



INSTITUTO DE FLORESTAS  
CURSO DE ENGENHARIA FLORESTAL

**ESTABILIDADE DIMENSIONAL E MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DA MADEIRA  
TERMORRETIFICADA DE *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson**

CINTIA SILVA NUNES

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Rosilei Aparecida Garcia

SEROPÉDICA, RJ

Julho – 2009

CINTIA SILVA NUNES

**ESTABILIDADE DIMENSIONAL E MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DA MADEIRA  
TERMORRETIFICADA DE *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson**

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

Orientadora: Prof<sup>ta</sup> Dr<sup>a</sup> Rosilei Aparecida Garcia

SEROPÉDICA, RJ

Julho-2009



**ESTABILIDADE DIMENSIONAL E MODIFICAÇÕES QUÍMICAS DA MADEIRA  
TERMORRETIFICADA DE *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson**

Aprovada em 01 de Julho de 2009.

Banca examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Rosilei Aparecida Garcia  
DPF/IF/UFRRJ (Orientadora)

---

Prof. Dr. Heber dos Santos Abreu  
DPF / IF / UFRRJ (Membro Titular)

---

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

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por sua infinita bondade e por todas as bênçãos e providências que realiza em minha vida.

A minha família; aos meus pais Anadília e Claudio, pela minha vida, pelo amor, pelo carinho e por toda a dedicação. As minhas irmãs Alcinéia e Audinéa, em especial a você Dinha pela amizade, pelo seu carinho por acreditar que era possível a realização deste sonho, muito obrigada.

Ao meu namorado Julio, pelo amor, companheirismo, por toda dedicação, e presença nos momentos difíceis.

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, por me tornar uma Engenheira Florestal e proporcionar tantos momentos de felicidades, pelos amigos que aqui encontrei. As minhas amigas do F04 Q204, que me receberam e as que recepcionei (Carol Valois, Patricia Barizon, Ana Claudia Neves, Suelyn Porto, Vanessa, Katiucia Karen, Kaylane). A amiga Ana Carolina, psicóloga. Aos meus amigos de turma 2004/II, Charles de Oliveira, Camila Vital, Lidia Christina, Camila Duarte, Neidiane Magalhães e Mayra Ferreira. E aos meus amigos de Rural, aos amigos do GOU. A todos os amigos que contribuíram para a realização desse trabalho, Daiane Antônio, Ananias, Bruno Azevedo e aos que contribuíram para que eu chegasse até aqui.

A Professora Rosilei pela orientação, atenção, dedicação e amizade, e ao Professor Heber pela colaboração e ensinamento. Muito obrigado.

Ao técnico e amigo José Carlos Dateito e a Tatiana De Felice Elias, por tudo, muito obrigada. E aos estagiários Guilherme, Renan, Eliziane, Sueni.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi determinar o efeito da termorretificação, sob duas condições de temperatura (200 e 220°C), nas propriedades físicas (densidade anidra, densidade no teor de umidade de equilíbrio, perda de massa, inchamentos lineares (longitudinal, radial e tangencial), inchamento volumétrico e retratibilidade volumétrica) e na composição química da madeira de *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson. As análises químicas foram realizadas através do método de espectroscopia no infravermelho. Os resultados indicaram uma melhoria na estabilidade dimensional da madeira termorretificada, com reduções importantes nos inchamentos lineares e volumétrico, e na retratibilidade volumétrica. As análises de espectroscopia no infravermelho indicaram a ocorrência de modificações na madeira termorretificada a 200 e 220°C. Estas análises indicaram perda de aldeído, formação de grupos cetônicos conjugados e não conjugados, formação de ligações duplas e perdas de grupos metoxílicos.

**Palavras-chave:** *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson, estabilidade dimensional, espectroscopia no infravermelho, termorretificação.

## ABSTRACT

The objectives of this work were to determine the effect of heat treatment at 200 and 220°C on physical properties (densities at 0% of moisture and at the equilibrium moisture content, mass loss, volumetric and linear swelling, and shrinkage) and on chemical composition of *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson wood. Chemical analyses were realized by infrared spectroscopy method. Our results revealed an improvement on dimensional stability of heat-treated wood, with important reductions on swelling and shrinkage. The analysis realized by infrared spectroscopy revealed modifications on heat-treated wood at 200 and 220°C. This analysis indicated aldehyde loss, formation of conjugate and no-conjugate ketonic groups, double bond formation and methoxy group loss.

**Key-words:** *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson, dimensional stability, heat treatment, infrared spectroscopy.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	2
3.1 A espécie estudada.....	2
3.2 Termorretificação.....	3
3.2.1 Características da madeira termorretificada.....	4
3.2.2 Modificações químicas da madeira termorretificada.....	5
3.3 A espectroscopia no infravermelho.....	5
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	6
4.1 Matéria prima e termorretificação.....	6
4.2 Determinações das propriedades físicas.....	7
4.3 Análises obtidas através da espectroscopia no infravermelho.....	8
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	8
5.1 Propriedades físicas da madeira termorretificada.....	8
5.2 Análises obtidas pela espectroscopia no infravermelho.....	12
6. CONCLUSÕES.....	16
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	17
ANEXO.....	20

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Programa adotado para a termorreificação à 200 e 220°C, respectivamente, da madeira de <i>Corymbia citriodora</i> (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson. ....	10
<b>Figura 2</b>	Perda de massa da madeira de <i>Corymbia citriodora</i> após termorreificação .....	14
<b>Figura 3</b>	Densidade aparente no teor de umidade de equilíbrio ( $D_{TUE}$ ) da madeira <i>Corymbia citriodora</i> não tratada termicamente (controle), e termorreificada .....	14
<b>Figura 4</b>	Inchamento volumétrico da madeira de <i>Corymbia citriodora</i> não tratada termicamente (controle), e termorreificada.....	15
<b>Figura 5</b>	Retratibilidade volumétrica da madeira de <i>Corymbia citriodora</i> não tratada termicamente (controle), e termorreificada.....	15
<b>Figura 6</b>	Espectros obtidos pela espectroscopia no infravermelho para a madeira de <i>Corymbia citriodora</i> não tratada (controle).....	17
<b>Figura 7</b>	Espectros obtidos pela espectroscopia no infravermelho para a madeira de <i>Corymbia citriodora</i> termorreificada a 200°C.....	18
<b>Figura 8</b>	Espectros obtidos pela espectroscopia no infravermelho para a madeira de <i>Corymbia citriodora</i> termorreificada a 220°C.....	19

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Resultados obtidos para as propriedades físicas da madeira de <i>Corymbia citrodora</i> (Hook) K. D. Johnson não tratada e termorretificada.....	9
-----------------	--	---

## 1. INTRODUÇÃO

As variações dimensionais provocadas pela contração e pelo inchamento da madeira constituem, conjuntamente com a anisotropia, características indesejáveis, pois limita seu uso para os mais diversos fins (Durló & Marchiori, 1992). A contração e o inchamento resultam das alterações na quantidade de água higroscópica presente nas paredes celulares, ou seja, na perda ou ganho de umidade abaixo do ponto de saturação das fibras (cerca de 28% de umidade em base seca). As maiores alterações dimensionais da madeira se manifestam no sentido tangencial aos anéis de crescimento, seguida pela variação radial, e sendo praticamente desprezível no sentido longitudinal.

Esta instabilidade dimensional, proveniente de sua característica higroscópica, provoca alterações em suas propriedades físicas, mecânicas e biológicas. Alguns tratamentos físico-químicos podem reduzir estas alterações dimensionais contribuindo para a melhoria da estabilidade dimensional da madeira.

Um dos tratamentos físico-químicos mais utilizados atualmente é a termorretificação, foco deste estudo. A madeira termorretificada é obtida por um processo de termodegradação, no qual seus constituintes se degradam na ausência de oxigênio, ou forte deficiência de ar. Por este motivo, a madeira termorretificada pode ser considerada como um produto de uma pirólise controlada, interrompida antes de atingir o patamar das reações exotérmicas (as quais se iniciam aproximadamente à temperatura de 280°C), quando se inicia a combustão espontânea da madeira (Borges & Quirino, 2004).

Segundo Brito (1992), a ação do calor pode provocar diferentes níveis de transformação na estrutura da madeira, as quais estariam associadas ao fenômeno de pirólise, resultando na sua degradação térmica, a qual ocorre na ausência de agentes oxidantes ou de catalisadores e, portanto sem combustão, submetida apenas à ação do calor.

