas amostras de cerne como nas amostras de alburno.

No entanto, credita-se a obtenção de uma maior perda de massa devido ao fato de o ponto inicial para a realização das termorretificações ter sido o teor de umidade de equilíbrio higroscópico (em torno de 12%). Dessa forma, uma parcela da perda de massa é atribuída à perda de água ainda presente no interior da estrutura das peças de madeira. De acordo com Surini et al. (2012), a perda de massa apresenta alta correlação com o teor de umidade da madeira termorretificada. Além disso, Bal e Bektas (2012) afirmaram que quanto maior a perda de massa, maiores são as modificações nas propriedades físicas e mecânicas do material.

5.1.2 Teor de umidade de equilíbrio higroscópico (TU_{eq})

Na Fig. 8 verifica-se o teor de umidade de equilíbrio higroscópico médio (TU_{eq}) da madeira de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* não tratada e termorretificada, enquanto que no Apêndice 2 constam os dados da análise de variância fatorial e dos testes de médias.

Figura 8 – Variação do teor de umidade de equilíbrio da madeira (TU_{eq}) termorreteficada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Barras de erros correspondem ao desvio padrão.

A análise de variância fatorial (Apêndice 2) aplicada ao TU_{eq} mostrou influência significativa para os dois fatores (espécie e tratamento) analisados isoladamente, bem como a interação entre eles. Para o fator espécie, a madeira de *Eucalyptus saligna* apresentou a menor média (5,89), diferindo estatisticamente das madeiras de *Eucalyptus grandis* (6,28%) e *Eucalyptus cloeziana* (6,40%). A variação em função do tratamento comprovou a interferência da termorreteficação nesta propriedade, em que o tratamento 2 (180°C) foi suficiente para ocasionar modificações significativas.

Já para interação entre os fatores espécie e tratamento, observa-se que as madeiras termorreteficadas das três espécies apresentaram redução significativa do TU_{eq} em relação ao tratamento de referência (T1). Por sua vez, verifica-se redução brusca e significativa após o tratamento 2 (180°C) e posterior estabilização ao longo dos tratamentos. Os resultados encontrados estão de acordo com o verificado em estudos anteriores (KÄLLANDER; LANDEL, 2007; ESTEVES et al., 2007;

CALONEGO; SEVERO; BALLARIN, 2012; GARCIA et al., 2012). Além disso, é possível constatar que a partir do tratamento 7, os valores médios de TU_{eq} não variaram significativamente em relação a espécie para um mesmo tratamento de termorreificação.

Bazyar (2012) observou redução significativa da TU_{eq} da madeira de *Populus tremula* após tratamento em óleo quente. Da mesma forma, Ates, Akyildiz e Ozdemir (2009) obtiveram redução de até aproximadamente 50% na madeira termorreificada de *Pinus brutia*. Para a madeira de *Quercus cerris* L., exposta ao tratamento em autoclave vertical de esterilização, Todaro et al. (2011) confirmaram a redução do teor de umidade de equilíbrio.

Aydemir (2007), em estudo com a madeira de *Abies bornmulleriana*, verificou que o teor de umidade de equilíbrio apresentou forte dependência da temperatura de tratamento, em que quanto maior a temperatura, maior a redução do TU_{eq} .

Esta variação no TU_{eq} da madeira termorreificada pode ser explicada pela redução dos grupos OH presentes na estrutura do material e também pela clivagem das cadeias, bem como pela perda de substâncias após a exposição a altas temperaturas (AKYILDIZ; ATES, 2008). Ainda assim, Tjeerdsma e Militz (2005) afirmaram que a modificação nos índices de higroscopicidade da madeira está relacionada à degradação das hemiceluloses e a esterificação dos grupos OH. Uma redução do TU_{eq} resulta no incremento da estabilidade dimensional da madeira (BAK; NÉMETH, 2012).

A redução do teor de umidade de equilíbrio apresentou comportamento inversamente proporcional a da perda de massa, resultado também encontrado por Esteves et al. (2007). Segundo Surini et al. (2012) modificações na estrutura da madeira (degradação de carboidratos e ligação cruzada da lignina) induzem a um menor TU_{eq} .

5.1.3 Massa específica

A Fig. 9 apresenta os valores médios da massa específica básica (ρ_b) e da massa específica aparente a 0% (ρ_{ap}) e os Apêndices 3 e 4 mostram os dados da análise de variância fatorial e dos testes de médias para as madeiras de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* não tratadas e termorreificadas.

Figura 9 – Valores médios da massa específica básica (ρ_b) e massa específica aparente a 0% (ρ_{ap}) da madeira termoretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Barras de erros correspondem ao desvio padrão.

Na análise de variância fatorial (Apêndices 3 e 4) observa-se influência significativa dos fatores espécie e tratamento na ρ_{ap} , enquanto que na ρ_b apenas o fator espécie foi significativo. A interação entre os fatores foi não significativa para ambas as propriedades, ρ_b e ρ_{ap} .

Entre espécies, observa-se que as madeiras de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* apresentaram valores médios estatisticamente distintos, em que esta última espécie mostrou maior ρ_b (0,61 g/cm³) e ρ_{ap} (0,68 g/cm³). Já entre tratamentos, a ρ_{ap} variou estatisticamente apenas para o tratamento 8 (240°C), enquanto que o restante dos tratamentos apresentou valores médios não significativos.

Mesmo sem a presença de interação entre os fatores, é possível observar que a massa específica básica (ρ_b) apresentou comportamento distinto para a madeira das três espécies estudadas. Enquanto que a madeira de *Eucalyptus grandis* mostrou ligeira redução, as madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* apresentaram pequeno incremento. Os valores médios permaneceram entre 0,38 e 0,41g/cm³ para *Eucalyptus grandis*, 0,44-0,51g/cm³ para *Eucalyptus saligna* e 0,60-0,63g/cm³ para *Eucalyptus cloeziana*.

Calonego, Severo e Ballarin (2012) identificaram redução da massa específica básica para a madeira de *Eucalyptus grandis*, porém os valores mostraram-se insignificantes e sem tendência em função da temperatura de tratamento. A redução variou entre 0,5 e 4,3% para um intervalo de temperaturas de 140-220°C. Já no presente estudo, verificou-se redução da ρ_b da madeira termorretificada de *Eucalyptus grandis* entre 1,77 (127+180°C) e 8,86% (240°C).

Na massa específica aparente a 0% (ρ_{ap}), nota-se um comportamento decrescente para a madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* em função do tratamento aplicado, este distinto ao observado para a madeira de *Eucalyptus saligna*, a qual não mostrou tendência alguma. Para as madeiras das três espécies, as maiores taxas de redução da ρ_{ap} foram obtidas no tratamento 8. A madeira de *Eucalyptus grandis* mostrou maior suscetibilidade à perda com decréscimo de 14,58%, seguida da madeira de *Eucalyptus cloeziana* (10,76%) e *Eucalyptus saligna* (3,92%).

A redução da ρ_{ap} pode estar associada a uma maior perda de massa e menor perda de volume dos corpos de prova termorretificados em relação aos corpos de prova não tratados, fato observado no presente estudo. Além disso, a variação da massa específica pode estar relacionada a modificações na estrutura anatômica da madeira termorretificada. Segundo Oliveira e Silva (2003), a variação da massa específica da madeira é dependente das mudanças ocorridas quanto à proporção de vasos e espessura da parede celular das fibras. Os autores indicaram que uma elevação da proporção de vasos, possibilita a redução da massa específica. Igualmente, Boonstra et al. (2006), em estudo com a madeira termorretificada de seis

espécies, afirmaram que a madeira de folhosas apresenta predominantemente uma sensibilidade a ocorrência de colapso dos vasos e deformação das fibras libriformes localizadas perto dos vasos.

Brito et al. (2006) estudaram o comportamento da massa específica da madeira termorretificada de *Eucalyptus grandis* e não encontraram redução significativa para a propriedade após tratamentos entre 120 e 200°C em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂). Além disso, os autores observaram incremento da massa específica, com exceção ao tratamento a 140°C, o qual apresentou redução entre 1 e 2%.

Ao analisar a madeira termorretificada de *Acer trautvetteri*, Korkut e Guller (2008) observaram redução significativa da massa específica básica de até 5,74% e redução da massa específica aparente a 0% de até 8,65% após tratamentos entre 120 e 180°C durante 2-6h. O tratamento a óleo quente realizado por Salim et al. (2010) também proporcionou redução da massa específica em peças de bambu (*Gigantochloa scortechinii*). Os autores observaram redução da massa específica de 0,719 g/cm³ (peças não tratadas) para 0,587 g/cm³ (tratamento a 220°C durante 1h) e atribuíram tal comportamento a degradação da celulose e das hemiceluloses.

Unsal e Ayrilmis (2005) afirmaram que tanto o aumento da temperatura (120-180°C) como do tempo de exposição ao calor (2-10h), reduziram a massa específica da madeira de *Eucalyptus camaldulensis*. Os autores encontraram a maior redução da massa específica (10%) no tratamento a 180°C por 10h.

Assim, diferentemente da perda de massa, a massa específica básica e a massa específica aparente a 0% não se demonstraram suficientemente eficientes para comprovar a degradação da madeira termorretificada das três espécies de *Eucalyptus*.

5.1.4 Inchamento volumétrico (ΔV) e Taxa de absorção de água (T_{H_2O})

A Fig. 10 apresenta os valores médios e nos Apêndices 5 e 6 verifica-se a análise de variância fatorial e os testes de médias para o inchamento volumétrico após 2h e saturação em água da madeira termorretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Figura 10 – Valores médios de inchamento volumétrico 2h (ΔV_{2h}) e máximo (ΔV_{max}) da madeira termorreificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Barras de erros correspondem ao desvio padrão.

A análise de variância fatorial mostrou resultado similar tanto para ΔV_{2h} como para o ΔV_{max} , em que se observou significância dos fatores espécie e tratamento analisados isoladamente e da interação entre eles (Apêndices 5 e 6).

Em função da espécie, observa-se que o ΔV_{2h} apresentou índices de redução significativos, em que estes após a termorreificação foram superiores para as madeiras mais densas, isto é, as madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* apresentaram valor médio de 5,43 e 4,38%, respectivamente, enquanto que a madeira de *Eucalyptus grandis* apresentou valor médio de 5,90%. Para o ΔV_{max} , o comportamento observado foi similar ao ΔV_{2h} , porém com maior intensidade devido ao maior tempo de absorção. Porém, estatisticamente o ΔV_{max} da madeira de *Eucalyptus saligna* (11,65%) diferiu significativamente em relação as madeiras de *Eucalyptus grandis* (10,48%) e *Eucalyptus cloeziana* (10,89%).

Ao analisar os diferentes tratamentos aplicados, observa-se que o ΔV_{2h} e o ΔV_{max} reduziram conforme o aumento da temperatura de tratamento. Além disso, verifica-se que o tratamento a 180°C foi suficiente para reduzir significativamente o inchamento volumétrico das madeiras das três espécies, seja após imersão após 2h ou máxima.

Com a interação entre os fatores, observa-se que o comportamento do inchamento volumétrico (ΔV) observado na Fig. 10 ficou dentro do esperado devido às características do processo de termorreificação empregadas, representando alterações significativas na higroscopicidade da madeira.

Observa-se que o ΔV_{2h} apresentou redução significativa já após o tratamento 2 (180°C) para as madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana*, seguida de uma estabilização a partir do tratamento 4 (200°C), diferentemente do observado para a madeira de *Eucalyptus saligna*. Já para o ΔV_{max} , as madeiras das três espécies mostraram redução significativa logo após o tratamento 2 e estabilização a partir do tratamento 5 (127+200°C). De maneira geral, os valores médios de ΔV_{max} entre as madeiras das três espécies para cada um dos tratamentos aplicados não mostrou diferença estatisticamente significativa, com exceção dos tratamentos 3 e 5.

Para o inchamento volumétrico 2h (ΔV_{2h}), verificou-se uma redução de 64% e 68% para a madeira termorreificada de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*, respectivamente. Já para a madeira termorreificada de *Eucalyptus cloeziana*, identificou-se uma redução ainda maior, cerca de 78%. No inchamento volumétrico máximo (ΔV_{max}), tanto para a madeira de *Eucalyptus grandis* como para a madeira de *Eucalyptus saligna*, a maior redução foi cerca de 64%, enquanto que para o *Eucalyptus cloeziana* em torno de 68%.

Igualmente ao presente estudo, em que a 180°C já se observou redução significativa do inchamento volumétrico, Bak e Németh (2012) encontraram modificação significativa a 160°C em um tratamento de 2h para a madeira *Populus x euramericana* CV. *Pannónia*. Dündar et al. (2012) observaram efeito significativo da temperatura (180-210°C) no inchamento da madeira de compressão de *Pinus nigra*. Surini et al (2012) ao trabalharem com a madeira de *Pinus pinaster* na presença de vácuo entre 140 e 260°C, também concluíram que a elevação da temperatura reduz a higroscopicidade e o inchamento do material.

Bak e Németh (2012) afirmaram que as modificações no comportamento de sorção da madeira termorretificada apresentam forte influência das espécies utilizadas. No entanto, no presente estudo, observa-se que as três espécies apresentaram comportamento similar quanto as modificações na retratibilidade da madeira, possivelmente pela degradação homogênea das regiões amorfas das hemiceluloses. Segundo Ding, Gu e Liu (2011), a estabilidade dimensional é determinada principalmente em função do número de grupos OH livres nos polissacarídeos amorfos presentes na estrutura da madeira.

Na Fig. 11 constam os valores médios e no Apêndice 7 a análise de variância fatorial bem como os testes de médias da taxa de absorção de água (T_{H_2O}) após saturação total para a madeira termorretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Figura 11 – Valores médios de taxa de absorção de água da madeira termoretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Barras de erros correspondem ao desvio padrão.

A análise de variância fatorial mostrou que a T_{H_2O} variou significativamente quando os fatores espécie e tratamento foram avaliados isoladamente, além da interação entre eles. Para o fator espécie, observou-se uma menor suscetibilidade do *Eucalyptus cloeziana* (69,84%) a absorção de água, diferentemente do *Eucalyptus saligna* (105,30%) e *Eucalyptus grandis* (134,57%) que apresentaram taxas de absorção estatisticamente superiores. Já para o fator tratamento, verifica-se comportamento similar ao inchamento volumétrico, visto que o tratamento a 180°C foi suficiente para reduzir significativamente a T_{H_2O} . Da mesma forma, os tratamentos mais drásticos aplicados às madeiras das três espécies apresentaram os índices de absorção mais baixos, representando uma variação de aproximadamente 32% em relação ao tratamento de referência (T1).

A Interação entre os fatores permitiu comprovar que a T_{H_2O} da madeira de *Eucalyptus grandis* não variou significativamente em função do tratamento aplicado,

diferentemente das madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* que apresentaram redução constante e significativa. A maior redução da madeira de *Eucalyptus grandis* foi em torno de 8%, enquanto que para a madeira de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* foi cerca de 43% e 41%, respectivamente. Além disso, verifica-se a existência de diferença significativa na T_{H_2O} quando avaliada entre espécies para cada um dos tratamentos, em que os menores valores médios foram encontrados na madeira de *Eucalyptus cloeziana*.

Por meio de correlação de Pearson (Apêndices 24, 25 e 26), identificou-se significativo e negativo coeficiente de correlação da T_{H_2O} com a ρ_b (-0,86) e a ρ_{ap} (-0,79) para a madeira de *Eucalyptus grandis*. Já para a madeira de *Eucalyptus saligna*, verificou-se comportamento similar ao *Eucalyptus grandis* para a ρ_b (-0,75), e para ρ_{ap} (-0,63). Da mesma forma, para a madeira de *Eucalyptus cloeziana*, a ρ_b também apresentou correlação superior (-0,65) com a T_{H_2O} em comparação a ρ_{ap} (-0,45), em que ambas foram significativas e negativas.

Dessa maneira, é possível afirmar que amostras de madeira com uma menor ρ_b tendem a apresentar uma maior T_{H_2O} , visto que apresentam mais espaços vazios em sua estrutura, os quais podem ser preenchidos pela água, fato constatado no presente estudo. No entanto, não se descarta a influência de outros parâmetros na variação da taxa de absorção de água, principalmente os relacionados a composição anatômica e permeabilidade da madeira.