Segundo Guedira (1988) e Vovelle & Mellottee (1982), as fases da pirólise da madeira podem ser identificadas pela perda de massa, que são provocadas pelas reações químicas verificadas com aumento da temperatura. A primeira fase situa-se entre a temperatura ambiente e 100°C, e corresponde à saída da chamada água livre e água higroscópica da madeira, que permanecia retida no lúmen e na parede das células. Respectivamente ocorre entre 100 e 250°C, e também está ligada à eliminação de água. Uma parte dessa água ainda é chamada higroscópica, retida pelas paredes celulares e considerada como estando adsorvida junto às hidroxilas das cadeias de polissacarídeos e da lignina. Outra parte da água é chamada água de constituição, cuja eliminação é acompanhada por uma degradação irreversível da madeira, sobretudo de seus grupos hidroxílicos. A terceira fase situa-se entre 250 e 330°C, na qual ocorre, em geral, a destruição da hemicelulose. A quarta fase situa-se entre 330 e 370°C, em que se supõe ocorrer a destruição da celulose. A quinta fase manifesta-se a temperaturas acima de 370°C, quando o carvão vegetal é produzido, estando fortemente ligada ao início da degradação da lignina.

Quirino & Vale (2002), analisando as possíveis modificações da madeira termorretificada, afirmam que a maior estabilidade dimensional advém devido à redução na higroscopicidade, pela degradação do constituinte mais hidrófilo que é a hemicelulose, pela quebra dos polímeros da lignina e pelo surgimento de novas ligações químicas entre eles, sendo este fenômeno denominado “reticulação”.

Embora na termorretificação sejam utilizadas temperaturas entre 100 e 250°C, inferiores às que provocam a degradação de seus principais componentes químicos como propõe Vovelle & Mellottee (1982), estas temperaturas provocam alterações e novos arranjos nas ligações químicas estruturais e podem afetar negativamente as propriedades mecânicas da

madeira termorretificada.

A termorretificação é utilizada com diversas finalidades, entre elas: conferir maior dureza superficial, maior resistência à degradação fúngica e maior estabilidade dimensional. Ao reduzir a capacidade da madeira de permutar água com o meio, minimiza problemas de contração e inchamento. A menor variação dimensional da peça agrega valor ao produto comercializado permitindo utilização de madeiras antes descartadas, proporcionando a obtenção de produtos com maior qualidade (Quirino & Borges, 2004).

Como proposto por Duchez & Guyonnet (2002), Gohar & Guyonnet (1998), Kaila (1999), Pincelli et al. (2002) e Vergnet (1988), a madeira termorretificada pode ser utilizada como revestimentos, instalações de paredes à prova de som, assoalhos, terraços, móveis para jardim, batentes de porta e janela, parquet, móveis residenciais, decorações, e inclusive na fabricação de instrumentos musicais, em que a estabilidade garante propriedades acústicas consistentes. Transformada em fragmentos, pode ainda ser usada na manufatura de materiais compostos em associação com vidro, fibras de vidro, materiais colantes, tais como gesso e cimento. Pode ainda substituir o tratamento preservante de espécies em que a impregnação com compostos químicos é proibida de acordo com a natureza do uso final da madeira, como por exemplo, nas embalagens de produtos alimentos. As informações indicam que o processo pode ser desenvolvido em escala industrial e que os custos têm se mostrado compatíveis com as possibilidades de mercado.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho consistiu em determinar as propriedades físicas e as eventuais modificações químicas ocasionadas pela termorretificação através do uso da espectroscopia no infravermelho (IR) para a madeira de *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson.

Os objetivos específicos foram: (1) determinar as variações de densidade aparente e perda de massa após a termorretificação da madeira de *Corymbia citriodora*; (2) determinar as variações dimensionais através de testes de inchamentos lineares e volumétrico, e retratibilidade volumétrica da madeira termorretificada; e (3) determinar as modificações químicas ocasionadas pela termorretificação através da espectroscopia no infravermelho.

## 3. REVISÃO DE LITERATURA

### 3.1 A espécie estudada

A primeira descrição do gênero *Eucalyptus* foi feita por L'Heer etier de Brutelle e publicada no *Sertum Angelicum* em Paris em 1788 (Andrade, 1939). Atualmente, o gênero contém mais de setecentas espécies conhecidas botanicamente. Dentre estas espécies, as mais utilizadas em plantios de larga escala, no mundo, estão o *Eucalyptus grandis* Hill Ex. Maiden, o *Eucalyptus saligna* Sm, o *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake, o *Eucalyptus citriodora* Hook, o *Eucalyptus globulus* Labill, o *Eucalyptus camaldulensis* Dehn, o *Eucalyptus tereticornis* Sm, o *Eucalyptus paniculata* Sm, o *Eucalyptus robusta* Sm, o *Eucalyptus viminalis* Labill, o *Eucalyptus exserta* F. Muell. e o *Eucalyptus deglupta* Blume, as quais apresentam um bom incremento anual e propriedades desejáveis para atender ao setor industrial (Lima, 2000).

Em estudos recentes, baseados em características morfológicas e moleculares, o

gênero *Eucalyptus* foi reclassificado. Hill & Johnson (1995) propuseram uma nova classificação, excluindo as espécies chamadas de “bloodwood” formando com estas um novo gênero denominado *Corymbia*. Neste novo gênero foram incluídas 113 espécies, entre elas o *Eucalyptus citriodora* Hook., espécie selecionada para este estudo e classificada então como *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson (nomenclatura adotada neste trabalho).

A espécie *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson ocorre naturalmente em Queensland na Austrália (Boland et al., 1994; Ferreira et al., 1993); entretanto, é uma das espécies exóticas mais cultivadas no Brasil, com uma área de plantio estimada em 85.000 ha, com maior concentração nos Estados de Minas Gerais e São Paulo. No Estado de São Paulo, a área plantada de *C. citriodora* é de 10.060 ha (Krokan, 2002). Segundo o mesmo autor, o Estado de São Paulo apresenta um total de 11.438 ha de eucaliptos para obtenção de madeira de maior dimensão, sendo que 7.654 ha são de *C. citriodora*.

Sua madeira apresenta alta densidade, podendo ser indicada para plantios visando usos múltiplos e sendo muito utilizada para construções, estruturas, caixotaria, postes, dormentes, mourões, lenha e carvão (Boland et al., 1994).

A madeira é considerada excelente para serraria, no entanto, requer o uso de técnicas apropriadas de desdobro para minimizar os efeitos das tensões de crescimento. Apresenta boas características de aplainamento, lixamento, furação e acabamento (Lelles & Rezende, 1986).

Quanto à durabilidade natural, Reis (1973) avaliou a resistência da madeira de *C. citriodora* ao ataque dos fungos *Polyporus versicolor* e *Poria monticola*, causadores de podridão-branca e podridão-parda, respectivamente. Segundo este autor, a madeira de *C. citriodora* pode ser considerada de resistente à altamente resistente, sendo mais resistente ao fungo causador da podridão-parda. Para ambos os fungos, a resistência cresceu substancialmente do cerne mais externo para aquele mais interno. Citado por Oliveira et.al, (2005)

Quanto à estabilidade dimensional, apesar dos elevados coeficientes de contração, apresentados por algumas espécies, autores como Barroso (1983), Boland et al. (1994) e Hillis & Brown (1978), citaram a utilização da madeira de *Corymbia citriodora*, *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna* em assoalhos industriais e residenciais.

### 3.2 Termorretificação

O uso da termorretificação para alterar as propriedades da madeira não é uma técnica desenvolvida recentemente, sendo os primeiros estudos para melhorar a estabilidade dimensional da madeira realizados por Stamm et al. (1946). Atualmente, as preocupações ambientais incentivaram a procura de métodos que atribuíssem um maior valor acrescentado à madeira, sem a utilização de produtos químicos, sendo de grande importância o emprego do tratamento térmico. Desta forma, surgiram vários processos, sendo alguns deles patenteados e comercializados na Europa, pelas seguintes denominações: THERMOWOOD<sup>®</sup> na Finlândia, PLATO<sup>®</sup> WOOD na Holanda, Retification<sup>®</sup> e Bois Perdure na França e Oil Heat Treatment (OHT) na Alemanha (Boostrá et al, 1998; Dirol e Guyonnet, 1993; Sailer et al, 2000; Viitaniemi, 1997).

As principais diferenças entre estes processos estão relacionadas ao teor de umidade inicial da madeira, as temperaturas e tempo de exposição das peças ao tratamento e às condições da atmosfera (utilização de oxigênio ou nitrogênio, a presença ou ausência de vapor, processo seco ou úmido e a utilização de óleos) (Militz, 2002). A seguir, são apresentadas as principais etapas destes processos:

(1) Retification<sup>®</sup> (*bois retifié*): processo desenvolvido pela *École des Mines de Saint-Etienne* (França) e cuja patente foi adquirida pela Companhia NOW (New Option Wood), também conhecida como RETITECH. Na retificação, a madeira apresenta um teor de umidade inicial de 12 % sendo tratada com temperaturas variando entre 210 e 240°C na presença de nitrogênio;

(2) Bois Perdure: processo desenvolvido pela Companhia BCI-MBS, no qual a madeira é verde e tratada à 230°C sob o vapor gerado pela água contida na própria madeira;

(3) Oil Heat Treatment-OHT: processo realizado pela MENZ HOLZ na Alemanha, no qual a madeira é tratada em um tanque fechado imersa em óleo quente com temperaturas variando entre 180 e 220°C durante 2-4 horas não considerando o tempo de aquecimento inicial e resfriamento pós-tratamento;

(4) PLATO<sup>®</sup> WOOD: nos Países Baixos, a tecnologia PLATO<sup>®</sup> é baseada em quatro etapas: (a) hidrotermólise: tratamento térmico a 150-180°C em condição aquosa sob pressão atmosférica (4-5 horas); (b) secagem convencional (3-5 dias); (c) tratamento térmico a 150-190°C sob condições secas (14-16 horas); e (d) condicionamento (2-3 dias);

(5) THERMOWOOD<sup>®</sup>: processo desenvolvido pela VTT na Finlândia. Este tratamento apresenta três diferentes fases: (a) secagem da madeira verde à alta temperatura (100-130°C); (a) tratamento térmico a  $190 \pm 2^\circ\text{C}$  (Madeira Thermo-S) ou  $212 \pm 2^\circ\text{C}$  (Madeira Thermo-D) durante 2-4 horas dependendo do produto final que se deseja obter; e (c) resfriamento e reumidificação da madeira a 4-8%. (Rapp, 2001; Militz, 2002). A letra “S” no Thermo-S’ indica estabilidade, sendo a propriedade utilizada na classificação dos produtos nesta classe de tratamento. A média tangencial do inchamento e da contração prevista para a classe de madeira tratada por este processo é de 6 a 8%. A letra “D” no Thermo-D indica durabilidade, sendo a propriedade utilizada na classificação dos produtos nesta classe de tratamento. A média tangencial prevista para o inchamento e contração da classe Thermo-D é de 5 a 6%. As classes Thermo-S e Thermo-D são classificações relativas à durabilidade, segundo o padrão EN 113. O padrão EN 113 refere-se a madeira conservada e determina se o método utilizado para proteção é eficaz contra a deterioração causada por basidiomycetos, determinando os valores de toxidez.

No Brasil, a termorretificação é pouco pesquisada, apesar de seus benefícios comprovados em espécies de madeira da Europa, onde esse tipo de tratamento já foi bastante abordado. Atualmente, são comercializados no continente Europeu produtos termorretificados para pisos ou para a indústria siderúrgica. Segundo Pincelli et al. (2002), provavelmente, Brito (1993) foi uma das primeiras referências sobre o termorretificação no Brasil ao obter resultados sobre a influência da temperatura na redução da massa, modificação na densidade, na composição química e na retração volumétrica da madeira de *Eucalyptus saligna* Sm.

Segundo Quirino (2003), uma madeira de baixa densidade e macia adquire maior dureza superficial quando termorretificada em autoclave, tornando possível sua utilização em pisos, apesar de haver alteração na sua cor original. Além disso, já se constatou que essa mesma termorretificação aumenta a resistência à degradação fúngica, mas não tem efeito sobre a resistência à degradação de térmitas, como foi evidenciado por Quirino (1997). Stamm (1964) afirmou que a madeira estabilizada dimensionalmente pela termorretificação adquiriu considerável resistência ao apodrecimento.

### 3.2.1 Características da madeira termorretificada

A madeira termorretificada apresenta uma maior durabilidade ao reduzir a propensão ao ataque biológico de fungos e insetos. Pessoa (2002) constatou que madeiras de

*Eucalyptus grandis* Hill Ex. Maiden termorretificada apresentam menores danos quando atacadas por cupins, e que a elevação da temperatura aumenta a mortalidade desses insetos.

A estabilidade dimensional da madeira também aumenta significativamente após o tratamento devido à redução da higroscopicidade da madeira tratada, à degradação da hemicelulose e outras modificações ocorridas na estrutura da madeira (Borges & Quirino, 2004).

De acordo com Yildiz (2002) e Sundqvist (2004), a termorretificação causa a cristalização da celulose em madeiras duras, esse efeito depende não só da temperatura, mas também do tempo de submissão ao tratamento. Essa cristalização reduz a higroscopicidade, e conseqüentemente a umidade de equilíbrio.

Pinceli et al. (2002) ao estudarem a influência do tratamento térmico sobre a colagem na madeira de *Eucalyptus saligna* Sm. e *Pinus caribea* var. *hodurensis*, verificou que ambas espécies apresentaram um decréscimo da resistência ao cisalhamento, em madeiras tratadas a temperatura superior a 140°C.

Jämsä & Viitaniemi (2001) observaram uma redução na resistência e na densidade além de um aumento na estabilidade dimensional da madeira após a termorretificação. Resultados similares foram observados por Brunneti et al. (2007) para a resistência das madeiras de cerejeira e nogueira tratadas entre 70 e 210°C. Estes autores também verificaram um aumento na dureza superficial e no módulo de elasticidade, o qual foi superior para a madeira de cerejeira tratada quando comparada a madeira não tratada, entretanto, não ocorreu o mesmo com o módulo de ruptura. Para a madeira da nogueira o módulo de elasticidade obtido para madeira tratada foi inferior ao da madeira não tratada, e o módulo da ruptura obtido foi superior. Para o teor de umidade de equilíbrio obtiveram valores médios de 4 e 12% para madeiras tratadas e não tratadas, respectivamente. A dureza obtida pelo método de Janka e pelo método de Brinell apresentou valores mais acentuados nas madeiras tratadas.

### **3.2.2 Modificações químicas da madeira termorretificada**

Dirckx (1988) e Dirckx et al. (1992) afirmam que a termorretificação proporciona maior estabilidade na coloração da madeira, e que a descoloração causada pela luz é principalmente causada pela degradação da lignina. Kalnins (1966) e Mazet (1988) verificaram que os extrativos têm propriedades antioxidantes, podendo limitar esta descoloração. Sendo assim, a termorretificação proporciona melhor estabilização da cor da madeira quando submetidas a luz, o que pode ser parcialmente explicado pela condensação da lignina e dos conteúdos fenólicos (Kollman & Fengel, 1965).

Sanderman (1962), verificou que o aquecimento degrada as polioses e ocorre a produção de monossacarídeo, através da clivagem da cadeia de polissacarídeos, e ao final da degradação ocorre a produção de metanol, ácido acético e compostos heterocíclicos voláteis. Shafizadeh & DeGroot (1976) afirmam que temperaturas superiores a 200°C degradam a celulose, monossacarídeos.

### **3.3 A espectroscopia no infravermelho**

A espectroscopia no infravermelho (IR) é uma técnica em que a absorção do espectro magnético ocorre na região do infravermelho. A energia proveniente no infravermelho, quando absorvida, provoca vibrações nos átomos e grupos de átomos, e essa vibração causa oscilações nas frequências e deformação nas ligações covalentes. Quando essas ligações retornam ao seu estado original, ocorre liberação de energia, e esta energia é detectada pelo espectrômetro. Para que as vibrações sejam visualizadas no espectro do

infravermelho, a molécula precisa sofrer uma variação em seu momento dipolar durante a vibração. Desta forma, as vibrações podem ser por: estiramento assimétrico, estiramento simétrico, tesoura, rotação, wag e twist. ([www.ube-164.pop.com.br](http://www.ube-164.pop.com.br))

A frequência da vibração está relacionada à massa dos átomos ligados, e a rigidez das ligações. Sendo assim, os átomos mais leves vibram com frequências maiores, e as ligações triplas vibram com frequências mais elevadas que as ligações duplas, e estas com frequências mais elevadas que as ligações simples.

As vibrações geram bandas e picos característicos no espectro do infravermelho, os quais são apresentados em gráfico, construído com o comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) no eixo horizontal e transmitância (%) no eixo vertical. Após a obtenção do espectro, uma tabela de absorção das moléculas orgânicas no infravermelho é utilizada para identificação dos grupos funcionais presentes (Anexo 1).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Matéria prima e termorreificação

O material utilizado neste estudo é proveniente de árvores de *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson, com 15 anos de idade, obtidas de um povoamento experimental com aproximadamente 250 ha, localizado no Campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), município de Seropédica, Rio de Janeiro, situada entre os paralelos  $22^{\circ}49'S$  e  $22^{\circ}45'S$  e os meridianos  $43^{\circ}38'W$  e  $43^{\circ}42'W$ , altitude média de 30 metros.