Taghiyari, Talaei e Karimi (2011) concluíram que a termorretificação reduziu a permeabilidade da madeira de *Fagus orientalis* L., possivelmente devido a deposição de extrativos nas perfurações dos vasos e o bloqueio da transferência de fluidos por meios porosos imposto pela parede celular. Por outro lado, Rousset et al. (2004) não observaram redução da permeabilidade da madeira de *Populus robusta* após termorretificação a 200°C durante 1h, em que deduziram a ocorrência deste fato a ausência de rachaduras internas e modificações na morfologia dos poros.

Korkut et al. (2008) afirmaram que a termorretificação reduz a absorção de água e diminui a mesma pela parede celular em função da redução da quantidade de grupos hidroxilas. Como consequência, os índices de inchamento e contração são menores.

5.1.5 Inchamento linear (ϵ_i) radial e tangencial

A Fig. 12 apresenta os valores médios e os Apêndices 8 e 9 mostram a análise de variância fatorial e os testes de médias para o inchamento linear (ϵ_i) no plano radial e no plano tangencial da madeira de referência e termorretrificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Figura 12 – Valores médios de inchamento linear (ϵ_i) radial e tangencial da madeira termorretrificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Barras de erros correspondem ao desvio padrão.

Nos Apêndice 8 e 9 apresentam-se as análises de variância fatorial para o ϵ_i nos planos radial e tangencial, em que observa-se significância para os fatores espécie e tratamento bem como para a interação entre eles.

Entre as espécies, verifica-se que a madeira de *Eucalyptus grandis* apresentou o menor valor (3,93%) para o ϵ_i radial diferindo estatisticamente do ϵ_i das madeiras de *Eucalyptus saligna* (4,33%) e *Eucalyptus cloeziana* (4,26%). Da mesma maneira, no plano tangencial, a madeira de *Eucalyptus grandis* mostrou-se menos suscetível ao inchamento com valor médio de 6,51%, estatisticamente distinto aos valores médios para as madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Entre tratamentos, observa-se que o ϵ_i em ambos os planos anatômicos (radial e tangencial) apresentou redução significativa após o tratamento 2 (4,55 e 7,98%) e as maiores variações significativas deram-se a partir do tratamento 6.

A interação entre fatores mostrou que o ϵ_i das madeiras das três espécies em ambos os planos anatômicos apresentou o mesmo comportamento de redução significativa em função do tratamento aplicado. Tal comportamento de redução do inchamento radial e tangencial também foi verificado em outros estudos (GÜNDÜZ; KORKUT; KORKUT, 2008; KORKUT; GULLER, 2008; ATES, AKYILDIZ; OZDEMIR, 2009).

As madeiras de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* apresentaram redução máxima do ϵ_i radial de aproximadamente 59, 64 e 62%, respectivamente, e cerca de 69, 58 e 84%, respectivamente, para o ϵ_i tangencial. No entanto, os valores médios do α_l radial mostraram-se inferiores ao ϵ_i tangencial, igualmente a outros estudos (UNSAL; KORKUT; ATIK, 2003; BEKHTA; NIEMZ, 2003). O incremento da estabilidade dimensional é distinto em função do plano anatômico, em que a direção tangencial é mais notável que na direção radial (MILITZ, 2002; ESTEVES et al., 2007). Anatomicamente, Kollmann e Coté (1968) afirmaram que a diferença entre a retratibilidade no plano tangencial e no plano radial da madeira está relacionada ao arranjo das fibrilas na parede celular em ambas as direções, radial e tangencial.

Além disso, observa-se que, de maneira geral o ϵ_i entre as espécies para cada tratamento aplicado apresentou um comportamento similar quanto aos valores médios, com redução acentuada após as temperaturas mais drásticas.

Korkut et al. (2008), em estudo com a madeira de *Corylus colurna*, observaram redução do inchamento linear radial e tangencial após termorretrificação entre 120 e

180°C durante 2-10h. Os autores ainda concluíram que a eficiência de determinado tratamento de termorretificação pode ser definida de acordo com o incremento das propriedades relacionadas ao inchamento, porém deve-se considerar a possível redução da resistência mecânica do material.

5.1.6 Eficiência anti-inchamento (ASE)

Na Fig. 13 encontram-se os valores médios da eficiência anti-inchamento (ASE) da madeira termorretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Figura 13 – Variação da eficiência anti-inchamento da madeira termorretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Observa-se que a ASE apresentou incremento em função da temperatura de tratamento. O comportamento mostrou-se similar para a madeira das três espécies estudadas, em que os tratamentos a 8 e 9, apresentaram os maiores valores.

Surini et al. (2012) observaram que a temperatura de tratamento causou um incremento da ASE, exceto para a temperatura mais baixa (140°C) na madeira de *Pinus pinaster*. Da mesma maneira, Tuong e Li (2010) verificaram alta correlação positiva entre a ASE e a perda de massa.

O comportamento observado no presente estudo traz à tona que quanto maior a temperatura de tratamento adotado, maior é a modificação nos índices de inchamento do material. No entanto, deve-se levar em conta outras características que podem apresentar efeitos negativos devido ao uso de temperaturas muito altas, tais como a resistência mecânica.

5.2 Colorimetria

Em análise visual, observa-se (Fig. 14, 15 e 16) o escurecimento dos corpos de prova para ambos os planos anatômicos, radial e tangencial e para as três espécies estudadas. Os tratamentos de termorretificação empregados afetaram significativamente todas as propriedades estudadas, confirmando a sua eficácia quanto à capacidade de modificar a coloração do material.

O escurecimento dos corpos de prova ocorreu de maneira gradual e em função da temperatura de tratamento. Os tratamentos mais drásticos (8 e 9) foram responsáveis pela obtenção de um maior escurecimento da madeira das três espécies.

Figura 14 – Aspecto visual das peças de madeira não tratadas e termorretificadas de *Eucalyptus grandis*. (A) Plano longitudinal radial; (B) Plano longitudinal tangencial.

Figura 15 – Aspecto visual das peças de madeira não tratadas e termorretificadas de *Eucalyptus saligna*. (A) Plano longitudinal radial; (B) Plano longitudinal tangencial.

Figura 16 – Aspecto visual das peças de madeira não tratadas e termorretificadas de *Eucalyptus cloeziana*. (A) Plano longitudinal radial; (B) Plano longitudinal tangencial.

De maneira geral, os valores médios de L^* , a^* e b^* apresentaram comportamento inversamente proporcional à temperatura de exposição, fato também constatado por Unsal, Korkut e Atik (2003), Esteves et al. (2007) e Moura e Brito (2011).

Na Fig. 17 encontram-se os valores médios e nos Apêndices 10 e 11 constam as análises de variância fatorial e os testes de médias do parâmetro claridade (L^*) em ambos os planos da madeira de referência e termorretificada das três espécies estudadas.

Figura 17 – Índices de claridade (L^*) da madeira não tratada e termorretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Barras de erros correspondem ao desvio padrão.

A análise de variância fatorial mostrou que os fatores espécie, tratamento e a interação entre eles influenciou significativamente no parâmetro L^* tanto no plano radial como no plano tangencial.

Entre espécies, a madeira de *Eucalyptus grandis* apresentou o maior valor médio de L^* (45,50 no plano radial e 42,60 no plano tangencial), em que as madeiras das três espécies diferiram estatisticamente. Já entre tratamentos, confirmou-se a influência significativa da termorretificação nos índices de claridade (L^*). O L^* reduziu significativamente e apresentou comportamento inversamente proporcional a temperatura de tratamento, em que os menores valores foram encontrados para o tratamento 9 tanto no plano radial como no plano tangencial.

Por meio da interação entre fatores, observa-se que as modificações no L* para a madeira das três espécies estudadas apresentaram forte e significativa redução logo após o tratamento 2 em ambos os planos, enquanto que a partir do tratamento 6 verifica-se uma estabilização. Bekhta e Niemz (2003) observaram que os índices de claridade da madeira de *Picea abies* apresentaram redução significativa somente a temperatura de termorretificação de 200°C. Além disso, observa-se que valores médios de L* entre espécies para cada um dos tratamentos apresentou variação significativa em ambos os planos, principalmente para a madeira de *Eucalyptus cloeziana*.

Em estudo com a madeira de *Cryptomeria japonica*, Mitsui et al. (2004) concluíram que a redução da claridade está relacionada a quantidade de extrativos e a compostos de baixo peso molecular. Da mesma forma, Bourgois, Guyonnet e Janin (1991) observaram que a redução da claridade da madeira de *Pinus sylvestris* termorretificada entre 240 e 310°C ocorreu devido a degradação das hemiceluloses, especialmente pentosanas.

As maiores reduções médias foram encontradas para os tratamentos 8 e 9, em que as maiores variações ocorreram para a madeira de *Eucalyptus cloeziana*, 62,36% e 61,47% respectivamente, ambas no plano tangencial.

Na Fig. 18, visualizam-se os valores médios e nos Apêndices 12 e 13 constam as análises de variância fatorial e os testes de médias para o parâmetro a* em ambos os planos ao longo dos tratamentos de termorretificação para a madeira das três espécies de *Eucalyptus* estudadas.

Figura 18 – Índices da coordenada cromática vermelho-verde (a^*) da madeira não tratada e termorretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Barras de erros correspondem ao desvio padrão.

Da mesma maneira que no L^* , a análise de variância fatorial do parâmetro a^* mostrou influência significativa dos fatores espécie e tratamento, bem como da interação entre eles para ambos planos anatômicos, radial e tangencial.

O maior valor médio entre espécies foi obtido pela madeira de *Eucalyptus grandis* (8,75 no radial e 8,81 no tangencial), seguido pelas madeiras de *Eucalyptus grandis* (8,40 no radial e 8,36 no tangencial) e *Eucalyptus cloeziana* (7,11 no radial e 6,51 no tangencial), as quais diferiram significativamente.

O fator tratamento comprovou a influência da termorretificação no a^* , ao passo que a coordenada cromática variou significativamente conforme o tratamento aplicado. De acordo com Mori et al. (2004), o teor de polifenóis da madeira apresenta forte correlação positiva com a coloração da madeira. Ao passo que o teor de polifenóis se eleva, os tons de vermelho apresentam-se maiores e, conseqüentemente, mais escura torna-se a peça de madeira.

A madeira das três espécies apresentou comportamento similar com relação a variação do parâmetro a^* em função do tratamento de termorreificação. É possível observar (Figura 18) que o a^* eleva-se entre os tratamentos 2 e 3, seguido de posterior redução até os tratamentos mais drásticos. Acredita-se que esta elevação esteja relacionada a migração dos extrativos para superfície da madeira, visto que ocorreu em tratamentos mais brandos. Já a posterior redução pode estar relacionada a volatilização dos polifenóis devido a ação de tratamentos com temperaturas mais drásticas.

Segundo Chen et al. (2012), a elevação da coordenada cromática a^* está relacionada a condensação, degradação e oxidação de elementos presentes na madeira. Para os autores, substâncias como a lignina, proantocianidinas e outros extrativos podem condensar-se, formando subprodutos e, conseqüentemente, contribuindo para o aumento da intensidade de coloração vermelha da madeira.

A madeira de *Eucalyptus cloeziana* apresentou os valores mais baixos para o parâmetro a^* , visto que é característico da espécie apresentar uma menor intensidade natural de coloração vermelha em relação ao *Eucalyptus grandis* e ao *Eucalyptus saligna*. No entanto, a maior porcentagem de redução de a^* em relação a referência (tratamento 1) foi verificada na madeira de *Eucalyptus saligna*, aproximadamente 29,26% no plano radial e 32,41% no plano tangencial.

Em estudo com a madeira de *Fraxinus excelsior* e *Fagus sylvatica*, Schnabel, Zimmer e Petutschnigg (2009) observaram o mesmo comportamento em relação a coordenada cromática a^* , em que a mesma apresentou elevação (tratamento de baixa intensidade), seguida de posterior redução (tratamento de média e alta intensidade).

Já Bekhta e Niemz (2003), observaram uma elevação de 4,4 vezes da coordenada cromática a^* após o tratamento a 200°C em relação ao valor encontrado para o tratamento a 150°C na madeira de *Picea abies* submetida a diferentes teores de umidade de equilíbrio higroscópico.

Na Fig. 19, visualiza-se os valores médios e nos Apêndices 14 e 15 constam as análises de variância fatorial e os testes de médios do parâmetro b^* em ambos os planos ao longo dos tratamentos de termorreificação para a madeira das três espécies de *Eucalyptus*.

Figura 19 – Índices da coordenada cromática amarelo-azul (b^*) da madeira não tratada e termorretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Barras de erros correspondem ao desvio padrão.

O parâmetro b^* manteve o mesmo comportamento de variação significativa do L^* e do a^* em função da espécie, isto é, a madeira de *Eucalyptus grandis* apresentou os maiores valores médios nos planos radial e tangencial, respectivamente 16,30 e 16,21. Já o fator tratamento mostra que a termorretificação reduziu significativamente os tons de amarelo das peças de madeira em ambos os planos.

Na interação entre os fatores, é possível observar que o tratamento 2 (180°C) foi suficiente para reduzir significativamente a tonalidade amarela das peças de madeira em ambos os planos e para as três espécies. No entanto, verifica-se que as modificações em b^* foram mais discretas quando comparadas a perda de claridade (L^*).

A madeira de *Eucalyptus cloeziana* apresentou a maior suscetibilidade a perda da tonalidade amarela, em que os planos radial e tangencial apresentaram valores

médios após os tratamentos 8 e 9 de aproximadamente a metade do encontrado para a madeira de *Eucalyptus grandis*.

Tais observações mostram uma forte tendência da madeira de elevação do tom de azul em relação ao tom de amarelo, naturalmente presente nas amostras não termorretificadas. Segundo Mori et al. (2004), o parâmetro b^* na madeira de *Eucalyptus* é influenciado significativamente pelos níveis de lignina solúvel, polifenóis e comprimento de fibra.

Na Fig. 20 visualizam-se os valores médios e nos Apêndices 16 e 17 as análises de variância fatorial e os testes de médias para o parâmetro C^* em ambos os planos, destinado a mensurar o nível de pureza de um material. Consoante Autran e Gonzalez (2006), a saturação corresponde ao quanto a luz é diluída pela cor branca.

Figura 20 – Índices de saturação (C^*) da madeira não tratada e termorretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Barras de erros correspondem ao desvio padrão.

Por meio da análise de variância fatorial comprovou-se a influência da espécie e do tratamento, além da interação entre estes fatores na saturação C^* . Entre as espécies, ressalta-se que a madeira de *Eucalyptus grandis* apresentou o maior valor médio de C^* (18,57 no radial e 18,52 no tangencial), variando estatisticamente em relação as madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Ao analisar a variação em função do tratamento, observa-se que a redução significativa em ambos os planos, em que os tratamentos mais drásticos (8 e 9) apresentaram os menores valores médios, 10,00 e 9,41 para os planos radial e tangencial, respectivamente. Dessa maneira, é possível afirmar que o escurecimento das peças de madeira devido a termorreificação para as três espécies de *Eucalyptus* provocou a redução da saturação (C^*).

A interação entre os fatores permite observar que a madeira de cada uma das três espécies apresentou comportamento distinto quanto ao tratamento aplicado necessário para provocar reduções significativas no C^* . No plano radial, a madeira de *Eucalyptus grandis* apresentou redução significativa somente após o tratamento 5, enquanto que as madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* reduziram significativamente após o tratamento 4. Já no plano tangencial, as madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus cloeziana* mantiveram o mesmo comportamento observado no plano radial, enquanto que a madeira de *Eucalyptus saligna* apresentou reduziu significativa do C^* após o tratamento 2. Ao avaliar entre espécies dentro de um mesmo tratamento, observa-se que houveram modificações significativas com exceção do tratamento 1 (referência), o qual constatou-se valores estatisticamente iguais.

Na Fig. 21 visualizam-se os valores médios e nos Apêndices 18 e 19 verificam-se as análises de variância fatorial e os testes de médias para o ângulo de tinta (h) em ambos os planos da madeira de referência e termorreificada de três espécies de *Eucalyptus*.

Figura 21 – Índices do ângulo de tinta (h) da madeira não tratada e termorretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Barras de erros correspondem ao desvio padrão.

A análise de variância fatorial mostrou que o ângulo de tinta (h) obteve o mesmo comportamento dos outros parâmetros colorimétricos avaliados anteriormente, isto é, foi influenciado significativamente pela espécie, tratamento e pela interação entre estes fatores.

Entre espécies, novamente a madeira de *Eucalyptus grandis* apresentou o maior valor médio tanto no plano radial (61,24) como no plano tangencial (60,90). No entanto, a madeira de *Eucalyptus saligna* estatisticamente indicou a presença de um valor médio de h inferior a madeira de *Eucalyptus cloeziana* em ambos os planos anatômicos.

A análise do fator tratamento confirmou a influência da termorretificação na coloração avermelhada do material, fato já exposto quando analisado o parâmetro a^* . O h reduziu conforme o tratamento aplicado, em que o tratamento 2 foi suficiente para mostrar uma variação significativa do parâmetro colorimétrico.

A interação entre os fatores mostrou que a madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna* tiveram reduções similares, em torno de 14% e 18%, respectivamente. Já a madeira de *Eucalyptus cloeziana* mostrou-se mais suscetível às modificações no ângulo de tinta e apresentou reduções entre 39 e 42% nos planos radial e tangencial, respectivamente.

Os tons de amarelo, presentes nos corpos de prova sem termorretificação das três espécies, diminuíram significativamente devido a ação da termorretificação e os tons de vermelho mostraram maior predominância, principalmente na madeira de *Eucalyptus cloeziana*, visto que a mesma apresentou estatisticamente o menor índice médio de ângulo de tinta após o tratamento mais drástico. De acordo com Tolvaj e Németh (2008), o ângulo de tinta varia de 0 a 90°, em que 0° representa a coloração vermelha e 90° representa a coloração amarela.

Segundo Sandoval-Torres et al. (2012), um ângulo de tinta com valores representativos a cor vermelha, são comumente associados aos extrativos da madeira, os quais, junto com outras substâncias, tendem a depositar-se na camada superficial da madeira devido a termorretificação.

De acordo com Sundqvist (2004), a variação no parâmetro ângulo de tinta (h) está relacionada a modificação dos cromóforos presentes na estrutura da madeira. Para os autores, é possível que a quantidade de moléculas com funções cromóforas reduza-se com a termorretificação, elevando a quantidade de outros elementos, tais como a lignina.

Na Fig. 22 visualizam-se os índices de diferença de coloração (ΔE) para as madeiras das espécies *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* termorretificadas.

Figura 22 – Diferença de coloração (ΔE) entre madeira não tratada e termorretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Barras de erros correspondem ao desvio padrão.

Observa-se que o ΔE da madeira das três espécies mostrou-se diretamente proporcional a temperatura de tratamento, fato já identificado anteriormente com o escurecimento das peças analisadas. As maiores diferenças colorimétricas foram identificadas para os tratamentos 8 e 9.

Cui, Kamdem e Rypstra (2004) estabeleceram uma tabela para classificação do ΔE com cinco diferentes níveis quanto a percepção da cor da madeira. Ao relacionar com os resultados obtidos no presente estudo, observa-se que o ΔE de todos os tratamentos para as madeiras das três espécies não pode ser classificado, visto que apresentaram valores superiores à classificação máxima sugerida pelos autores, a qual indica uma variação de coloração entre 6 e 12 nomeada de “muito apreciável”.

A ocorrência de diferença de coloração na madeira termorretificada é comumente encontrada em outros estudos (BOURGOIS; GUYONNET; JANIN, 1991;

BEKHTA; NIEMZ, 2003; UNSAL; KORKUT; ATIK, 2003; TODOROVIC et al., 2012), confirmando o fato de que a exposição da madeira à altas temperaturas causa modificações colorimétricas significativas, sejam elas com efeito desejável ou não.

5.3 Molhabilidade

Na Fig. 23, 24 e 25 apresentam-se as cinéticas de comportamento do ângulo de contato ao longo do tempo para a madeira não tratada e termorretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Observa-se que as madeiras termorretificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* apresentaram um ângulo de contato superior em relação a madeira sem tratamento, tanto na seção longitudinal radial como na seção longitudinal tangencial. Dessa maneira, verifica-se que a madeira termorretificada mostrou-se mais hidrofóbica, ou seja, repeliu o contato da água. Além disso, a madeira não termorretificada mostrou um comportamento de redução constante ao longo tempo, diferentemente da madeira termorretificada que apresentou maior estabilidade em relação a absorção da gotícula de água depositada na superfície da peça de madeira. Segundo Wålinder e Gardnerb (1999), se o líquido entra em contato com um material poroso, tal qual a madeira, e apresenta um ângulo de contato inferior a 90°, há uma espontânea penetração do mesmo no material em estudo, fato observado para o tratamento 1 (referência).

Este comportamento já era esperado, visto que a termorretificação reduz a interação da madeira com líquidos, principalmente a água. Ou seja, os níveis de repelência à água são superiores em madeiras termorretificadas. Segundo Homan et al. (2000), a interação limitada da madeira termorretificada com a água em comparação a madeira não tratada está relacionada com a redução dos grupos OH disponíveis na estrutura das hemiceluloses.

Figura 23 – Cinética do comportamento do ângulo de contato da madeira não tratada e termoretificada de *Eucalyptus grandis*. (A) Plano longitudinal radial; (B) Plano longitudinal tangencial.

Figura 24 – Cinética do comportamento do ângulo de contato da madeira não tratada e termorretificada de *Eucalyptus saligna*. (A) Plano longitudinal radial; (B) Plano longitudinal tangencial.

Figura 25 – Cinética do comportamento do ângulo de contato da madeira não tratada e termorretrificada de *Eucalyptus cloeziana*. (A) Plano longitudinal radial; (B) Plano longitudinal tangencial.

Dessa maneira, os tratamentos de termorreificação resultaram em modificações na molhabilidade da madeira de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*, em que o ângulo de contato na seção longitudinal tangencial apresentou valores levemente superiores a seção longitudinal radial na maioria dos pontos de mensuração.

As termorreificações a 180 e 200°C, seja com o tratamento combinado ou não (tratamentos 2, 3, 4 e 5), apresentaram resultados mais satisfatórios quanto à redução da molhabilidade da madeira termorreificada nas três espécies de *Eucalyptus*, isto é, mostraram valores médios de ângulo de contato superiores e maior estabilidade em relação aos outros tratamentos ao longo do tempo. Em contrapartida, as termorreificações a 220 e 240°C (tratamentos 6, 7, 8 e 9), mesmo com valores superiores ao tratamento de referência, apresentaram redução do ângulo de contato quando comparados aos tratamentos a 2, 3, 4 e 5.

Tal comportamento distinguiu-se do observado em um estudo anterior (DÜNDAR et al., 2012). No entanto, Metsä-Kortelainen e Viitanen (2012), em estudo com as madeiras termorreificadas de *Pinus sylvestris* e *Picea abies*, observaram o mesmo comportamento do presente estudo. Os autores concluíram que a termorreificação a temperatura de 230°C reduziu a molhabilidade de ambas as madeiras, dando a entender a possível influência da degradação dos componentes da madeira, como a hemicelulose, bem como a migração dos extrativos para a superfície do material.

Da mesma maneira, Oliveira et al., (2010) observaram redução da molhabilidade da madeira de cerne de *Araucaria angustifolia* após termorreificação a 200°C. No entanto, os autores comprovaram a inexistência da possível influência da migração dos extrativos para a superfície da madeira, visto que o ângulo de contato das peças com e sem a presença de extrativos voláteis não apresentou diferenças significativas. Os autores, igualmente a outros estudos (ALÉN, KOTILAINEN; ZAMAN, 2002; WEILAND; GUYONNET, 2003; MBURU et al., 2008) inferiram esta variação no ângulo de contato a variações conformacionais das moléculas de celulose, bem como aos efeitos de plasticização da lignina a determinados conteúdos de água.

Pétrissans et al. (2005) sugeriram que a molhabilidade é reduzida devido à elevação da cristalinidade da celulose. Aliado ao fato de que a molhabilidade reduziu e de que na análise de espectroscopia no infravermelho (ver item 5.5) verificou-se qualitativamente o aumento do pico representativo à cristalinidade da celulose (1105 cm^{-1}), pode-se afirmar que esta influenciou significativamente no incremento do

ângulo de contato. Da mesma forma, Nussbaum (1999) afirmou que a inativação da superfície do material induz a uma redução na energia superficial e, conseqüentemente, uma molhabilidade mais pobre. Este fenômeno é influenciada por uma série de mecanismos de redução das forças de atração na superfície da madeira, tais como oxidação da superfície, migração dos extrativos para a superfície da madeira, reorientação da superfície molecular e fechamento dos microporos (CHRISTIANSEN, 1991)

Além disso, observou-se no presente estudo que as peças referentes aos tratamentos 8 e 9 apresentaram visualmente uma maior degradação da madeira, além do surgimento de pequenas fissuras. Possivelmente, tais fatores influenciaram na deposição da gotícula de água na superfície da peça e, conseqüentemente, na obtenção de ângulos de contato inferiores aos tratamentos 2, 3, 4 e 5. Segundo Poncsák et al. (2006), dependendo dos parâmetros de termorreificação empregados, rachaduras podem aparecer e a estrutura das células tende a degradar-se de maneira parcial.

Brisolari (2008) verificou redução do ângulo de contato para mensurações com água deionizada na madeira de *Pinus elliottii*, *Araucaria angustifolia* (cerne e alburno) e *Eucalyptus grandis* (cerne), em que se atribuiu tal fato a degradação da superfície da madeira. O autor ainda salientou que a redução do ângulo de contato do cerne de *Eucalyptus grandis* pode estar associada a significativa presença de polímeros menores, extrativos e água, as quais juntas desenvolvem tensões que acarretam em alterações na hidrofobicidade do material e surgimento de defeitos (rachaduras e empenamentos).

5.4 Ensaio mecânicos

5.4.1 Ensaio por ultrassom

Na Fig. 26 são visualizados os valores médios e nos Apêndices 20 e 21 as análises de variância fatorial e os testes de médias para a velocidade de propagação (V_{som}) da onda por meio de ultrassom e para a constante elástica dinâmica (E_d) das madeiras referência e termorreificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Figura 26 - Valores médios da velocidade de propagação da onda ultrassônica (V_{som}) e da constante elástica dinâmica (E_d) da madeira de referência e termoretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Barras de erros correspondem ao desvio padrão.

A análise de variância fatorial em função da V_{som} mostrou que os fatores tratamento e espécie foram significativos quando avaliados de maneira isolada, diferentemente do observado para a interação entre eles (Apêndice 20).

Para o fator espécie, verifica-se que as madeiras de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* diferiram significativamente, em que o maior valor médio (6143,28 m/s) foi encontrado para a madeira com menor massa específica (*E. grandis*) e o menor valor médio (5789,85 m/s) foi observado para a madeira com maior massa específica (*E. cloeziana*). Já para o fator tratamento, os valores médios permaneceram entre 5800 e 5900 m/s, exceto para os tratamentos 3 (127+180°C) e 5 (127+200°C) que apresentaram valores médios significativos de 6115,16 e 6231,13 m/s, respectivamente.

Os valores médios para cada um dos tratamentos da madeira das três espécies estudadas mantiveram-se, de maneira geral, dentro da faixa de velocidade de propagação, entre 4.000 e 6.000m.s⁻¹ encontrada em estudos anteriores (SIMPSON, 1998; GONÇALEZ; VALLE; COSTA, 2001; PUCCINI, 2002; CARRASCO; AZEVEDO JÚNIOR, 2003; BALLARIN; NOGUEIRA, 2005).

Em estudo com a madeira de *Eucalyptus grandis*, Calegari, Gatto e Stangerlin (2011) observaram que o teor de umidade foi a propriedade que mais influenciou a velocidade ultrassônica, em que apresentou comportamento inversamente proporcional. Além disso, os autores observaram que a massa específica também influenciou os resultados da velocidade ultrassônica. No entanto, afirmaram que é necessário levar em consideração as características anatômicas da madeira.

A partir da análise de variância fatorial para a constante elástica (E_d), verificou-se significância para os fatores espécie e tratamento apenas quando avaliados isoladamente (Apêndice 21). Entre as espécies, as madeiras das três espécies diferiram estatisticamente, em que *Eucalyptus grandis* apresentou o menor valor médio (17136,50 MPa) e *Eucalyptus cloeziana* o maior valor médio (24234,78 MPa). Em função dos tratamentos de termorretificação, verifica-se que a E_d reduziu significativamente a partir do incremento da temperatura de tratamento. A E_d mostrou-se estatisticamente distinta do tratamento 1 (referência) a partir do tratamento 6 (220°C).

A constante elástica dinâmica (E_d), que é dependente da massa específica do material, mostrou comportamento distinto para cada uma das três espécies (Fig. 26).

Para a madeira termorretificada de *Eucalyptus grandis*, observa-se que a E_d decresceu conforme o aumento da temperatura. Já a madeira termorretificada de *Eucalyptus saligna* apresentou uma maior estabilização em função dos tratamentos aplicados. A madeira termorretificada de *Eucalyptus cloeziana* mostrou comportamento similar a madeira de *Eucalyptus grandis*. De maneira geral, observou-se para a E_d um

comportamento linear de redução da propriedade conforme a elevação da temperatura de exposição.

A influência significativa da termorretificação na E_d encontrada no presente estudo corroboram aos resultados encontrados por Garcia et al. (2012). Os autores concluíram que apenas a termorretificação a uma temperatura de 230°C e durante 4h permitiu uma redução significativa da E_d para a madeira de *Eucalyptus grandis*.

No entanto, evidencia-se a necessidade de associar o comportamento da E_d a outras características inerentes a madeira, principalmente relacionadas às propriedades físicas e anatômicas. O processo de termorretificação, além de modificar física e quimicamente, altera a estrutura anatômica da madeira e, conseqüentemente, afeta a propagação da onda ultrassônica. Segundo Gonzalez, Valle e Costa (2001), a propagação da onda no sentido longitudinal ocorre por meio das células da madeira, principalmente as fibras e os vasos. Boonstra et al. (2006), ao analisarem as microestruturas da madeira termorretificada de seis espécies de folhosas concluíram que as mesmas são bastante sensíveis a ocorrência de colapso dos vasos e à deformações das fibras libriformes localizadas perto dos mesmos vasos.

5.4.2 Ensaio destrutivo por flexão estática

Para efeito de comparação entre as propriedades mecânicas dos corpos de prova não tratados e termorretificados, o teor de umidade das peças foi corrigido para 12% por meio da NBR 7190 (ABNT, 1997), a fim de evitar possíveis distorções nos resultados obtidos.

Na Fig. 27 verifica-se os valores médios e no Apêndice 22 a análise de variância fatorial e os testes de médias para o MOE das madeiras de referência e termorretificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Figura 27 - Valores médios do módulo de elasticidade (MOE) da madeira de referência e termorretrificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Barras de erros correspondem ao desvio padrão.

No Apêndice 22 verifica-se a análise de variância fatorial para o MOE, em que os fatores espécie e tratamento apresentaram significância de maneira isolada, não ocorrendo interação entre eles. Entre as espécies estudadas, o comportamento observado mostrou que as madeiras das três espécies diferiram significativamente e que a madeira de *Eucalyptus cloeziana* apresentou os maiores índices de rigidez, aproximadamente 15995 MPa. Quanto ao tratamento, constatou-se variações significativas do MOE, estas relacionadas aos tratamentos 3 e 5 em relação aos tratamentos 8 e 9, visto que em relação ao tratamento 1 (referência), não observou-se variação significativa da rigidez.

A madeira de cada uma das três espécies estudadas apresentou comportamento distinto em relação ao acréscimo ou redução da sua rigidez. De maneira geral, a madeira termorretrificada de *Eucalyptus grandis* apresentou ligeira

redução (máximo em torno de 13%) do MOE para todos os tratamentos, com exceção do tratamento 5 (127+200°C) que se verificou pequeno acréscimo de 1,73%.

Já para a madeira termorretificada de *Eucalyptus saligna*, observou-se incremento do MOE para todos os tratamentos, em que o maior acréscimo de rigidez da madeira foi encontrado no tratamento 3 (127+180°C), cerca de 20%. A madeira de *Eucalyptus cloeziana* mostrou comportamento similar ao verificado para a madeira de *Eucalyptus saligna*. O MOE elevou-se conforme o aumento da temperatura de tratamento, com exceção ao tratamento 9 (127+240°C) que apresentou redução de 4,16%.