Foram utilizados oito discos, provenientes de quatro árvores adultas de *Corymbia citriodora*, sendo dois discos por árvore. Em cada disco, foram demarcados 6 amostras de  $2,5 \times 2,5 \times 5,0$  cm perfeitamente orientadas em função dos três planos de corte (transversal, longitudinal radial e longitudinal tangencial), em três diferentes posições: cerne, alburno e transição cerne/alburno. Em seguida, esses discos foram cortados no Laboratório de Usinagem do Departamento de Produtos Florestais, Instituto de Florestas da UFRRJ. Este delineamento experimental resultou em um total de 48 amostras, sendo 4 amostras de cerne, 4 amostras de alburno e 4 amostras da transição cerne/alburno, para cada uma das quatro árvores.

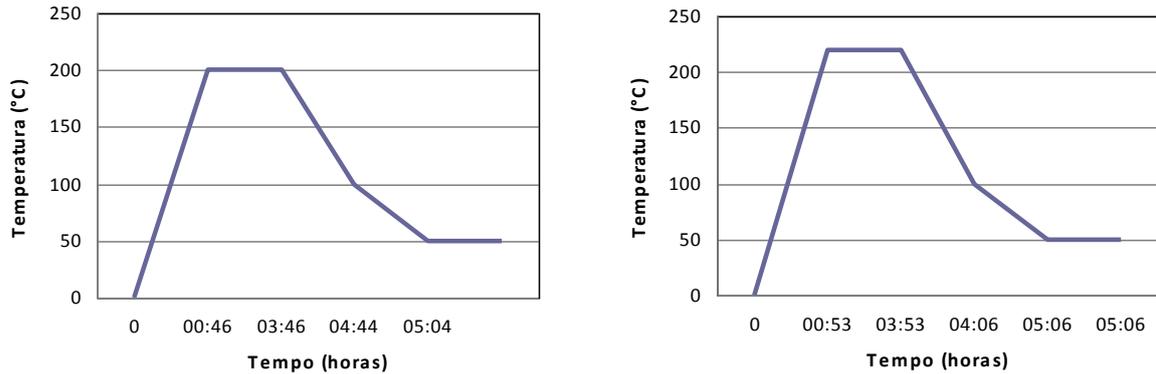
As amostras foram secas em uma estufa ELETROlab®, modelo 403 com capacidade de  $0,1 \text{ m}^3$ , disponível no Laboratório de Secagem da Madeira do Departamento de Produtos Florestais (Instituto de Florestas, UFRRJ), a  $60^{\circ}\text{C}$  durante sete dias até atingir um teor de umidade próximo a 0%. Destas amostras foram obtidos o peso e o volume para a determinação da densidade anidra e o peso inicial para determinação da perda de massa após a termorreificação.

Em seguida, as amostras foram acondicionadas em câmara climática, onde permaneceram durante vinte e um dias até atingirem o teor de umidade de equilíbrio. Obteve-se, então, novamente o peso e o volume para a determinação da densidade aparente no teor de umidade de equilíbrio, e as dimensões no sentido longitudinal, tangencial e radial para determinação da estabilidade dimensional (inchamento e contração).

Finalmente, as amostras foram termorreificadas, sob duas diferentes temperaturas:  $200$  e  $220^{\circ}\text{C}$  durante 5 horas, em estufa ELETROlab® (Figura 1). Ao final de cada tratamento térmico ( $200$  e  $220^{\circ}\text{C}$ ), a temperatura foi reduzida gradativamente até atingir  $50^{\circ}\text{C}$ . As amostras foram então retiradas para a obtenção do peso e das dimensões radial, longitudinal e

tangencial para a determinação de perda de massa.

Após o tratamento, as amostras termorretificadas e não tratadas foram saturadas para determinação dos inchamentos (lineares e volumétrico). A saturação completa das amostras ocorreu em 21 dias. Em seguida, obteve-se o peso e as dimensões longitudinal, tangencial e radial para a determinação das propriedades físicas. Para a determinação do peso e das dimensões longitudinal, tangencial e radial foram utilizados uma balança analítica e paquímetro Starret® digital de 0,01 mm de precisão.



**Figura 1** Programa adotado para a termorretificação a 200 e 220°C, respectivamente, da madeira de *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson.

#### 4.2 Determinações das propriedades físicas

As propriedades físicas da madeira termorretificada e não retificada termicamente, foram determinadas através das seguintes equações:

$$R = (M_1 - M_2)/M_1 \times 100 \quad (1)$$

onde, R: redução de massa (%),  $M_1$ : massa da madeira antes do tratamento térmico a 0% de umidade (g), e  $M_2$ : massa da madeira após termorretificação (g).

$$D = M \times V \quad (2)$$

onde, D: densidade aparente ( $\text{g cm}^{-3}$ ), M: peso da amostra a 0% de umidade ou no teor de umidade de equilíbrio (g), e V: volume da amostra a 0% de umidade ou no teor de umidade de equilíbrio ( $\text{cm}^3$ ).

$$\alpha_L = (D_1 - D_2)/D_2 \times 100 \quad (3)$$

onde,  $\alpha_L$ : inchamento linear (%),  $D_1$ : dimensão linear da amostra em seu estado saturado (cm), e  $D_2$ : dimensão linear da amostra seca em estufa (cm). O inchamento linear foi determinado nas três direções estruturais da madeira: longitudinal, tangencial e radial.

$$\alpha_v = (V_1 - V_2)/V_2 \times 100 \quad (4)$$

onde,  $\alpha_v$ : inchamento volumétrico (%),  $V_1$ : volume da amostra em seu estado saturado ( $\text{cm}^3$ ), e  $V_2$ : volume da amostra seca em estufa ( $\text{cm}^3$ ).

$$R_v = (V_1 - V_2)/V_1 \times 100 \quad (5)$$

onde,  $R_v$ : retratibilidade volumétrica (%),  $V_1$ : volume da amostra em seu estado saturado ( $\text{cm}^3$ ), e  $V_2$ : volume da amostra seca em estufa ( $\text{cm}^3$ ).

### 4.3 Análises obtidas através da espectroscopia no infravermelho

Para as análises de espectroscopia no infravermelho (IR), foram retiradas ao acaso 3 amostras da transição cerne/alburno, sendo uma amostra não tratada (controle) e amostras termorretificada à 200 e 220°C. As amostras foram transformadas em cavacos, moídas e colocadas em um moinho de bolas, onde permaneceram por 32h. Em seguida, o material foi seco em estufa para a retirada completa da umidade, condição obrigatória para a realização de análises de espectroscopia IR. Em seguida, foram preparadas amostras contendo 2,0 mg de madeira (controle e tratadas a 200 e 220°C) e 100 mg de brometo de potássio (KBr). Finalmente, foram obtidos dois espectros de cada tratamento com o auxílio do espectrômetro no infravermelho VARIAN 640-IR (FT-IR spectrometer) e do software Resolutions Pro disponíveis no Laboratório de Química da Madeira do Departamento de Produtos Florestais (Instituto de Florestas, UFRRJ). Para cada espectro, foram realizadas 4 varreduras através da ferramenta *smooth* e a determinação dos valores dos picos foi obtida através da ferramenta *peak pick*.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Propriedades físicas da madeira termorretificada

Os resultados obtidos para as propriedades físicas (densidade anidra ( $D_{\text{anidra}}$ ); densidade aparente no teor de umidade de equilíbrio ( $D_{\text{TUE}}$ ); perda de massa ( $R$ ); inchamentos lineares nos sentidos longitudinal, radial e tangencial ( $\alpha_{\text{Longitudinal}}$ ,  $\alpha_{\text{Radial}}$  e  $\alpha_{\text{Tangencial}}$ , respectivamente); inchamento volumétrico ( $\alpha_v$ ); e retratibilidade volumétrica ( $R_v$ )) da madeira de *C. citriodora* não tratada e termorretificada são apresentados na Tabela 1.

As amostras termorretificadas à 200 e 220°C apresentaram uma importante perda de massa, a qual variou entre 10 e 13% (Figura 2).