Tanto o incremento como a redução do MOE já foram observados em outros estudos. Calonego, Severo e Ballarin (2012) obtiveram resultados semelhantes ao presente estudo ao não observarem modificações significativas no módulo de elasticidade em compressão paralela às fibras e em flexão estática para a madeira de *Eucalyptus grandis* termorretificada à 160-220°C durante 2,5h. Da mesma forma, Todorovic et al. (2012) também observaram comportamento semelhante ao presente estudo. Os autores identificaram pequeno efeito da termorretificação no MOE tanto no cerne como no alburno da madeira de *Fagus sylvatica*.

Já Ates, Akyildiz e Ozdemir (2009) observaram a redução do módulo de elasticidade em flexão estática para a madeira de *Pinus brutia* termorretificada à 130, 180 e 230°C durante 2 e 8h. Igualmente, Ghalehno e Nazerian (2011) encontraram redução do MOE de até 50% na madeira de *Carpinus betulus* tratada à 130-190°C durante 3-9h.

A confirmação de um comportamento aleatório na variação do módulo de elasticidade em flexão estática para a maioria dos tratamentos realizados apresentados no presente estudo pode estar associada a características desenvolvidas durante a termorretificação. Bhuiyan, Hirai e Sobue (2000) relacionaram a ausência de alteração da rigidez da madeira termorretificada ao aumento da cristalização da celulose e da espessura dos cristalitos do material.

Na Fig. 28 verifica-se os valores médios e no Apêndice 23 a análise de variância fatorial e os testes de médias para o MOR das madeiras de referência e termorretificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Figura 28 - Valores médios do módulo de ruptura (MOR) da madeira de referência e termorretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*. Barras de erros correspondem ao desvio padrão.

A análise de variância fatorial (Apêndice 23) para o módulo de ruptura (MOR) mostrou que os fatores espécie e tratamento, bem como a interação entre eles influenciou significativamente. Quanto a espécie, verificou-se que as três espécies estudadas apresentaram valores médios distintos e significativos, em que a madeira de *Eucalyptus grandis* (56,57 MPa) mostrou maior suscetibilidade a perda de resistência mecânica, seguida da madeira de *Eucalyptus saligna* (63,05 MPa) e da madeira de *Eucalyptus cloeziana* (98,85 MPa). Para o fator tratamento, observa-se que a termorretificação reduziu significativamente a resistência mecânica conforme a elevação da temperatura de exposição.

A interação entre os fatores espécie e tratamento mostra que estatisticamente a madeira termorretificada de *Eucalyptus grandis* apresentou redução significativa do MOR já com o tratamento 2 (180°C), fato não observado para as madeiras termorretificadas de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*, ambas com maior massa

específica do que a madeira de *Eucalyptus grandis*. Quando avaliados cada um dos tratamentos em função das espécies, verifica-se que o MOR da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna* diferiu da madeira de *Eucalyptus cloeziana*, exceto para o tratamento 7.

A madeira de *Eucalyptus grandis* mostrou maior fragilidade após a termorretificação, visto que apresentou perdas entre 21,26 e 50,05%, resultado semelhante ao observado por Calonego, Severo e Ballarin (2012). Em contrapartida, a madeira de *Eucalyptus cloeziana* apresentou o melhor comportamento. Reduções significativas do MOR foram observadas apenas a partir do tratamento 4 (220°C), diferentemente do ocorrido para as madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*. Tal comportamento apresenta forte relação com a pré-disposição natural da madeira desta espécie em apresentar uma alta resistência mecânica. Segundo Curling, Clausen e Winandy (2002), a variação do MOR da madeira termorretificada relaciona-se com a degradação das hemiceluloses presentes na estrutura do material.

Análises com bambu gigante (*Dendrocalamus giganteus*) retificado termicamente a 140-300°C mostraram redução do módulo de ruptura em função do aumento de temperatura (COLLA; BERALDO; BRITO, 2011). Jimenez Jr. et al. (2011), para retificações com a presença de vapor de água e pressão, observaram, de maneira geral, redução do módulo de ruptura da madeira de *Polyscias nodosa*, em que este apresentou significância a partir do tratamento a 200°C e 1h.

Segundo Vernois (2000), as propriedades mecânicas das madeiras termorretificadas são extremamente dependentes das condições de processo adotadas, tais como temperatura, tipo de tratamento, além de características do material, como a espécie. O autor ainda salientou que a madeira tende a tornar-se mais frágil após a termorretificação, sendo que um tratamento a 230°C pode determinar uma perda entre 30 e 40% na resistência do material.

Além disso, Mburu et al. (2008) concluíram que a perda de massa é um dos fatores que mais influencia na perda de resistência mecânica da madeira termorretificada. Os autores observaram comportamento diretamente proporcional entre estas duas propriedades.

Igualmente, a influência da perda de massa na resistência mecânica da madeira termorretificada também foi verificada no presente estudo. Como exposto anteriormente, as maiores perdas de massa foram observadas para os tratamentos a 240°C, temperatura que proporcionou as maiores porcentagens de perda de

resistência mecânica para a madeira das três espécies estudadas. Ainda assim, verificou-se que a perda de massa e o módulo de ruptura para as madeiras das três espécies apresentaram correlação linear. Levando em conta a madeira de cada espécie separada, obtiveram-se correlações significativas e negativas de -0,41, -0,31 e -0,48, respectivamente para *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

5.4.3 Estimativa do MOE em função da E_d

De maneira a comprovar a eficiência dos ensaios não destrutivos por ultrassom com relação à estimativa das propriedades mecânicas da madeira, correlacionaram-se os valores obtidos de E_d e MOE expostos anteriormente.

A Fig. 29, 30, 31 e 32 demonstra o comportamento da E_d e do MOE, bem como os modelos matemáticos que melhor ajustaram-se, em que se representou a determinação levando-se em conta as três espécies unidas e também separadamente.

Figura 29 – Estimativa do módulo de elasticidade (MOE) em função da constante elástica (E_d) da madeira não tratada e termorretrificada das três espécies de *Eucalyptus*.

Figura 30 – Estimativa do módulo de elasticidade (MOE) em função da constante elástica (E_d) da madeira não tratada e termorretificada de *Eucalyptus grandis*.

Figura 31 – Estimativa do módulo de elasticidade (MOE) em função da constante elástica (E_d) da madeira termorretificada de *Eucalyptus saligna*.

Figura 32 – Estimativa do módulo de elasticidade (MOE) em função da constante elástica (E_d) da madeira não tratada e termorretificada de *Eucalyptus cloeziana*.

Observa-se que todas as regressões entre E_d e MOE representadas mostraram-se diretamente proporcionais, significativas e obtiveram coeficientes de determinação entre 0,66 e 0,80 confirmando a capacidade de utilização da técnica de propagação de ondas na madeira como uma maneira de auxiliar na estimativa das propriedades mecânicas do material.

Os resultados obtidos estão de acordo com o encontrado em estudos com madeira de diferentes espécies e procedências (OLIVEIRA; CAMPOS; SALES, 2002; MINÁ et al., 2004; BALLARIN; NOGUEIRA, 2005; STANGERLIN et al., 2008; STANGERLIN et al., 2010; STANGERLIN et al., 2011).

No entanto, evidencia-se a necessidade de utilização de outros ensaios para a melhor caracterização do material e, conseqüentemente, a estimativa de suas propriedades mecânicas. Apesar da técnica de ultrassom ter apresentado coeficientes de determinação satisfatórios, a madeira é um material heterogêneo e que apresenta alta taxa de variabilidade em suas propriedades, sejam de cunho físico, químico ou mecânico.

5.5 Espectroscopia infravermelha (ATR-IR)

Os espectros resultantes da análise de espectroscopia no infravermelho para a madeira de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana* estão representados na Fig. 33.

Os espectros estão apresentados entre 1800 e 700cm^{-1} , visto que tal região abrange o intervalo considerado como a identidade da madeira ($1800\text{-}600\text{cm}^{-1}$, *fingerprint*) (OWEN e THOMAS, 1989; PANDEY, 1999; RANA, 2008) em que se concentram as principais modificações nos compostos presentes na estrutura do material.

A madeira das três espécies apresentou comportamento semelhante quanto à modificação dos picos referentes aos componentes químicos em função da termorretificação realizada. De maneira geral, as termorretificações empregadas nas peças de madeira das três espécies estudadas modificaram a estrutura química quando comparadas aos corpos de prova sem tratamento. Além disso, verifica-se que em alguns casos a ação da alta temperatura na madeira provocou ligeiros deslocamentos dos picos característicos, porém insignificantes. Em contrapartida, observa-se que a conformação dos espectros manteve-se igual mesmo com a aplicação da termorretificação.

Observa-se que o pico 1731cm^{-1} reduz-se conforme o aumento da temperatura de termorretificação. O pico 1731cm^{-1} apresenta uma forte redução de sua intensidade relativa após o tratamento à temperatura de 200°C .

Entre 1700 e 1750cm^{-1} , é comum a ligação $\text{C}=\text{O}$, característica de cetonas não conjugadas e ácidos carboxílicos conjugados que se fazem presentes na lignina, fato corroborado por Colom et al. (2003), que também incluíram a presença da hemicelulose. Pandey (1999) afirmou que entre um grupo seletivo de picos puros, apresenta-se o pico em torno de 1740cm^{-1} . Assim, confirma-se que a forte redução do pico 1731cm^{-1} está intensamente relacionado a degradação das hemiceluloses da madeira das três espécies estudadas.

Tjeerdsma e Militz (2005) observaram comportamento semelhante ao presente estudo no pico 1740cm^{-1} , em que a sua intensidade apresentou forte redução na madeira termorretificada de *Pinus sylvestris* e *Fagus sylvatica*. Da mesma maneira, Dubey (2010) constatou maior significância na redução do pico a 1738cm^{-1} para a madeira termorretificada a 210°C de *Pinus radiata*.

Figura 33 – Espectros ATR-IR da madeira não tratada e termorretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

A 1592cm^{-1} , 1504cm^{-1} e 1460cm^{-1} identificam-se picos relacionados a grupos funcionais presentes na lignina. De maneira geral, ambos os picos apresentaram estabilização ou elevação da intensidade em função da temperatura de tratamento, igualmente ao estudo de Dubey (2010). Tal fato decorre possivelmente devido a degradação das hemiceluloses e aumento da proporção de lignina na estrutura da madeira termorretificada. Pandey e Pitman (2003) afirmaram que as elevações das intensidades dos picos da lignina estão relacionadas à degradação dos carboidratos, fato confirmado no presente estudo.

O pico 1367cm^{-1} , relacionado a ligações O-H e C-O, ambas presentes na hemicelulose, também apresentou comportamento de redução conforme a elevação da temperatura de termorretificação, porém de maneira menos intensa.

Vibrações de deformação CH_2 , presentes na estrutura da celulose, foram identificadas por meio do pico a 1321cm^{-1} . Observa-se que tal pico não apresentou modificações significativas em relação a picos referentes a outros compostos da estrutura da madeira que se caracterizam por apresentar maior suscetibilidade a degradação térmica, tais como a hemicelulose.

A 1230cm^{-1} verifica-se um pico representativo das xilanas. Observa-se redução progressiva deste pico, conforme a elevação da temperatura de termorretificação. Esta banda serve como representação da afirmação exposta anteriormente a respeito de ligeiros deslocamentos dos picos analisados.

Já o pico 1157cm^{-1} , própria de ligações C-O não simétricas da celulose, apresenta comportamento diretamente proporcional a elevação da temperatura. Tal pico potencializa-se conforme a degradação da hemicelulose devido a ação da termorretificação.

O pico a 1105cm^{-1} apresentou incremento conforme o aumento da temperatura de tratamento para a madeira das três espécies de *Eucalyptus*. De acordo com Ding, Gu e Liu (2011) e Bhuiyan, Hirai e Sobue (2000), o pico 1110cm^{-1} , análogo ao pico 1105cm^{-1} encontrado no presente estudo, refere-se ao alongamento dos anéis de glucose, presentes nas hemiceluloses. Da mesma forma que o presente estudo, os autores encontraram incremento deste pico e citaram dois fatores para tal situação: elevação da cristalinidade da celulose devido a clivagem e desidratação dos carboidratos amorfos e cristalização da região quasicristalina da celulose.

Conforme a elevação da temperatura de termorretificação, o pico a 896cm^{-1} apresentou redução devido ao domínio das ligações β -glicosídeos entre açúcares.

6 CONCLUSÕES

De maneira geral, os tratamentos de termorretificação empregados na madeira das três espécies de *Eucalyptus* apresentaram potencial significativo quanto o incremento das propriedades relacionadas a estabilidade dimensional, porém foram responsáveis pela redução da resistência mecânica do material, esta representada pelo MOR.

A perda de massa foi altamente significativa e diretamente proporcional a temperatura de tratamento, em que a madeira de *Eucalyptus grandis* apresentou tanto a menor como a maior variação.

A termorretificação reduziu o teor de umidade de equilíbrio higroscópico, o qual foi significativo logo após o tratamento 2 (180°C).

A massa específica básica e a massa específica aparente a 0% não apresentaram um comportamento capaz de explicar a ação da termorretificação na madeira, em que diferentes comportamentos foram observados para a madeira de cada uma das três espécies.

As modificações na estabilidade dimensional comprovaram a diminuição da higroscopicidade da madeira termorretificada de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*, visto que os níveis de absorção de água, inchamento volumétrico, inchamento linear (radial e tangencial) foram reduzidos.

A molhabilidade da madeira reduziu significativamente conforme o emprego dos tratamentos de termorretificação, em que a madeira das três espécies apresentou comportamento similar.

Os tratamentos 2, 3, 4 e 5 demonstraram os melhores resultados quanto ao incremento do ângulo de contato. Já o ângulo de contato da madeira dos tratamentos 6, 7, 8 e 9 apresentou valores inferiores aos tratamentos supracitados, porém ainda sim superiores ao tratamento 1 (referência).

A termorretificação foi responsável pelo escurecimento gradual das peças de madeira das três espécies, em que os tratamentos 8 e 9 (240 e 127+240°C) apresentaram as maiores modificações colorimétricas.

Em geral, a madeira das três espécies apresentou comportamento similar para todos os parâmetros colorimétricos analisados, seja no plano radial ou no plano tangencial, confirmando a eficiência da metodologia CIEL*a*b*.

A técnica não destrutiva de ultrassom mostrou-se eficiente quanto a predição do módulo de elasticidade (MOE) obtido por meio de ensaios destrutivos.

Sem considerar a influência de outras propriedades, concluiu-se que a constante elástica (E_d) somente foi afetada significativamente após o tratamento 7 (127+220°C).

A resistência mecânica foi significativamente reduzida, em que a madeira de *Eucalyptus grandis* foi a mais afetada e a madeira de *Eucalyptus cloeziana* apresentou as menores perdas, fatos que se creditam as propriedades originais da madeira de cada espécie. Por outro lado, a rigidez da madeira não foi afetada de maneira significativa.

A espectroscopia no infravermelho (ATR-IR) mostrou-se como uma excelente ferramenta de análise qualitativa das modificações químicas ocorridas durante os tratamentos de termorretificação.

As principais modificações na estrutura química da madeira das três espécies foram visualizadas por meio da redução das bandas a 1230cm^{-1} e a 1731cm^{-1} , referentes às hemiceluloses, as quais foram afetadas significativamente pela termorretificação. Da mesma maneira, as bandas referentes a celulose e a lignina apresentaram comportamento similar a literatura, ou seja, de inalteração significativa devido aos tratamentos de termorretificação.

7 REFERÊNCIAS

AKGÜL, M.; KORKUT, S. The effect of heat treatment on some chemical properties and colour in Scots pine and Uludağ fir wood. **International Journal of Physical Sciences**, v. 7, n. 21, p. 2854-2859, 2012.

AKGÜL, M.; GÜMÜŞKAYA, E.; KORKUT, S. Crystalline structure of heat-treated Scots pine [*Pinus sylvestris* L.] and Uludağ fir [*Abies nordmanniana* (Stev.) subsp. *bornmuelleriana* (Mattf.)] wood. **Wood Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 281-289, 2007.