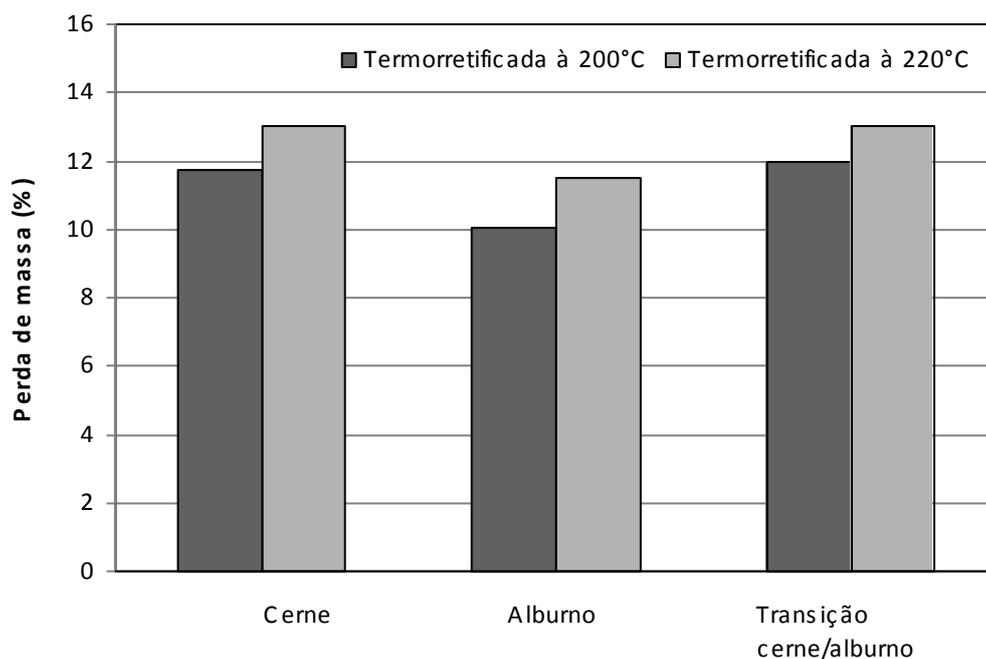
Os tratamentos de termorretificação também proporcionaram uma melhoria na estatibilidade dimensional da madeira de *Corymbia citriodora*, com menores valores de inchamento (lineares e volumétrico) e de retratibilidade volumétrica (Figuras 3 a 5).

Analisando a Figura 3 pode-se observar que a densidade aparente no teor de umidade de equilíbrio decresce com os tratamentos de termorretificação. Em ambas temperaturas (200 e 200°C) a maior redução na densidade aparente no teor de umidade de equilíbrio ocorreu na transição cerne/alburno.

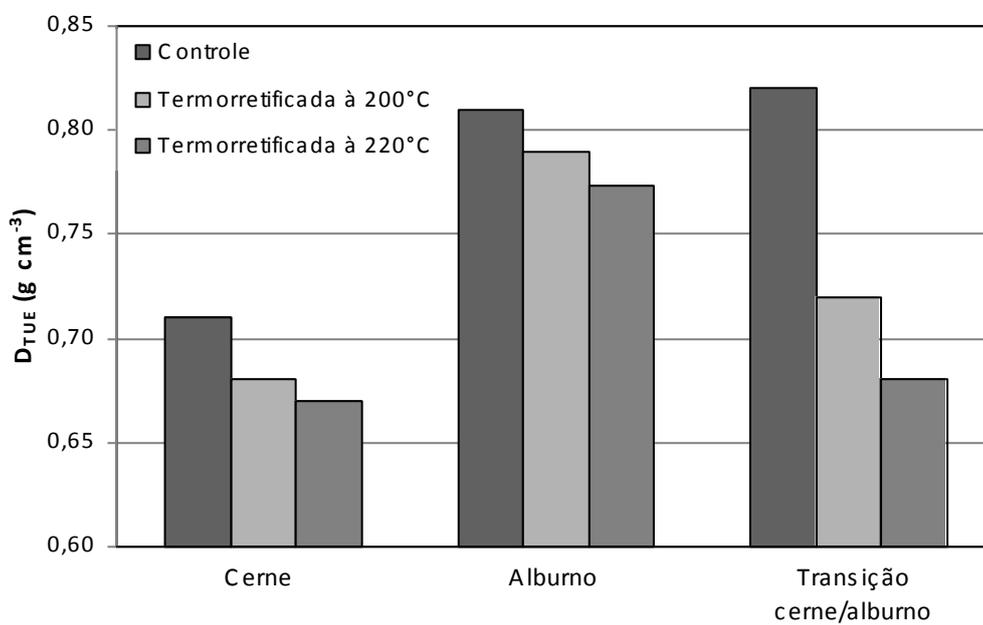
**Tabela 1** Resultados obtidos para as propriedades físicas da madeira de *Corymbia citrodora* (Hook) K. D. Johnson não tratada e termorretrificada.

Posição	Tratamento	$D_{0\%}$ (g cm <sup>-3</sup> )		$D_{TUE}$ (g cm <sup>-3</sup> )		R (%)		$\alpha_{Longitudinal}$ (%)		$\alpha_{Radial}$ (%)		$\alpha_{Tangencial}$ (%)		$\alpha_v$ (%)		RV (%)	
		M	S	M	S	M	S	M	S	M	S	M	S	M	S	M	S
Cerne	Controle	0,70	(0,15)	0,71	(0,11)	-	-	0,81	(0,05)	3,60	(0,57)	6,19	(0,80)	10,90	(1,07)	9,82	(0,87)
	200°C	0,71	(0,04)	0,68	(0,06)	11,75	(2,75)	0,63	(0,08)	2,58	(0,10)	4,45	(1,05)	7,82	(1,10)	7,24	(0,96)
	200°C	0,70	(0,08)	0,67	(0,05)	13,00	(1,83)	0,61	(0,14)	2,53	(0,20)	4,17	(0,84)	7,35	(0,88)	7,03	(0,89)
Alburno	Controle	0,80	(0,08)	0,81	(0,05)	-	-	0,71	(0,10)	3,79	(1,07)	5,34	(1,55)	10,12	(2,70)	9,25	(2,29)
	200°C	0,80	(0,08)	0,79	(0,07)	10,06	(0,73)	0,62	(0,15)	3,24	(0,37)	4,67	(0,27)	8,74	(0,73)	8,03	(0,62)
	220°C	0,83	(0,10)	0,77	(0,100)	11,50	(1,99)	0,57	(0,17)	3,04	(0,40)	4,25	(0,31)	7,83	(0,84)	7,72	(0,72)
Transição cerne/ alburno	Controle	0,80	(0,19)	0,82	(0,08)	-	-	0,79	(0,12)	4,00	(1,10)	6,09	(1,09)	11,22	(2,28)	10,06	(1,83)
	200°C	0,78	(0,08)	0,72	(0,08)	12,00	(4,69)	0,67	(0,12)	2,80	(1,05)	4,32	(1,30)	8,03	(2,52)	7,40	(2,13)
	220°C	0,76	(0,11)	0,68	(0,07)	13,00	(4,16)	0,60	(0,10)	2,59	(0,21)	3,72	(0,07)	7,03	(0,18)	6,57	(0,16)

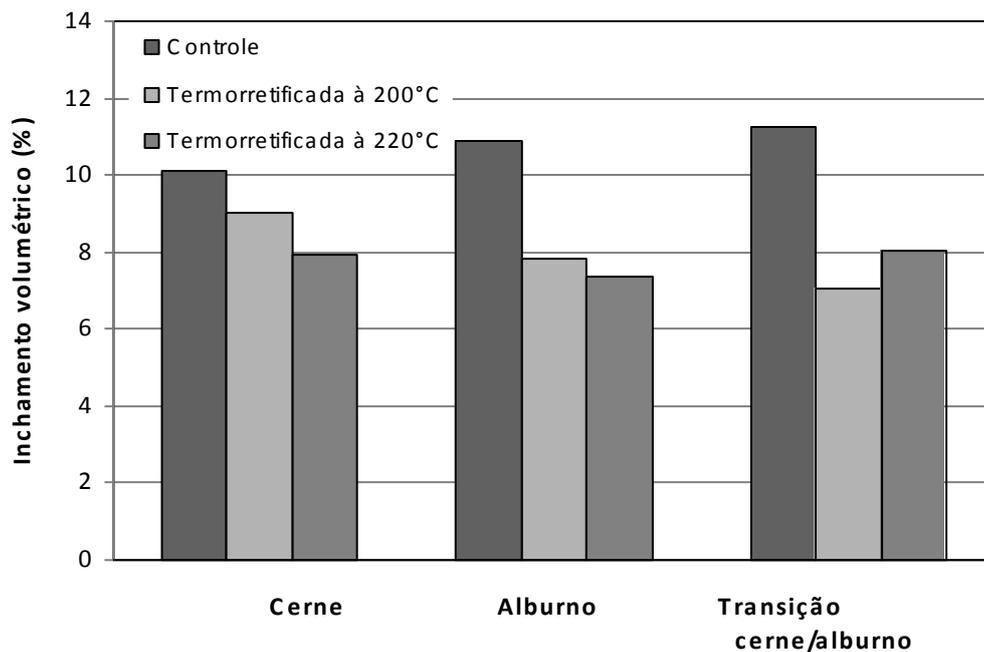
$D_{0\%}$ : densidade anidrida.  $D_{TUE}$ : densidade aparente no teor de umidade de equilíbrio. R: redução ou perda de massa.  $\alpha_{Longitudinal}$ : inchamento linear no sentido longitudinal.  $\alpha_{Radial}$ : inchamento linear no sentido radial.  $\alpha_{Tangencial}$ : inchamento linear no sentido tangencial.  $\alpha_v$ : inchamento volumétrico. RV: retratibilidade volumétrica. M: média. S: desvio padrão.