AKGÜL, M.; KORKUT, S.; ÇAMILBEL, O.; CANDAN, Z.; AKBULUT, T. Wettability and surface roughness characteristics of medium density fiberboard panels from rhododendron ponticum biomass. **Maderas.Ciencia y tecnología**, v. 14, n. 2, p. 185-193, 2012.

AKYILDIZ, M. H.; ATES, S. Effect of heat treatment on equilibrium moisture content (EMC) of some wood species in Turkey. **Research Journal of Agriculture and Biological Sciences**, v. 4, n. 6, p. 660-665, 2008.

ALÉN, R.; KOTILAINEN, R.; ZAMAN, A. Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180–225°C. **Wood Science and Technology**, v. 36, n. 2, p. 163-171, 2002.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 7.ed. São Paulo: Guanabara, 2008. 594p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). Projeto de estruturas de madeira: NBR 7190. Rio de Janeiro, 1997. 107p.

AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standards methods of testing small clear specimens of timber: D143-94. **Annual Book of ASTM Standard**. Philadelphia, 2000. p.23-53.

ATES, S.; AKYILDIZ, M. H.; OZDEMIR, H. Effects of heat treatment on calabrian pine (*Pinus brutia* Ten.) wood. **BioResources**, v. 4, n. 3, p. 1032-1043, 2009.

AUTRAN, C. 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**, v. 16, n. 4, p. 445-451, 2006.

AYADI, N.; LEJEUNE, F.; CHARRIER, F.; CHARRIER, B.; MERLIN, A. Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 61, n. 3, p. 221-226, 2003.

AYDEMIR, D. **The effect of heat treatment on some physical, mechanic and technological properties of Uludag Fir (*Abies bornmülleriana* Mattf.) and Hornbeam (*Carpinus betulus* L.) wood.** 2007. (Mestrado). Universidade de Zonguldak Karaelmas, Zonguldak.

BAK, M.; NÉMETH, R. Changes in swelling properties and moisture uptake rate of oil-heat-treated poplar (*Populus x euramericana* CV. *Pannónia*) wood. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 5128-5137, 2012.

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

BALLARIN, A. W.; NOGUEIRA, M. Determinação do módulo de elasticidade da madeira juvenil e adulta de *Pinus taeda* por ultra-som. **Engenharia Agrícola**, v. 25, n. 1, p. 19-28, 2005.

BAZYAR, B. Decay resistance and physical properties of oil heat treated aspen wood. **Bioresources**, v. 7, n. 1, p. 696-705, 2012.

BEALL, F. C. Thermogravimetric analysis of wood lignin and hemicelluloses. **Wood and Fiber**, v. 1, n. 3, p. 215-226, 1969.

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

BHUIYAN, M. T. R.; HIRAI, N.; SOBUE, N. Changes of crystallinity in wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. **Journal of Wood Science**, v. 46, n. 6, p. 431-436, 2000.

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

BOONSTRA, M.; TJEERDSMA, B.; GROENEVELD, H. Thermal modification of non-durable wood species. 1. The Plato Technology: Thermal modification of wood. In: International Research Group Wood Pre - Section 4 - Processes 29 Annual Meeting, 29. 1998, Maastricht. **Anais do...** Maastricht: 1998.

BOONSTRA, M. J.; TJEERDSMA, B. Chemical analysis of heat treated softwoods. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 64, n. 3, p. 204-211, 2006.

BOONSTRA, M. J.; RIJSDIJK, J. F.; SANDER, C.; KEGEL, E.; TJEERDSMA, B.; H. MILITZ, J. V. A.; STEVENS, M. Microstructural and physical aspects of heat treated wood. Part 2. Hardwoods. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 8, n. 3, p. 209-217, 2006.

BORREGA, M.; KÄRENLAMPI, P. Mechanical behavior of heat-treated spruce (*Picea abies*) wood at constant moisture content and ambient humidity. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 66, n. 1, p. 63-69, 2008.

BORREGA, M.; KÄRENLAMPI, P. Hygroscopicity of heat-treated Norway spruce (*Picea abies*) wood. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 68, n. 2, p. 233-235, 2010.

BOURGOIS, J.; GUYONNET, R.; JANIN, G. La mesure de couleur: Une méthode d'étude et d'optimisation des transformations chimiques du bois thermolysé. **Holzforschung**, v. 45, n. 5, p. 377-382, 1991.

BRISOLARI, A. **Estudo da molhabilidade em madeiras tropicais ou de reflorestamento por medidas de ângulo de contato e de permeabilidade**. 2008. 98f. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos.

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

CALEGARI, L.; GATTO, D. A.; STANGERLIN, D. M. Influence of moisture content, specific gravity and specimen geometry on the ultrasonic pulse velocity in *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden wood. **Ciência da Madeira**, v. 2, n. 2, p. 64-74, 2011.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

CALONEGO, F. W.; SEVERO, E. T. D.; BALLARIN, A. W. Physical and mechanical properties of thermally modified wood from *E. grandis*. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 4, p. 453-460, 2012.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros - Um texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CARRASCO, E. V. M.; AZEVEDO JÚNIOR, A. P. Avaliação não destrutiva de propriedades mecânicas de madeiras através de ultra-som – fundamentos físicos e resultados experimentais. **Cerne**, v. 9, n. 2, p. 178-191, 2003.

CHEN, Y.; FAN, Y.; GAO, J.; STARK, N. M. The effect of heat treatment on the chemical and color change of black locust (*Robinia pseudocacia*) wood flour. **BioResources**, v. 7, n. 1, p. 1157-1170, 2012.

CHOW, S. Z. Infrared spectral characteristics and surface inactivation of wood at high temperatures. **Wood Science and Technology**, v. 5, n. 1, p. 27-39, 1971.

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

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

COLLA, W. A.; BERALDO, A. L.; BRITO, J. O. Effects of thermal treatment on the physicochemical characteristics of giant bamboo. **Cerne**, v. 17, n. 3, p. 361-367, 2001.

COLOM, X.; CARRILLO, F.; NOGUÉS, F.; GARRIGA, P. Structural analysis of photodegraded wood by means of FTIR spectroscopy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, n. 3, p. 543-549, 2003.

CUI, W.; KAMDEM, D.; RYPSTRA, T. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (Drift) and Color Changes of Artificial Weathered Wood. **Wood and Fiber Science**, v. 36, n. 3, p. 291-301, 2004.i

CURLING, S. F.; CLAUSEN, C. A.; WINANDY, J. E. Experimental method to quantify progressive stages of decay of wood by basidiomycete fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 49, n. 1, p. 13-19, 2002.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2008. 286p.

DING, T.; GU, L.; LIU, X. Influence of steam pressure on chemical changes of heat-treated mongolian pine wood. **BioResources**, v. 6, n. 2, p. 1880-1889, 2011.

DOAK, K. W. Ethylene Polymers. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: John-Wiley & Sons, 1986.

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

DÜNDAR, T.; BÜYÜKSARI, Ü.; AVCI, E.; AKKILIÇ, H. Effect of heat treatment on the physical and mechanical properties of compression and opposite wood of black pine. **BioResources**, v. 7, n. 4, p. 5009-5018, 2012.

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

ESTEVEZ, B.; VELEZ MARQUES, A.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Heat-induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. **Wood Science and Technology**, v. 42, n. 5, p. 369-384, 2008.

- ESTEVEVES, B.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. **Holzforschung**, v. 62, n. 3, p. 344–351, 2008.
- ESTEVEVES, B. M.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: A Review. **Bioresources**, v. 4, n. 1, p. 370-404, 2009.
- ESTEVEVES, B.; VIDEIRA, R.; PEREIRA, H. Chemistry and ecotoxicity of heat-treated pine wood extractives. **Wood Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 661-676, 2011.
- FACKLER, K.; STEVANIC, J. S.; TERS, T.; HINTERSTOISSER, B.; SCHWANNINGER, M.; SALMÉN, L. Localisation and characterisation of incipient brown-rot decay within spruce wood cell walls using FT-IR imaging microscopy. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 47, n. 6, p. 257-267, 2010.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin/New York: Walter de Gruyter, 2003.
- FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION. **ThermoWood Handbook**. Helsinki: Finnish ThermoWood Association, 2003. 66p.
- GARCIA, R.; CARVALHO, A.; LATORRACA, J. F.; MATOS, J.; SANTOS, W.; SILVA, R. M. Nondestructive evaluation of heat-treated *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden wood using stress wave method. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 41-52, 2012.
- GHALEHNO, M. D.; NAZERIAN, M. Changes in the Physical and Mechanical Properties of Iranian Hornbeam Wood (*Carpinus betulus*) with Heat Treatment **European Journal of Scientific Research** v. 51, n. 4, p. 490-498, 2011.
- GONÇALEZ, J. C.; VALLE, A. T. D.; COSTA, A. F. D. Estimativas das constantes elásticas da madeira por meio de ondas ultra-sonoras (ultra-som). **Cerne**, v. 7, n. 2, p. 81-92, 2001.
- GRØNLI, M. G.; VÁRHEGYI, G.; DI BLASI, C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 17, p. 4201-4208, 2002.
- GÜNDÜZ, G.; KORKUT, S.; KORKUT, D. S. The effects of heat treatment on physical and technological properties and surface roughness of Camiyanı Black Pine (*Pinus nigra* Arn. subsp. *pallasiana* var. *pallasiana*) wood. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 7, p. 2275-2280, 2008.
- HAKKOU, M.; PÉTRISSANS, M.; EL BAKALI, I.; GÉRARDIN, P.; ZOULALIAN, A. Wettability changes and mass loss during heat treatment of wood. **Holzforschung**, v. 59, n. 1, p. 35-37, 2005.
- HESSE, M.; MEIER, H. **Metodos Espectroscopicos En Quimica Organica**. Madrid: Sintesis Editorial, 2000. 370p.

HILL, C. A. S. **Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes**. 1st. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 260p.

HIRAI, N.; SOBUE, N.; ASANO, I. Studies on piezoelectric effect of wood. IV. Effects of heat treatment on cellulose crystallites and piezoelectric effect of wood. **Mokuzai Gakkaishi**, v. 18, n. 11, p. 535-542, 1972.

HOMAN, W.; TJEERDSMA, B.; BECKERS, E.; JORISSEN, A. Structural and other properties of modified wood. In: World Conference on Timber Engineering, 2000, Canada. **Anais do...** Canadá: British Columbia, 2000. 8p.

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

INOUE, M.; NORIMOTO, M.; TANAHASHI, M.; R.M., R. Steam or heat fixation of compressed wood. **Wood & Fiber Science**, v. 25, n. 3, p. 224-235, 1993.

JERMANNAUD, A.; DUCHEZ, L.; GUYONNET, R. Wood retification in France: An industrial process of heat treatment producing lumber with improved resistance to decay. In: Enhancing the Durability of Lumber and Engineered Wood Products, 2002, **Anais do...** Forest Products Society, 2002.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 71, n. 3, p. 343-364, 2008.

JIMENEZ JR, J. P.; ACDA, M. N.; RAZAL, R. A.; MADAMBA, P. S. Physico-Mechanical properties and durability of thermally modified Malapapaya [*Polyscias nodosa* (Blume) Seem.] Wood. **Philippine Journal of Science**, v. 140, n. 1, p. 13-23, 2011.

KÄLLANDER, B.; LANDEL, P. Effects of heat treatment of small clearwood samples on equilibrium moisture content and deformation. In: COST E 53 Conference - Quality Control for Wood and Wood Products, 2007, Varsóvia. **Anais do...** Varsóvia: 2007.

KARTAL, S. N.; HWANG, W.-J.; IMAMURA, Y. Combined effect of boron compounds and heat treatments on wood properties: Chemical and strength properties of wood. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 198, n. 1-3, p. 234-240, 2008.

KIM, D.-Y.; NISHIYAMA, Y.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. Thermal Decomposition of Cellulose Crystallites in Wood. **Holzforschung**, v. 55, n. 5, p. 521-524, 2001.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. UFPR, 2005.

KOCAEFE, D.; PONCSAK, S.; DORÉ, G.; YOUNSI, R. Effect of heat treatment on the wettability of white ash and soft maple by water. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 66, n. 5, p. 355-361, 2008.

KOLMANN, F. R.; COTÉ, W. A. **Principles of wood science and technology**. Berlin: Springer-Verlag, 1968. 592p.

KORKUT, D. S.; GULLER, B. The effects of heat treatment on physical properties and surface roughness of red-bud maple (*Acer trautvetteri* Medw.) wood. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 2846-2851, 2008.

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

KUBOJIMA, Y.; OKANO, T.; OHTA, M. Vibrational properties of heat-treated green wood. **Journal of Wood Science**, v. 46, n. 1, p. 63-67, 2000.

KUO, M.-L.; MCCLELLAND, J. F.; LUO, S.; CHIEN, P.-L.; WALKER, R. D.; HSE, C.-Y. Applications of infrared photo-acoustic spectroscopy for wood samples. **Wood & Fiber Science**, v. 20, n. 1, p. 132-145, 1988.

LIPTÁKOVA, E.; KÚDELA, J. Analysis of the wood wetting process. **Holzforschung**, v. 48, p. 139-144, 1994.

MACLEAN, J. D. Rate of disintegration of wood under different heating conditions. In: Am.Wood Preserves Assoc, 1951, **Anais do...** 1951. p.155-168.

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

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

METSÄ-KORTELAINEN, S.; ANTIKAINEN, T.; VIITANIEMI, P. The water absorption of sapwood and heartwood of Scots pine and Norway spruce heat-treated at 170°C, 190°C, 210°C and 230°C. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 64, n. 3, p. 192-197, 2006.

MILITZ, H. Heat treatment technologies in Europe: Scientific background and technological state-of-art. In: Enhancing the durability of lumber and engineered wood products, 2002, **Anais do...** Forest Products Society, 2002.

MILITZ, H.; TJEERDSMA, B. Heat treatment of wood by Plato-Process. In: PROCEEDINGS OF SPECIAL SEMINAR OF COST ACTION E22, 2001, Antibes. **Anais do...** Antibes: 2001.

MILLER, R. B. Structure of wood. In: Wood Handbook: Wood as an Engineering Material. Madison, WI: Forest Products Laboratory, 1999.

- MINÁ, A. J. S.; OLIVEIRA, F. G. R. D.; JR., C. C.; DIAS, A. A.; SALES, A. Nondestructive evaluation of logs using ultrasonic technique. **Scientia Forestalis**, v. 65, p. 188-196, 2004.
- MITCHELL, P. H. Irreversible property changes of small loblolly pine specimens heated in air, nitrogen, or oxygen. **Wood and Fiber Science**, v. 20, n. 3, p. 320-355, 1988.
- MITCHELL, R. L.; SEBORG, R. M.; MILLETT, M. A. Effect of heat on the properties and chemical composition of Douglas-fir wood and its major components. **Journal of the Forest Products Research Society**, v. 3, n. 4, p. 38-42, 1953.
- MITSUI, K.; TAKADA, H.; SUGIYAMA, M.; HASEGAWA, R. Changes in the Properties of Light-Irradiated Wood with Heat Treatment: Part 1. Effect of Treatment Conditions on the Change in Color. **Holzforschung**, v. 55, n. 6, p. 601-605, 2004.
- MODES, K. S.; VIVIAN, M. A.; SOUZA, J. T.; SANTINI, E. J. Efeito da retificação térmica na higroscopicidade da madeira de *Pinus taeda* L. In: SEMINÁRIO FRANCO-BRASILEIRO SOBRE TRATAMENTO TÉRMICO DE BIOMASSA, 2009, Piracicaba. **Anais do...** Piracicaba: 2009.
- MORI, C. L. S. D. O.; MORI, F. A.; LIMA, J. T.; TRUGILHO, P. F.; OLIVEIRA, A. C. Influência das características tecnológicas na cor da madeira de eucaliptos. **Ciência Florestal**, v. 14, n. 2, p. 123-132, 2004.
- MOURA, L. F. D.; BRITO, J. O. Effect of thermal rectification on colorimetric properties of *Eucalyptus grandis* and *Pinus caribaea* var. *hondurensis* woods. **Scientia Forestalis**, v. 39, n. 89, p. 69-76, 2011.
- MYERS, D. **Surface Interface and Colloids: Principles and Applications**. 2. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- NADA, A.-A. M. A.; KAMEL, S.; EL-SAKHAWY, M. Thermal behaviour and infrared spectroscopy of cellulose carbamates. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, n. 3, p. 347-355, 2000.
- NUSSBAUM, R. M. Natural surface inactivation of Scots pine and Norway spruce evaluated by contact angle measurements. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 57, n. 6, p. 419-424, 1999.
- OLIVEIRA, F. G. R. D.; CAMPOS, J. A. O. D.; SALES, A. Ultrasonic measurements in Brazilian hardwood. **Materials Research**, v. 5, n. 1, p. 51-55, 2002.
- OLIVEIRA, J. T. S.; SILVA, J. C. Variação radial da retratibilidade e densidade básica da madeira de *Eucalyptus saligna* Sm. **Revista Árvore**, v. 27, n. 3, p. 381-385, 2003.
- OLIVEIRA, R. M. D.; BRISOLARI, A.; SALES, A.; GONÇALVES, D. Wettability, shrinkage and color changes of *Araucaria angustifolia* after heating treatment. **Materials Research**, v. 13, n. 3, p. 351-354, 2010.

OWEN, N. L.; THOMAS, D. W. Infrared studies of "hard" and "soft" woods. **Applied Spectroscopy**, v. 43, n. 3, p. 451-455, 1989.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades**. Curitiba: Hemus, 2000. 343p.

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

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

PEÑA, S. V.; PERIS, F. J. J. **Tecnología de la Madera**. Madrid: Mundi-Prensa, 2000.

PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P.; BAKALI, I. E.; SERRAJ, M. Wettability of heat-treated wood. **Holzforschung**, v. 57, n. 3, p. 301-307, 2005.

PHUONG, L.; SHIDA, S.; SAITO, Y. Effects of heat treatment on brittleness of *Styrax tonkinensis* wood. **Journal of Wood Science**, v. 53, n. 3, p. 181-186, 2007.

POLETTO, M.; ZATTERA, A. J.; FORTE, M. M. C.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, n. 0, p. 148-153, 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**, v. 40, n. 8, p. 647-663, 2006.

POPESCU, M.-C.; POPESCU, C.-M.; LISA, G.; SAKATA, Y. Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. **Journal of Molecular Structure**, v. 988, n. 1–3, p. 65-72, 2011.

PUCCINI, C. T. **Avaliação de aspectos de qualidade da madeira utilizando o ultra-som**. 2002. 139f. (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

RANA, R. **Correlation between anatomical/chemical wood properties and genetic markers as a means of wood certification**. 2008. 125f. (Doutorado). Faculdade de Ciências Florestais e Ecologia Florestal, Universidade de Goettingen, Goettingen.

RAPP, A. O.; SAILER, M. **Heat treatment of wood in Germany - state of the art**: Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, 2001.

RODRIGUES, T. O. **Efeitos da torrefação no condicionamento de biomassa para fins energéticos**. 2009. 71f. (Dissertação), Universidade de Brasília, Brasília.

ROUSSET, P.; PERRÉ, P.; GIRARD, P. Modification of mass transfer properties in poplar wood (*P. robusta*) by a thermal treatment at high temperature. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 62, n. 2, p. 113-119, 2004.

SALIM, R.; ASHAARI, Z.; SAMSI, H. W.; WAHAB, R.; ALAMJURI, R. H. Effect of Oil Heat Treatment on Physical properties of Semantan Bamboo (*Gigantochloa scortechinii* Gamble). **Modern Applied Science** v. 4, n. 2, p. 107-113, 2010.

SANDOVAL-TORRES, S.; JOMAA, W.; MARC, F.; PUIGGALI, J.-R. Colour alteration and chemistry changes in oak wood (*Quercus pedunculata* Ehrh) during plain vacuum drying. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 177-191, 2012.

SANTOS, J. A. Mechanical behaviour of *Eucalyptus* wood modified by heat. **Wood Science and Technology**, v. 34, n. 1, p. 39-43, 2000.

SCHNABEL, T.; ZIMMER, B.; PETUTSCHNIGG, A. On the modelling of colour changes of wood surfaces. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 67, n. 2, p. 141-149, 2009.

SHACKELFORD, J. F. **Introduction to Materials Science for Engineers**. 7.ed. Prentice Hall, 2008. 600p.

SHEBANI, A. N.; VAN REENEN, A. J.; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. **Thermochimica Acta**, v. 471, n. 1-2, p. 43-50, 2008.

SHI, J. L.; KOCAEFE, D.; AMBURGEY, T.; ZHANG, J. A comparative study on brown-rot fungus decay and subterranean termite resistance of thermally-modified and ACQ-C-treated wood. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 65, p. 353-358, 2007.

SIMPSON, W. T. Relationship between speed of sound and moisture content of red oak and hard maple during drying. **Wood and Fiber Science**, v. 30, n. 4, p. 405-413, 1998.

STANGERLIN, D. M.; SANTINI, E. J.; CALEGARI, L.; MELO, R. R. D.; GATTO, D. A.; HASELEIN, C. R. Obtenção do módulo de elasticidade em madeiras de *Patagonula americana* e *Araucaria angustifolia* por meio do método ultra-sonoro. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal**, v. 11, p. 1-15, 2008.

STANGERLIN, D. M.; GATTO, D. A.; MELO, R. R. D.; CALEGARI, L.; VIVIAN, M. A.; CASTELO, P. A. R.; BELTRAME, R. Uso do ultrassom para estimativa das propriedades mecânicas da madeira de *Peltophorum dubium*. **Ciência da Madeira**, v. 1, n. 2, p. 44-53, 2010.

STANGERLIN, D. M.; CADEMARTORI, P. H. G. D.; GATTO, D. A.; CALEGARI, L.; MELO, R. R. D.; VIVIAN, M. A.; MODES, K. S. Propagação indireta e semidireta de ondas ultrassônicas na estimativa de propriedades mecânicas da madeira. **Ciência da Madeira**, v. 2, n. 2, p. 85-95, 2011.

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

SURINI, T.; CHARRIER, F.; MALVESTIO, J.; CHARRIER, B.; MOUBARIK, A.; CASTÉRA, P.; GRELIER, S. Physical properties and termite durability of maritime pine (*Pinus pinaster* Ait.) heat-treated under vacuum pressure. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 487-501, 2012.

SYRJANEN, T. Production and classification of heat-treated wood in Finland, review of heat treatments of wood. In: PROCEEDINGS OF SPECIAL SEMINAR, 2001, Antibes. **Anais do...** Antibes, 2001.

TAGHIYARI, H. R.; TALAEI, A.; KARIMI, A. A correlation between the gas and liquid permeabilities of beech wood heat-treated in hot water and steam mediums. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 13, p. 329-336, 2011.

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

TODARO, L.; ZANUTTINI, R.; SCOPA, A.; MORETTI, N. Influence of combined hydro-thermal treatments on selected properties of Turkey oak (*Quercus cerris* L.) wood. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 1, p. 563-578, 2012.

TODOROVIC, N.; POPOVIC, Z.; MILIC, G.; POPADIC, R. Estimation of heat-treated beechwood properties by color change. **BioResources**, v. 7, n. 1, p. 799-815, 2012.

TOLVAJ, L.; NÉMETH, K. Correlation between hue-angle and colour lightness of steamed black locust wood. **Acta Silvatica & Lignaria Hungarica**, v. 4, p. 55-59, 2008.

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

UNSAL, O.; AYRILMIS, N. Variations in compression strength and surface roughness of heat-treated Turkish river red gum (*Eucalyptus camaldulensis*) wood. **Journal of Wood Science**, v. 51, n. 4, p. 405-409, 2005.

UNSAL, O.; KORKUT, S.; ATIK, C. The effect of heat treatment on some properties and colour in eucalyptus (*Eucalyptus camaldulensis* Dehn.). **Maderas: Ciencia y Tecnología**, v. 5, n. 2, p. 145-152, 2003.

VERNOIS, M. Heat treatment of wood in France –State of the art. In: PROCEEDINGS OF SPECIAL SEMINAR OF COST ACTION E22, 2000, Helsinque. **Anais do...** Helsinque: 2000. 6p.

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

WÅLINDER, M. E. P.; JOHANSSON, I. Measurement of wood wettability by the Wilhelmy method. Part 1. Contamination of probe liquids by extractives. **Holzforschung**, v. 55, n. 1, p. 21-32, 2001.

WEIGL, M.; MÜLLER, U.; WIMMER, R.; HANSMANN, C. Ammonia vs. thermally modified timber—comparison of physical and mechanical properties. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 1, p. 233-239, 2012.

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

WIEDENHOEFT, A. Structure and function of wood. In: Wood handbook: wood as an engineering material. Madison, WI: U.S. Dept. of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2010. p.62-79.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

YILDIZ, S. **Physical, mechanical, technological and chemical properties of beech and spruce wood treated by heating**. 2002. 200f. (Doutorado), Universidade Técnica Black Sea, Trabzon, Turkey.

YILDIZ, U.; YILDIZ, S.; GEZER, E. Mechanical and chemical behavior of beech wood modified by heat. **Wood and Fiber Science**, v. 37, n. 3, p. 456-461, 2005.

ZAMAN, A.; ÁLEN, R.; KOTILAINEN, R. Thermal behaviour of Scots pine (*Pinus sylvestris*) and silver birch (*Betula pubescens*) at 200–230°C. **Wood and Fiber Science**, v. 32, n. 2, p. 138-143, 2000.

APÊNDICES

Apêndice 1 – Análise de variância fatorial e testes de médias para a perda de massa (WL) das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	11,9787	2	5,98934	3,98	0,0196
B:Temperatura	4724,2	7	674,886	448,11	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	145,774	14	10,4125	6,91	0,0000
RESÍDUOS	498,515	331	1,50609		
TOTAL (CORRIGIDO)	5378,37	354			

Espécie	Perda de massa (%)	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	17,33 a	3,88
<i>Eucalyptus saligna</i>	17,64 b	4,08
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	17,67 b	3,75

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Perda de massa (%)	Desvio padrão
2	13,72 a	0,45
3	12,83 b	0,42
4	16,17 c	1,32
5	14,76 d	1,16
6	19,20 e	1,45
7	18,09 f	2,25
8	23,43 g	1,52
9	22,17 h	1,48

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
2	13,63 (0,25) ab A	13,50 (0,35) ab A	14,03 (0,53) ab B
3	12,63 (0,31) a A	12,76 (0,31) a A	13,09 (0,49) a B
4	14,90 (0,49) bc A	17,20 (1,38) c B	16,25 (0,66) c C
5	15,05 (1,51) c A	14,46 (1,27) b A	14,77 (0,50) b A
6	20,20 (1,23) d A	17,92 (1,07) cd B	19,45 (1,03) d A
7	16,90 (1,69) e A	19,12 (2,33) d B	18,26 (2,21) d AB
8	22,39 (1,20) f A	24,47 (1,57) e B	23,45 (1,02) e AB
9	22,53 (1,30) f A	21,93 (1,44) f A	22,04 (1,71) f A

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 2 – Análise de variância fatorial e testes de médias para o teor de umidade de equilíbrio (TU_{eq}) das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	21,8686	2	10,9343	8,86	0,0002
B:Tratamento	2542,6	8	317,825	257,55	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	94,0357	16	5,87723	4,76	0,0000
RESÍDUOS	460,286	373	1,23401		
TOTAL (CORRIGIDO)	3112,82	399			

Espécie	TU_{eq} (%)	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	6,28 a	3,12
<i>Eucalyptus saligna</i>	5,89 b	2,62
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	6,40 a	2,60

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	TU_{eq} (%)	Desvio padrão
1	12,98 a	1,46
2	6,58 b	1,37
3	6,29 bc	1,08
4	5,08 de	1,07
5	4,55 ef	0,92
6	5,71 cd	0,75
7	5,05 de	1,67
8	5,16 de	1,20
9	4,23 f	1,07

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	13,76 (1,56) a A	12,22 (1,12) a B	12,95 (1,32) a AB
2	6,19 (1,41) bc A	5,90 (1,32) bcd A	7,61 (0,71) b B
3	6,89 (1,30) b A	6,11 (0,87) bc AB	5,88 (0,81) c B
4	4,87 (0,88) cd A	4,64 (1,25) e A	5,74 (0,73) c B
5	4,41 (0,75) d A	4,23 (1,18) ef A	5,00 (0,59) cd A
6	5,64 (0,54) bcd A	6,37 (0,53) b B	5,09 (0,58) cd C
7	4,67 (2,46) cd A	4,76 (0,66) de A	5,70 (1,27) c A
8	5,67 (1,64) bcd A	5,14 (0,79) cde A	4,66 (0,83) d A
9	4,34 (1,06) d A	3,29 (0,77) f B	4,96 (0,65) cd A

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 3 – Análise de variância fatorial e testes de médias para a massa específica básica (ρ_b) das madeiras termoretificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	3,09428	2	1,54714	452,91	0,0000
B:Tratamento	0,0370494	8	0,00463118	1,36	0,2148
INTERAÇÕES					
AB	0,0527583	16	0,0032974	0,97	0,4946
RESÍDUOS	1,22635	359	0,00341602		
TOTAL (CORRIGIDO)	4,48938	385			

Espécie	ρ_b (g/cm ³)	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	0,40 a	0,04
<i>Eucalyptus saligna</i>	0,48 b	0,06
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	0,61 c	0,06

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 4 – Análise de variância fatorial e testes de médias para a massa específica aparente a 0% (ρ_{ap}) das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	3,91585	2	1,95793	382,25	0,0000
B:Tratamento	0,163846	8	0,0204808	4,00	0,0001
INTERAÇÕES					
AB	0,071244	16	0,00445275	0,87	0,6054
RESÍDUOS	1,85932	363	0,0051221		
TOTAL (CORRIGIDO)	6,06463	389			

Espécie	ρ_{ap} (g/cm ³)	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	0,44	0,05
<i>Eucalyptus saligna</i>	0,54	0,08
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	0,68	0,07

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	ρ_{ap} (g/cm ³)	Desvio padrão
1	0,58	0,11
2	0,57	0,12
3	0,58	0,13
4	0,56	0,13
5	0,57	0,13
6	0,54	0,12
7	0,54	0,12
8	0,52	0,11
9	0,53	0,12

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 5 – Análise de variância fatorial e testes de médias para o inchamento volumétrico 2h (ΔV_{2h}) das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	102,508	2	51,2539	33,25	0,0000
B:Tratamento	1115,58	8	139,448	90,46	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	124,047	16	7,75291	5,03	0,0000
RESÍDUOS	453,197	294	1,54149		
TOTAL (CORRIGIDO)	1849,4	320			

Espécie	ΔV_{2h} (%)	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	5,90 a	2,38
<i>Eucalyptus saligna</i>	5,43 b	2,25
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	4,38 c	2,33

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	ΔV_{2h} (%)	Desvio padrão
1	9,44 a	1,99
2	6,42 b	1,43
3	6,83 b	1,74
4	4,69 c	1,31
5	4,43 c	1,79
6	4,26 cd	1,45
7	4,37 cd	1,33
8	3,51 de	0,96
9	2,75 e	0,89

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	9,88 (1,74) a AB	8,08 (2,24) a A	10,14 (1,56) a B
2	6,46 (1,77) bc A	6,98 (1,17) ab A	5,84 (1,15) b A
3	7,85 (1,50) b A	7,73 (1,12) ab A	5,18 (0,95) bc B
4	6,03 (1,78) bcd A	4,73 (1,35) cd A	4,31 (1,01) cd A
5	4,71 (1,38) d A	6,03 (1,80) bc A	2,89 (0,70) e B
6	4,39 (1,02) d A	5,16 (1,70) c A	3,04 (0,58) e B
7	5,30 (1,25) cd A	4,34 (1,05) cde AB	3,31 (0,71) de B
8	4,33 (0,79) d A	3,13 (0,65) de B	2,94 (0,76) e B
9	3,56 (0,99) d A	2,59 (0,51) e B	2,23 (0,65) e B

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 6 – Análise de variância fatorial e testes de médias para o inchamento volumétrico máximo ($\Delta V_{\max}$) das madeiras termorretificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	87,1899	2	43,595	6,88	0,0012
B:Tratamento	5351,28	8	668,91	105,62	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	307,262	16	19,2039	3,03	0,0001
RESÍDUOS	2197,65	347	6,33327		
TOTAL (CORRIGIDO)	7989,01	373			