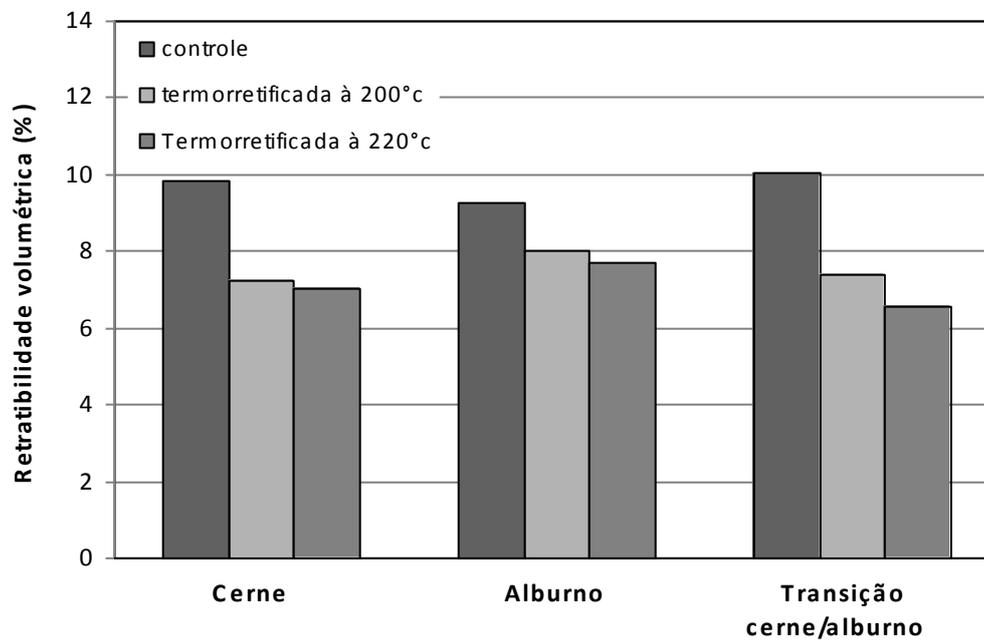
**Figura 2** Perda de massa da madeira de *Corymbia citriodora* após a termorretificação.



**Figura 3** Densidade aparente no teor de umidade de equilíbrio ( $D_{TUE}$ ) da madeira de *Corymbia citriodora* não tratada (controle) e termorretificada.



**Figura 4** Inchamento volumétrico da madeira de *Corymbia citriodora* não tratada (controle) e termorretificada.



**Figura 5** Retratabilidade volumétrica da madeira de *Corymbia citriodora* não tratada (controle) e termorretificada.

## 5.2 Análises obtidas pela espectroscopia no infravermelho

Os espectros obtidos através da espectroscopia do infravermelho para a madeira não tratada e termorretificada a 200 e 220°C são apresentados nas Figuras 6, 7 e 8 respectivamente.

Ao analisarmos os espectros, observa-se para as amostras não termorretificadas e termorretificadas a 200 e 220°C, absorção na faixa de 3420, 3424 e 3425  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (Figuras 6, 7 e 8). Segundo a tabela de valores de absorção no infravermelho para compostos orgânicos esta faixa de absorção refere-se ao grupo funcional O-H (associado), que tem absorção na região de 3600 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ .

A absorção na faixa de 2931, 2930 e 2932  $\text{cm}^{-1}$  correspondem aos grupos funcionais C-H alifáticos dos carbonos primários e secundários da madeira não tratada e tratadas à 200 e 220°C, respectivamente (Figuras 6, 7 e 8).

A absorção na faixa de 1736  $\text{cm}^{-1}$  para madeira não tratada corresponde ao grupo funcional C=O de aldeídos, absorção sujeita a efeitos de conjugação e de efeito indutivo, enquanto que a absorção na faixa de 1720  $\text{cm}^{-1}$ , para as madeiras tratadas, corresponde ao grupo funcional C=O de cetonas.

A absorção na faixa de 1654  $\text{cm}^{-1}$  para madeira não tratada corresponde ao grupo funcional C=C, enquanto que para as madeiras tratadas ocorreu uma absorção de 1624  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao grupo funcional C=C de aromáticos.

Também se observou uma absorção na faixa de 1328 a 1330  $\text{cm}^{-1}$  para madeira não tratada, enquanto que para as madeiras tratadas ocorreu uma absorção de 1324  $\text{cm}^{-1}$ , as quais são correspondentes aos grupos funcionais C-O de ácidos carboxílicos.

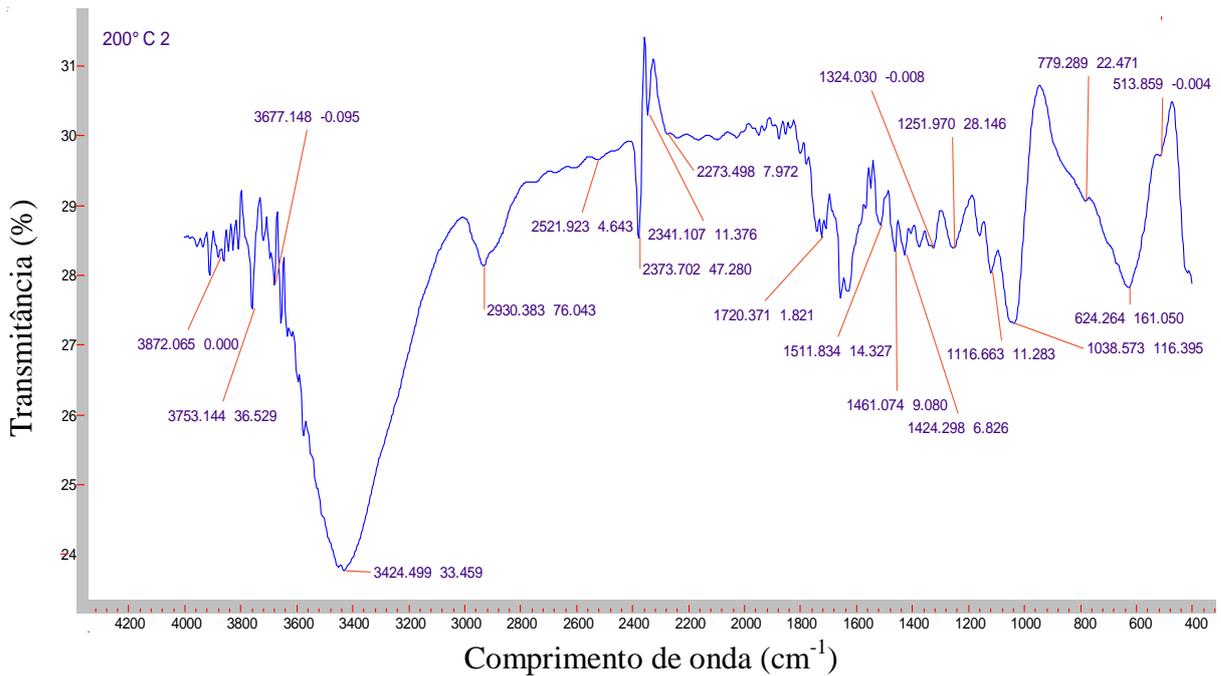
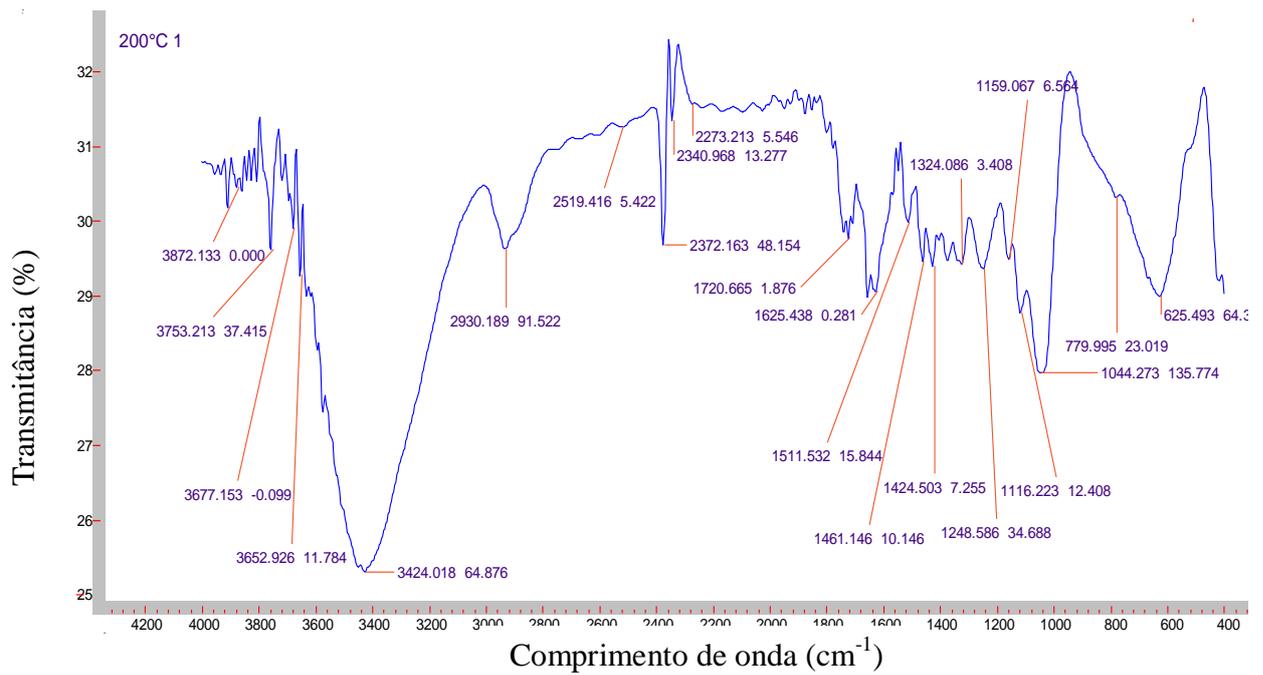
A absorção na faixa de 1245  $\text{cm}^{-1}$  para madeira não tratada, e 1247  $\text{cm}^{-1}$  para as madeiras tratadas, correspondem aos grupos funcionais C-N de alifáticos.