Espécie	$\Delta V_{\max}$ (%)	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	10,70 a	3,94
<i>Eucalyptus saligna</i>	11,83 b	5,23
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	11,24 a	4,57

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	$\Delta V_{\max}$ (%)	Desvio padrão
1	18,73 a	2,57
2	14,35 b	3,54
3	14,19 b	3,15
4	10,71 c	2,95
5	10,81 c	3,01
6	8,92 d	2,97
7	8,19 de	1,63
8	6,84 e	1,26
9	6,40 e	1,33

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	17,56 (2,62) a A	19,22 (2,69) a A	19,43 (2,09) a A
2	12,74 (2,93) b A	15,18 (4,85) b A	14,96 (2,04) b A
3	13,25 (2,42) b A	16,37 (3,78) ab B	13,01 (1,98) bc A
4	9,98 (2,62) c A	9,82 (2,76) cd A	12,30 (2,94) c A
5	9,80 (2,14) c A	12,90 (3,53) bc B	9,71 (2,07) d A
6	8,67 (2,29) cd A	10,37 (3,86) cd A	7,76 (2,04) de A
7	8,682 (1,76) cd A	7,68 (1,70) d A	8,22 (1,35) de A
8	7,39 (1,57) cd A	6,66 (1,14) d A	6,54 (0,97) e A
9	6,28 (1,16) d A	6,66 (1,11) d A	6,10 (1,92) e A

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 7 – Análise de variância fatorial e testes de médias para a taxa de absorção de água (T_{H_2O}) das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	245999,	2	122999,	450,54	0,0000
B:Tratamento	37805,9	8	4725,73	17,31	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	19093,9	16	1193,37	4,37	0,0000
RESÍDUOS					
TOTAL (CORRIGIDO)	402223,	364	273,004		

Espécie	T_{H_2O} (%)	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	134,57 a	16,96
<i>Eucalyptus saligna</i>	105,30 b	25,34
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	69,84 c	17,80

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	T_{H_2O} (%)	Desvio padrão
1	123,16 a	27,01
2	108,28 b	24,52
3	104,62 bc	28,84
4	104,60 bc	31,36
5	102,14 bc	32,16
6	100,18 bc	35,37
7	95,31cd	34,43
8	85,63 d	36,97
9	84,17 d	32,73

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	139,82 (15,04) a A	137,534 (18,09) a A	92,13 (13,73) a B
2	135,24 (11,57) a A	113,782 (17,73) b B	84,82 (11,55) ab C
3	133,28 (18,71) a A	110,112 (16,28) b B	74,31 (12,35) bc C
4	135,99 (19,04) a A	107,378 (22,85) b B	72,66 (10,84) bc C
5	134,58 (17,47) a A	107,406 (23,32) b B	69,46 (8,95) cd C
6	128,28 (20,71) a A	114,54 (20,92) b A	59,60 (15,25) cde B
7	137,39 (17,31) a A	93,5647 (18,07) bc B	63,41 (17,31) cde C
8	134,56 (17,07) a A	78,3729 (17,75) c B	53,27 (12,56) e C
9	130,67 (14,82) a A	78,2592 (11,21) c B	54,09 (12,39) de C

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 8 – Análise de variância fatorial e testes de médias para o inchamento linear (ϵ_i) no plano radial das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	13,3402	2	6,67011	6,18	0,0023
B:Tratamento	527,944	8	65,993	61,11	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	43,1143	16	2,69464	2,50	0,0013
RESÍDUOS	342,347	317	1,07996		
TOTAL (CORRIGIDO)	925,002	343			

Espécie	ϵ_i radial (%)	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	3,93 a	1,46
<i>Eucalyptus saligna</i>	4,34 b	1,87
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	4,26 b	1,55

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	ϵ_i radial (%)	Desvio padrão
1	6,77 a	1,47
2	4,53 bc	1,21
3	4,15 b	1,27
4	3,82 c	1,09
5	2,65 c	0,58
6	5,03 cd	1,12
7	4,20 de	1,06
8	3,29 e	0,91
9	2,70 e	0,70

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	6,17 (1,27) a A	7,45 (1,75) a B	6,71 (1,09) a AB
2	4,04 (1,15) bc A	4,30 (1,43) bcd AB	5,30 (0,60) b B
3	4,62 (1,02) b A	5,60 (1,22) b A	4,94 (1,02) bc A
4	3,73 (1,13) bcd A	3,73 (1,06) cde A	5,00 (1,24) bc B
5	3,68 (1,16) bcd A	4,85 (1,01) bc B	4,12 (0,66) cd AB
6	3,70 (1,04) bcd A	4,12 (1,44) bcde A	3,62 (0,55) de A
7	3,56 (0,97) bcd A	3,28 (0,93) de A	2,98 (0,75) e A
8	2,68 (0,66) cd A	2,69 (0,57) de A	2,57 (0,55) e A
9	2,53 (0,86) d A	2,77 (0,55) e A	2,81 (0,70) e A

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 9 – Análise de variância fatorial e testes de médias para o inchamento linear (ϵ_i) no plano tangencial das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	23,8771	2	11,9385	4,75	0,0094
B:Tratamento	1657,8	8	207,225	82,52	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	107,115	16	6,69466	2,67	0,0006
RESÍDUOS					
TOTAL (CORRIGIDO)	2381,91	288	2,51131		

Espécie	ϵ_i tangencial (%)	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	6,51 ab	2,73
<i>Eucalyptus saligna</i>	6,82 a	2,73
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	6,73 b	3,22

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	ϵ_i tangencial (%)	Desvio padrão
1	11,08 a	1,47
2	7,99 b	1,32
3	7,92 b	1,50
4	6,21 cd	2,16
5	6,62 c	1,73
6	5,41 d	1,94
7	4,07 e	1,64
8	3,66 e	1,48
9	4,02 e	1,57

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	10,64 (1,75) a A	10,82 (1,27) a A	11,79 (1,11) a A
2	7,13 (1,47) bc A	8,36 (1,30) b B	8,45 (0,67) b B
3	8,34 (1,65) b A	8,49 (1,29) b A	7,03 (1,21) bc A
4	6,72 (2,22) bcd A	5,51 (1,89) cde A	6,44 (2,36) cd A
5	6,26 (1,50) bcd A	7,37 (2,14) bc A	6,18 (1,20) cd A
6	5,34 (1,80) cde A	5,89 (2,19) cd A	4,71 (1,78) de A
7	4,58 (1,92) de A	3,48 (1,47) e A	3,83 (1,18) ef A
8	3,31 (1,25) e AB	4,55 (1,32) de A	2,30 (0,85) f B
9	4,39 (1,20) de A	4,93 (0,95) cde A	1,87 (0,81) f B

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 10 – Análise de variância fatorial e testes de médias para a claridade (L*) no plano radial das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	4705,09	2	2352,54	232,18	0,0000
B:Tratamento	222109,	8	27763,6	2740,13	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	3035,59	16	189,725	18,72	0,0000
RESÍDUOS	12006,7	1185	10,1322		
TOTAL (CORRIGIDO)	241827,	1211			

Espécie	L* radial	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	45,40 a	13,76
<i>Eucalyptus saligna</i>	42,50 b	14,32
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	40,63 c	13,93

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	L* radial	Desvio padrão
1	74,91 a	2,90
2	54,20 b	4,09
3	46,67 c	4,55
4	41,59 d	6,27
5	39,03 e	5,34
6	34,63 f	2,78
7	32,00 g	4,08
8	31,79 g	2,13
9	30,47 h	2,19

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	76,18 (1,37) a A	76,29 (1,89) a A	72,27 (3,08) a B
2	56,70 (4,16) b A	52,37 (3,15) b B	53,54 (3,67) b B
3	47,15 (3,49) c AB	47,70 (4,60) c A	45,19 (5,11) c B
4	48,69 (5,28) d A	38,18 (2,92) d B	37,91 (2,48) d B
5	42,52 (5,24) e A	38,64 (4,76) d B	35,94 (3,79) e C
6	35,25 (2,01) f A	36,52 (2,42) e B	32,13 (1,78) f C
7	36,37 (2,70) f A	30,77 (2,15) fg B	28,86 (2,74) g C
8	33,79 (1,45) g A	31,43 (1,20) f B	30,19 (1,86) h C
9	31,94 (1,95) h A	29,79 (2,35) g B	29,63 (1,35) gh B

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 11 – Análise de variância fatorial e testes de médias para a claridade (L*) no plano tangencial das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	5746,81	2	2873,41	229,10	0,0000
B:Tratamento	222797,	8	27849,6	2220,51	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	3369,68	16	210,605	16,79	0,0000
RESÍDUOS	14787,0	1179	12,542		
TOTAL (CORRIGIDO)	247092,	1205			

Espécie	L* tangencial	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	42,64 a	14,09
<i>Eucalyptus saligna</i>	39,54 b	14,56
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	37,28 c	13,81

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	L* tangencial	Desvio padrão
1	73,05 a	3,70
2	49,43 b	5,05
3	43,90 c	5,34
4	37,54 d	6,72
5	35,02 e	5,49
6	31,34 f	3,26
7	31,01 f	4,03
8	28,54 g	2,07
9	27,91 g	2,17

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	74,22 (2,82) a A	74,94 (2,39) a A	70,02 (3,70) a B
2	52,50 (4,68) b A	47,39 (4,74) b B	48,41 (4,29) b B
3	46,29 (5,78) c A	44,48 (4,19) c A	40,87 (4,51) c B
4	44,99 (5,30) c A	33,37 (3,46) d B	34,27 (3,38) d B
5	38,12 (5,66) d A	35,41 (5,26) d B	31,55 (3,09) e C
6	32,30 (2,75) e A	33,37 (2,92) d A	28,36 (1,46) fg B
7	35,51 (3,35) d A	29,03 (1,77) e B	28,78 (2,51) f B
8	30,66 (1,69) ef A	27,96 (1,44) e B	26,97 (0,87) fg C
9	28,75 (1,88) f A	28,73 (2,16) e A	26,35 (1,52) g B

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 12 – Análise de variância fatorial e testes de médias para a coordenada cromática a^* no plano radial das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	605,576	2	302,788	328,83	0,0000
B:Tratamento	4740,45	8	592,556	643,53	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	601,514	16	37,5946	40,83	0,0000
RESÍDUOS	1091,14	1185	0,920797		
TOTAL (CORRIGIDO)	7042,15	1211			

Espécie	a^* radial	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	8,75 a	2,02
<i>Eucalyptus saligna</i>	8,42 b	2,37
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	7,11 c	2,49

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	a^* radial	Desvio padrão
1	7,02 a	1,64
2	10,68 b	1,52
3	11,03 b	1,48
4	9,19 c	0,90
5	9,55 c	1,24
6	7,40 d	1,39
7	6,97 a	1,67
8	5,31 e	1,37
9	5,64 e	1,01

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	7,80 (0,98) a A	8,20 (0,95) a A	5,06 (0,57) a B
2	9,95 (1,50) b A	11,04 (1,41) b B	11,04 (1,41) b B
3	11,89 (1,01) c A	11,69 (1,35) b A	9,52 (0,58) c B
4	9,78 (0,89) b A	8,80 (0,87) ac B	8,99 (0,61) cd B
5	10,36 (0,94) b A	9,72 (1,01) d B	8,56 (1,01) d C
6	7,13 (0,58) e A	8,97 (0,83) c B	6,10 (0,76) e C
7	8,78 (1,07) d A	6,28 (0,84) e B	5,85 (1,20) e B
8	6,91 (0,65) e A	5,10 (0,58) f B	3,94 (0,63) f C
9	6,20 (0,91) f A	5,80 (0,73) e B	4,94 (0,93) a C

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 13 – Análise de variância fatorial e testes de médias para a coordenada cromática a* no plano tangencial das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	1201,04	2	600,521	480,30	0,0000
B:Tratamento	4783,17	8	597,896	478,20	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	360,857	16	22,5536	18,04	0,0000
RESÍDUOS	1474,12	1179	1,25031		
TOTAL (CORRIGIDO)	7844,87	1205			

Espécie	a* tangencial	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	8,80 a	2,19
<i>Eucalyptus saligna</i>	8,39 b	2,51
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	6,50 c	2,31

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança (p<0,05).

Tratamento	a* tangencial	Desvio padrão
1	7,37 a	1,88
2	10,14 b	1,82
3	11,51 c	1,66
4	8,53 d	1,30
5	9,00 e	1,53
6	6,90 f	1,61
7	7,03 af	1,74
8	4,96 g	1,46
9	5,52 h	1,16

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança (p<0,05).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	8,05 (1,19) a A	8,70 (1,45) ab B	5,34 (0,81) a C
2	10,47 (1,47) b A	11,27 (1,87) c B	8,69 (0,90) b C
3	12,42 (1,53) c A	11,98 (1,64) c A	10,10 (0,59) c B
4	9,51 (0,70) de A	8,05 (1,38) a B	8,04 (1,14) d B
5	9,77 (1,51) bd A	9,42 (1,04) b A	7,83 (1,27) d B
6	7,24 (0,74) f A	8,36 (0,92) a B	5,12 (0,98) ae C
7	9,02 (1,02) e A	6,67 (0,80) d B	5,54 (1,11) a C
8	6,59 (0,56) fg A	4,97 (0,61) e B	3,35 (0,67) f C
9	6,20 (0,86) g A	5,88 (0,80) d A	4,52 (1,03) e B

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança (p<0,05).

Apêndice 14 – Análise de variância fatorial e testes de médias para a coordenada cromática b^* no plano radial das madeiras termorretificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	1925,41	2	962,704	264,57	0,0000
B:Tratamento	23714,7	8	2964,33	814,66	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	1993,12	16	124,57	34,23	0,0000
RESÍDUOS	4311,91	1185	3,63875		
TOTAL (CORRIGIDO)	31958,9	1211			

Espécie	b^* radial	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	16,30 a	4,18
<i>Eucalyptus saligna</i>	14,22 b	4,62
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	13,30 c	5,98

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	b^* radial	Desvio padrão
1	21,10 a	1,42
2	18,48 b	1,03
3	18,82 b	1,98
4	16,80 c	3,14
5	16,16 c	3,12
6	11,92 d	2,70
7	10,96 e	3,60
8	8,84 f	3,05
9	8,23 f	2,30

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	20,96 (1,45) a A	20,59 (1,21) a A	21,74 (1,38) a B
2	19,07 (1,02) bc A	18,21 (0,89) b B	18,16 (0,90) b B
3	19,10 (1,67) bc A	17,92 (1,32) b B	19,46 (2,47) b A
4	19,66 (2,66) b A	14,89 (2,53) cd B	15,87 (1,89) c B
5	18,07 (2,49) c A	15,77 (2,73) c B	14,64 (3,09) c B
6	12,50 (1,81) d A	13,95 (2,03) d B	9,28 (1,77) d C
7	15,04 (2,15) e A	9,50 (1,77) e B	8,35 (2,35) d C
8	12,46 (1,27) d A	8,38 (1,35) e B	5,70 (1,14) e C
9	9,80 (2,05) f A	8,40 (1,54) e B	6,48 (1,91) e C

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 15 – Análise de variância fatorial e testes de médias para a coordenada cromática b* no plano tangencial das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	2823,45	2	1411,73	315,87	0,0000
B:Tratamento	25146,2	8	3143,28	703,29	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	2965,55	16	185,347	41,47	0,0000
RESÍDUOS	5269,41	1179	4,46939		
TOTAL (CORRIGIDO)	36308,6	1205			

Espécie	b* tangencial	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	16,22 a	4,40
<i>Eucalyptus saligna</i>	13,71 b	4,58
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	12,55 c	6,55

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança (p<0,05).

Tratamento	b* tangencial	Desvio padrão
1	21,22 a	1,40
2	19,03 b	1,91
3	18,39 b	1,90
4	15,46 c	4,18
5	14,74 c	3,61
6	11,34 d	3,31
7	11,16 d	3,91
8	7,98 e	3,21
9	7,81 e	2,55

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança (p<0,05).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	21,04 (1,26) a A	20,70 (1,60) a A	21,92 (1,01) a B
2	19,36 (1,44) b A	17,09 (1,16) b B	20,63 (1,09) a C
3	19,27 (1,46) b A	17,24 (1,12) b B	18,69 (2,33) b A
4	19,46 (3,11) b A	13,2 (3,13) c B	13,65 (3,03) c B
5	16,85 (3,17) c A	15,07 (3,19) d B	12,31 (2,97) c C
6	12,96 (2,18) d A	13,33 (2,19) c A	7,72 (1,90) d B
7	15,79 (2,54) c A	10,12 (1,63) e B	7,88 (2,10) d C
8	11,67 (1,66) d A	7,69 (1,22) f B	4,57 (1,11) e C
9	9,50 (2,21) e A	8,29 (1,69) f B	5,72 (2,01) e C

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança (p<0,05).