A absorção na faixa de 1047  $\text{cm}^{-1}$  para madeira não tratada, de 1038 a 1044  $\text{cm}^{-1}$  e de 1026 a 1029  $\text{cm}^{-1}$  para madeiras tratada a 200 e 220°C, respectivamente, correspondem ao grupo funcional C-O de alcoois e fenóis, sendo um álcool primário.

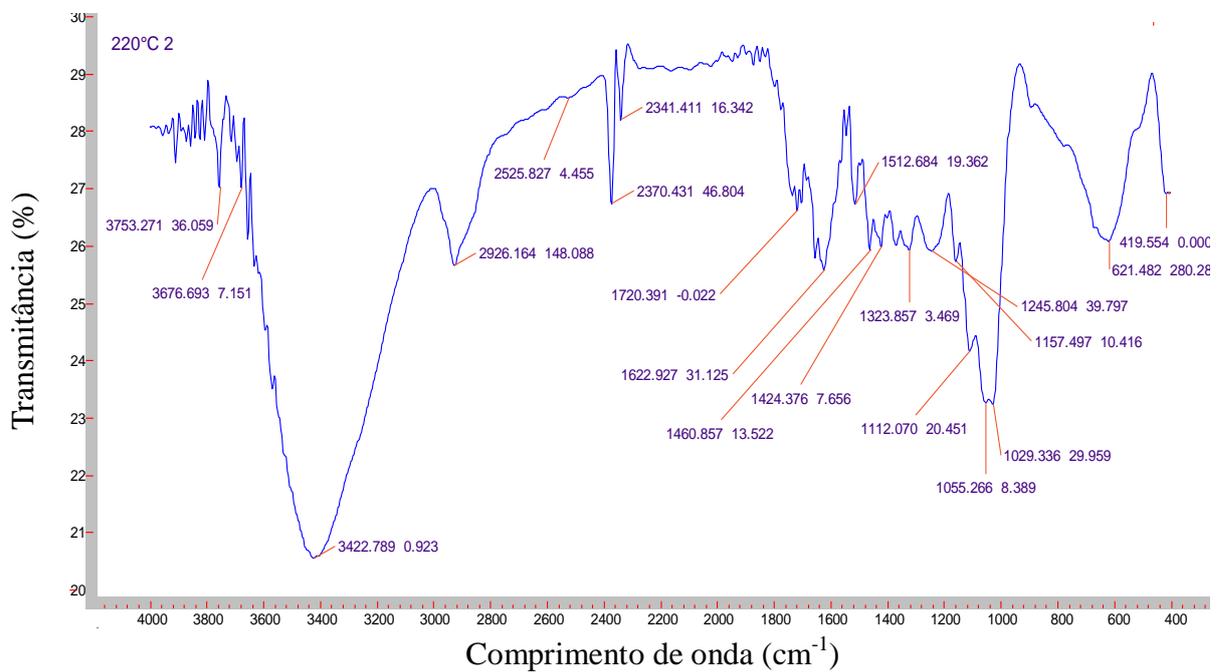
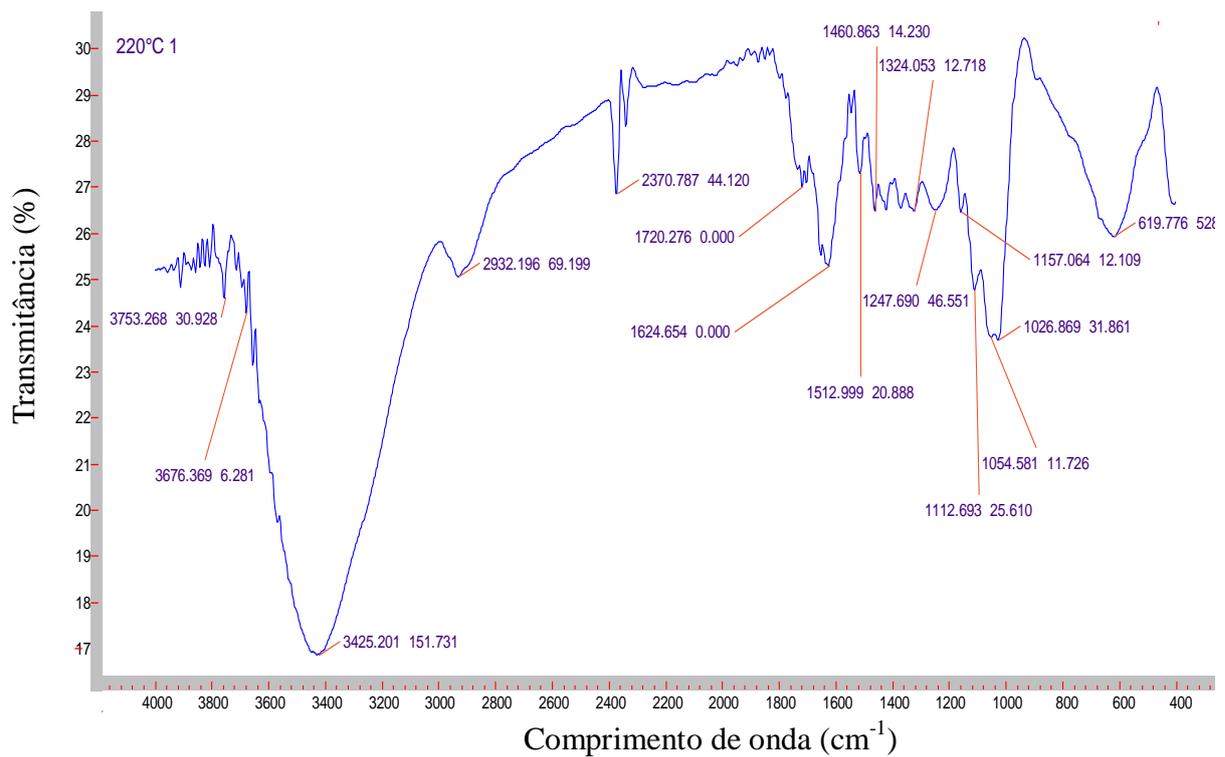
A absorção na faixa de 613 a 617  $\text{cm}^{-1}$  para madeira não tratada, 624 a 625  $\text{cm}^{-1}$  e 619 a 621  $\text{cm}^{-1}$  para madeiras tratadas a 200 e 220°C, respectivamente, correspondem ao grupo funcional  $(\text{CH}_2)_n$ , para  $n > 3$ , deformação angular da cadeia.