Apêndice 16 – Análise de variância fatorial e testes de médias para a saturação (C*) no plano radial das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	2300,1	2	1150,05	305,75	0,0000
B:Tratamento	26446,9	8	3305,87	878,89	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	2169,78	16	135,611	36,05	0,0000
RESÍDUOS	4457,26	1185	3,7614		
TOTAL (CORRIGIDO)	35390,3	1211			

Espécie	C* radial	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	18,57 a	4,39
<i>Eucalyptus saligna</i>	16,58 b	5,00
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	15,22 c	6,14

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	C* radial	Desvio padrão
1	22,29 a	1,45
2	21,39 b	1,20
3	21,89 ab	1,73
4	19,19 c	3,01
5	18,80 c	3,19
6	14,05 d	2,96
7	13,01 e	3,90
8	10,33 f	3,30
9	9,99 f	2,44

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	22,37 (1,65) a A	22,18 (1,32) a A	22,32 (1,38) a A
2	21,56 (1,17) ab A	21,33 (1,22) a A	21,29 (1,23) a A
3	22,53 (1,32) a A	21,44 (1,34) a AB	21,70 (2,23) a B
4	22,03 (2,18) ab A	17,30 (2,58) b B	18,25 (1,87) b B
5	20,87 (2,40) b A	18,55 (2,73) c B	16,99 (3,14) b C
6	14,43 (1,81) c A	16,60 (2,05) b B	11,11 (1,86) c C
7	17,43 (2,31) d A	11,39 (1,93) d B	10,21 (2,60) c C
8	14,25 (1,32) c A	9,81 (1,44) e B	6,93 (1,28) d C
9	11,61 (2,20) e A	10,23 (1,65) de B	8,17 (2,08) d C

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 17 – Análise de variância fatorial e testes de médias para a saturação (C*) no plano tangencial das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	3627,1	2	1813,55	379,30	0,0000
B:Tratamento	28132,2	8	3516,53	735,48	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	2758,45	16	172,403	36,06	0,0000
RESÍDUOS	5637,14	1179	4,78129		
TOTAL (CORRIGIDO)	40278,8	1205			

Espécie	C* tangencial	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	18,52 a	4,65
<i>Eucalyptus saligna</i>	16,14 b	5,03
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	14,28 c	6,65

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	C* tangencial	Desvio padrão
1	22,54 a	1,48
2	21,67 b	1,58
3	21,77 ab	1,83
4	17,71 c	4,18
5	17,31 c	3,77
6	13,30 d	3,60
7	13,21 d	4,22
8	9,41 e	3,49
9	9,59 e	2,72

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	22,56 (1,40) a A	22,47 (1,92) a A	22,58 (1,05) a A
2	22,06 (1,41) a A	20,53 (1,59) b B	22,40 (1,03) a A
3	22,98 (1,16) a A	21,04 (1,38) b B	21,28 (2,17) a B
4	21,72 (2,73) a A	15,55 (3,33) c B	15,85 (3,14) b B
5	19,51 (3,30) b A	17,81 (3,12) d B	14,60 (3,15) b C
6	14,87 (2,21) c A	15,76 (2,21) c A	9,27 (2,11) c B
7	18,19 (2,67) b A	12,12 (1,77) e B	9,65 (2,34) c C
8	13,41 (1,68) d A	9,16 (1,33) f B	5,67 (1,28) d C
9	11,35 (2,29) e A	10,17 (1,82) f B	7,32 (2,19) e C

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 18 – Análise de variância fatorial e testes de médias para o ângulo de tinta (h*) no plano radial das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	1374,89	2	687,444	83,81	0,0000
B:Tratamento	24576,2	8	3072,02	374,52	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	5023,51	16	313,969	38,28	0,0000
RESÍDUOS	9720,0	1185	8,20253		
TOTAL (CORRIGIDO)	40717,7	1211			

Espécie	h radial (°)	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	61,24 a	4,63
<i>Eucalyptus saligna</i>	58,69 b	4,49
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	59,61 c	7,47

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança (p<0,05).

Tratamento	h radial (°)	Desvio padrão
1	71,61 a	4,13
2	60,04 bc	3,69
3	59,50 c	4,61
4	60,86 b	3,80
5	59,04 cd	3,28
6	57,84 ef	2,97
7	56,76 f	3,15
8	58,16 de	3,19
9	54,73 g	3,81

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança (p<0,05).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	69,65 (1,54) a A	68,31 (2,06) a B	76,88 (1,43) a C
2	62,50 (3,67) bc A	58,84 (3,06) b B	58,79 (3,06) b B
3	57,97 (3,76) GL A	56,88 (3,60) cd A	63,63 (3,29) c B
4	63,15 (4,93) b A	59,11 (2,41) b B	60,30 (2,23) b B
5	59,93 (3,32) de A	58,02 (3,21) bcd B	59,17 (3,06) b AB
6	60,09 (2,38) d A	57,03 (2,77) cd B	56,40 (2,35) d B
7	59,61 (2,09) de A	56,28 (1,86) de B	54,40 (2,82) e C
8	60,91 (2,23) cd A	58,46 (1,79) bc B	55,08 (2,29) de C
9	57,34 (2,59) f A	55,02 (2,74) e B	51,85 (3,75) f C

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança (p<0,05).

Apêndice 19 – Análise de variância fatorial e testes de médias para o ângulo de tinta (h^*) no plano tangencial das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	1892,98	2	946,489	90,84	0,0000
B:Tratamento	25486,9	8	3185,86	305,76	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	7347,23	16	459,202	44,07	0,0000
RESÍDUOS	12284,4	1179	10,4193		
TOTAL (CORRIGIDO)	47146,3	1205			

Espécie	h tangencial (°)	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	60,90 a	4,91
<i>Eucalyptus saligna</i>	57,87 b	4,74
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	59,44 c	8,13

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	h tangencial (°)	Desvio padrão
1	70,90 a	4,55
2	61,84 b	5,57
3	57,91 c	4,54
4	60,23 d	4,34
5	58,01 c	3,76
6	58,10 c	3,17
7	56,86 c	3,35
8	56,94 c	3,53
9	53,60 e	4,77

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	69,11 (2,55) a A	67,30 (2,52) a B	76,32 (1,94) a C
2	61,60 (3,86) bc A	56,77 (4,27) bc B	67,13 (2,51) b C
3	57,15 (4,43) d A	55,31 (3,91) cd A	61,35 (2,88) c B
4	63,44 (4,75) b A	58,27 (3,18) b B	58,99 (2,94) d B
5	59,58 (3,73) c A	57,45 (4,18) b B	57,03 (2,83) de B
6	60,52 (2,62) c A	57,64 (3,07) b B	56,12 (2,01) ef C
7	60,07 (2,10) c A	56,42 (2,03) bcd B	54,31 (2,94) fg C
8	60,35 (2,11) c A	56,95 (1,95) bc B	53,50 (2,37) g C
9	56,26 (3,37) d A	54,32 (2,47) d A	50,29 (5,58) h B

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 20 – Análise de variância fatorial e testes de médias para a velocidade de propagação da onda ultrassônica (V_{som}) das madeiras termorretificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	8,49689E6	2	4,24845E6	37,61	0,0000
B:Tratamento	5,62629E6	8	703287,	6,23	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	2,12687E6	16	132929,	1,18	0,2837
RESÍDUOS					
TOTAL (CORRIGIDO)	6,06605E7	419	112964,		

Espécie	V_{som} (m/s)	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	6143,28 a	353,62
<i>Eucalyptus saligna</i>	6002,11 b	350,68
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	5799,85 c	356,44

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	V_{som} (m/s)	Desvio padrão
1	5961,23 ab	439,08
2	5894,55 ab	321,48
3	6115,16 bc	351,14
4	5979,07 ab	314,61
5	6231,13 c	289,23
6	5992,57 ab	385,40
7	5887,29 a	409,67
8	5849,62 a	361,64
9	5867,31 a	360,98

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 21 – Análise de variância fatorial e testes de médias para a constante elástica (E_d) das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	3,2196E9	2	1,6098E9	108,45	0,0000
B:Tratamento	7,73369E8	8	9,66711E7	6,51	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	2,67713E8	16	1,67321E7	1,13	0,3271
RESÍDUOS					
TOTAL (CORRIGIDO)	1,047E10	415	1,48432E7		

Espécie	E_d (MPa)	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	17136,50 a	3252,92
<i>Eucalyptus saligna</i>	20299,25 b	4215,82
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	24234,78 c	4588,71

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	E_d (MPa)	Desvio padrão
1	23353,29 a	5788,01
2	20637,45 ab	4849,50
3	22200,33 a	5032,59
4	20642,37 ab	5040,53
5	21782,00 a	4941,03
6	20194,08 ab	4737,44
7	19017,68 b	3994,90
8	18573,37 b	3967,67
9	18921,38 b	4192,55

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 22 – Análise de variância fatorial e testes de médias para o módulo de elasticidade (MOE) das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	1,59464E9	2	7,9732E8	155,39	0,0000
B:Tratamento	1,42118E8	8	1,77648E7	3,46	0,0007
INTERAÇÕES					
AB	5,88525E7	16	3,67828E6	0,72	0,7770
RESÍDUOS					
TOTAL (CORRIGIDO)	3,63358E9	384	5,13118E6		

Espécie	MOE (MPa)	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	11165,70 a	1732,40
<i>Eucalyptus saligna</i>	12997,77 b	2344,07
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	15995,07 c	2715,10

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	MOE (MPa)	Desvio padrão
1	13472,90 abc	2775,36
2	13342,86 abc	3032,32
3	14319,61 a	3385,35
4	13559,82 abc	3096,22
5	14248,37 ab	2907,12
6	13961,69 abc	3181,22
7	13012,61 abc	3255,85
8	12709,12 bc	2934,59
9	12611,27 c	2950,28

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 23 – Análise de variância fatorial e testes de médias para o módulo de ruptura (MOR) das madeiras termorretrificadas de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus cloeziana*.

Fonte	Soma dos quadrados	GL	Quadrado médio	Valor de F	Valor de p
EFEITOS					
A:Espécie	96088,7	2	48044,4	229,70	0,0000
B:Tratamento	81526,8	8	10190,8	48,72	0,0000
INTERAÇÕES					
AB	9286,77	16	580,423	2,78	0,0003
RESÍDUOS					
TOTAL (CORRIGIDO)	291372,	355	209,158		

Espécie	MOR (MPa)	Desvio padrão
<i>Eucalyptus grandis</i>	56,57 a	18,08
<i>Eucalyptus saligna</i>	63,05 b	18,31
<i>Eucalyptus cloeziana</i>	98,85 c	26,38

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	MOR (MPa)	Desvio padrão
1	104,48 a	23,78
2	85,89 b	30,40
3	84,53 b	24,36
4	71,02 cd	22,82
5	75,55 bc	23,828
6	60,74 de	17,99
7	57,47 e	22,08
8	55,88 e	19,23
9	51,42 e	16,66

Letras minúsculas iguais na coluna não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Tratamento	Espécie		
	<i>Eucalyptus grandis</i>	<i>Eucalyptus saligna</i>	<i>Eucalyptus cloeziana</i>
1	86,20 (11,53) a A	87,15 (12,18) a A	122,91 (18,45) a B
2	61,11 (13,38) bc A	69,29 (14,23) b A	118,45 (18,25) a B
3	67,87 (9,30) b A	73,11 (15,48) b A	109,42 (19,67) ab B
4	58,54 (12,65) bc A	55,65 (12,88) bc A	96,57 (12,76) bc B
5	58,52 (11,42) bc A	62,79 (11,21) bc A	106,35 (6,83) ab B
6	50,50 (10,99) cd A	56,92 (17,33) bc A	75,32 (15,98) cd B
7	39,92 (9,60) d A	56,65 (15,61) bc B	79,13 (20,24) cd C
8	43,06 (10,46) d A	50,55 (16,49) c A	70,40 (17,68) d B
9	43,92 (13,95) d A	46,90 (10,37) c A	69,96 (14,23) d B

Letras minúsculas iguais na coluna e letras maiúsculas iguais na linha não diferem significativamente em nível de 95% de confiança ($p < 0,05$).

Apêndice 24 – Correlação de Pearson para as propriedades tecnológicas da madeira termorretrificada de *Eucalyptus grandis*.

	MOE	MOR	α_v 2h	ρ_b	ρ_{ap}	α_v PSF	α_l radial	α_l tangencial	T_{H_2O}
WL	-0,41*	-0,41*	-0,55*	-0,15 ^{ns}	-0,27*	-0,68*	-0,51*	-0,44*	-0,10 ^{ns}
MOE	1	0,55*	0,31*	0,85*	0,89*	0,49*	0,34*	0,19 ^{ns}	-0,70*
MOR		1	0,41*	0,42*	0,51*	0,53*	0,37*	0,21*	-0,35*
α_v 2h			1	0,13 ^{ns}	0,28*	0,72*	0,58*	0,30*	0,10 ^{ns}
ρ_b				1	0,97*	0,31*	0,20*	-0,01 ^{ns}	-0,86*
ρ_{ap}					1	0,49*	0,35*	0,07 ^{ns}	-0,79*
α_v PSF						1	0,81*	0,41*	-0,02 ^{ns}
α_l radial							1	0,28*	0,08 ^{ns}
α_l tangencial								1	0,09 ^{ns}

* Significativo a 5% de probabilidade de erro ($p < 0,05$).

Apêndice 25 – Correlação de Pearson para as propriedades tecnológicas da madeira termorretrificada de *Eucalyptus saligna*.

	MOE	MOR	α_v 2h	ρ_b	ρ_{ap}	α_v PSF	α_l radial	α_l tangencial	T_{H_2O}
WL	-0,42*	-0,31*	-0,69*	-0,12 ^{ns}	-0,30*	-0,69*	-0,50*	-0,57*	-0,36*
MOE	1	0,58*	0,41*	0,79*	0,85*	0,62*	0,63*	0,24*	-0,49*
MOR		1	0,39*	0,43*	0,50*	0,48*	0,39*	0,21*	-0,22*
α_v 2h			1	0,20*	0,41*	0,79*	0,62*	0,46*	0,20*
ρ_b				1	0,96*	0,38*	0,46*	-0,03 ^{ns}	-0,75*
ρ_{ap}					1	0,61*	0,65*	0,11 ^{ns}	-0,63*
α_v PSF						1	0,90*	0,47*	0,02 ^{ns}
α_l radial							1	0,33*	-0,16 ^{ns}
α_l tangencial								1	0,34*

* Significativo a 5% de probabilidade de erro ($p < 0,05$).

Apêndice 26 – Correlação de Pearson para as propriedades tecnológicas da madeira termorretrificada de *Eucalyptus cloeziana*.

	MOE	MOR	α_v 2h	ρ_b	ρ_{ap}	α_v PSF	α_l radial	α_l tangencial	T_{H_2O}
WL	-0,44*	-0,48*	-0,45*	-0,09 ^{ns}	-0,28*	-0,53*	-0,34*	-0,34*	-0,54*
MOE	1	0,49*	0,29*	0,76*	0,85*	0,44*	0,36*	0,26*	-0,25*
MOR		1	0,29*	0,37*	0,49*	0,46*	0,27*	0,05 ^{ns}	0,09 ^{ns}
α_v 2h			1	-0,002 ^{ns}	0,22*	0,64*	0,51*	0,17 ^{ns}	0,45*
ρ_b				1	0,94*	0,04 ^{ns}	0,05 ^{ns}	-0,05 ^{ns}	-0,65*
ρ_{ap}					1	0,38*	0,32*	0,02 ^{ns}	-0,45*
α_v PSF						1	0,81*	0,19*	0,44*
α_l radial							1	0,10 ^{ns}	0,23*
α_l tangencial								1	0,27*

* Significativo a 5% de probabilidade de erro ($p < 0,05$).