A partir dessas informações podemos concluir que ocorreu perda de aldeído, formação de grupos cetônicos conjugados e não conjugados, formação de ligações duplas e perdas de grupos metoxílicos. Esses resultados indicam alterações químicas na madeira de *Corymbia citriodora* submetida a tratamentos térmicos de 200 e 220°C.





**Figura 7** Espectros obtidos pela espectroscopia no infravermelho para a madeira de *Corymbia citriodora* termorretificada a 200°C.



**Figura 8** Espectros obtidos pela espectroscopia no infravermelho para a madeira de *Corymbia citriodora* termorretificada a 220°C.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos para as propriedades físicas e análises químicas da madeira de *Corymbia citriodora* termorretificada à 200 e 220°C, conclui-se que:

1. A densidade anidra diminuiu para as três as posições estudadas, com uma maior variação na posição de transição cerne/alburno no tratamento à 220°C;
2. As amostras termorretificadas a 200 e a 220°C apresentaram uma importante perda de massa a qual variou entre 10% e 13%;
3. Os inchamentos lineares longitudinal, tangencial e radial, e volumétrico, da madeira termorretificada apresentaram valores menores que a madeira não tratada para todas as posições estudadas (cerne, alburno e transição cerne/alburno);
4. A retratibilidade volumétrica diminuiu para as três posições estudadas, após a termorretificação;
5. Esses resultados mostram que a termorretificação à 200 e 220°C agregam uma melhor estabilidade dimensional a madeira de *Corymbia citriodora*;
6. As análises de espectroscopia no infravermelho indicaram a ocorrência de modificações químicas na madeira de *Corymbia citriodora* após o tratamento térmico à 200 e 220°C. Estas análises indicaram perda de aldeído, formação de grupos cetônicos conjugados e não conjugados, formação de ligações duplas e perdas de grupos metoxílicos;
7. Estudos complementares devem ser realizados a fim de entender o efeito dessas modificações químicas nas propriedades físicas e mecânicas da madeira

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, E.N. **O eucalipto**. São Paulo: Chácaras e Quintais, 1939. 122 p.
- BARROSO, A.B. **Silvicultura especial de árvores maderales tropicales**. Cuba Editorial Técnica Científica, 1983. 427 p.
- BOLLAND, D.J.; BROOKER M.H.; CHIPPENDALE, G.M. **Forest trees of Australia**. 4. ed. Melbourne: CSIRO, 1994. 703 p.
- BOONSTRA, M., TJEERDSMA, B.; GROENEVELD H. 1998. Thermal Modification of Non-durable Wood Species. 1. The Plato Technology: thermal modification of wood. The International Research Group on Wood Preservation, Section 4-Processes, **29 Annual Meeting**, Maastricht, 1998. 13 p.
- BRITO, J.O. **Estudo das influências da temperatura, taxa de aquecimento e densidade da madeira de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus citriodora* sobre os resíduos sólidos da pirólise**. 1992. 81 f. Tese (Livre Docência) Escola Superior de Agricultura de Luiz de Queiroz, Piracicaba.
- BRITO, J.O. Estudo preliminar de retificação térmica da madeira de eucalipto. In: Congresso Florestal Brasileiro, 7, **Anais...** Curitiba: SBS/SBEF, 1993. 774 p.
- BRUNETTI M; CREMONINI C.; CRIVELLARO A.; FECI E.; PALANTI S.; PIZZO B.; SANTONI I.; ZANUTTINI R. Thermal treatment of hardwood species from Italian plantations: preliminary studies on some effects on technological properties of wood. **ISCHP**, Québec, 2007, v.7, p.325-332.
- DIRCKX, O. **Étude du comportement photochimique d'Abies grandis sous irradiation solaire**. Tese (doutorado em Sciences du bois) Université de Nancy I, 1988
- DIRCKX, O.; TRIBOULOT-TROUY, M.C.; MERLIN, A.; DEGLISE, X. Modifications de la couleur du bois d'Abies grandis exposé à la lumière solaire. **Ann Sci For** 49: 425-447, 1992.
- DIROL, D.; GUYONNET, R. **Durability by retification process**. International Research Group on Wood Preservation, Section 4-Processes, N° IRG/WP 93-40015. 1993.
- DUCHEZ, L.; GUYONNET, R. **Principles and applications of wood rectification**. Disponível em: <<http://techtp.com/twpapers/fao>>. Acesso em: 20 mar. 2002.
- DURLO M.A.; MARCHIORI J.N.C. **Tecnologia da madeira: Retratibilidade**. Santa Maria, CEPEF/FATEC, 1992. 33p. (Série técnica, 10).
- FERREIRA, M.; SIMÕES, J.W.; SCANAVACA JÚNIOR, L. Variação entre procedências, raças locais e progênies de *E. citriodora* Hook e suas implicações no melhoramento genético. **Série Científica**. IPEF, v.1, p.1 -19, 1993.

GOHAR, P.; GUYONNET, R. Development of Wood rectification process at the industrial stage. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WOOD PRESERVATION, 4, 1998, Cannes. **Resumes...** Cannes: IRG, 1998. p. 173-178

GUEDIRA, F. **Pyrolise lente de la biomasse: comportement compare des tourteux d'olives, de la bagasse de canne a sucre et la sciure de bois (Pin maritime)**. 1988. 122 f. Tese de doutorado, Université Mohamed, Maroc.

HILL, K.D.; JOHNSON, L.A.S. Sistematic studies in eucalyptus. A revision of the bloodwoods, genus *corymbia* (Myrtaceae). **Telopea**, v.6, p. 173-505, 1995.

HILLIS, W.E.; BROWN, A.G. (Eds), **Eucalyptus for wood products**. Melbourn: CSIRO, 1978. 434 p.

JÄMSÄS, S.; VIITANIEMI, P. Heat treatment of wood better durability without chemical. In: RAPP, A.O. (Ed.). Review on heat treatments of wood. Cost Action E22. **Proceedings...** Special Seminar, Antibes, France, 2001 p.17-22.

KAILA, P. Architecture en Finlandia: tecnologia de la construcción: los paneles. **Revista Internacional para la Industria Maderera para Latino América**, [S.l.], v. 19, n. 202, p. 8-19, 1999.

KALNINS A.M. 1966. Surface characteristics of Wood as they affect durability of finishes, Part II. Photochemical degradation of wood. Us for serv Rés Paper FPI 57:23-60.

KOLLMAN, F.; FENGEL D. Photosensitive groups in lignin and lignin model compouds. **Holz Roh-Werkstoff** 21 p77-85, 1965.

KROKAN, F.J.N. **Inventário Florestal das áreas reflorestadas no Estado de São Paulo**. São Paulo: Secretária do estado de Meio Ambiente/ Instituto Florestal, 2002. 148p.

LELLES, J.G.; REZENDE, J.L.P. **Considerações gerais sobre tratamento preservativo da madeira de eucalipto**. Informe Agropecuário. 1986. 89 p.

LIMA, J.T.; BRESSE, M.C.; CAHALAN, C.M. Variation in wood densidy mechanical properties in Eucalyptus clones. In: The future of eucalyptus for wood products. 2000, Launceston, Tasmania. **Proceedings ...** Launceston: IUFRO.

MAZET, J.F. **Couleur et qualité des placages de vhené et étude de leur comportement photochimique**. Tese (Doutorado em Ciências da Madeira) Nancy I University p. 282-291, 1988

OLIVEIRA, J.T.; TOMASELLO M.; SILVA J.C. Resistência Natural da Madeira de Sete Espécies de Eucalipto ao Apodrecimento. **Revista Árvore** vol. 29, 2005, p. 993-998

PESSOA, A.M.C. **Termorretificação da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill Ex Maiden (Myrtaceae) submetida ao cupim de madeira seca, *Cryptotermes brevis* (Walker, 1853) (Isoptera: Kalotermitidae) para teste de resistência**. 2002. 39 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) Escola Superior de Agricultura de Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2002.

PINCELLI, A.L.P.S.; BRITO, J.O.; CORRENTE, J.E. Avaliação da termorretificação sobre a colagem na madeira de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **Scientia**

**Forestalis**, Piracicaba, n. 61, p. 122-132, 2002.

QUIRINO, W.F. Preservação de estacas e mourões de cerca por retificação térmica e impregnação de pirolenhos e alcatrões. Relatório final de projeto de pesquisa, LPF/IBAMA-PNUD/FAO- UnB, Brasília, 1997. 25 p.

QUIRINO, W.F. Utilização energética de resíduos vegetais. Brasília: IBAMA/LPF, 2003.

QUIRINO, W.F.; VALE, A.T. **Retificação térmica de *Eucalyptus grandis***. Floresta, Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná-FUPEF, Edição Especial, p.60-66, 2002.

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

REIS, M. S. Variation in decay resistance of four wood specie from Southeastern Brazil. **Holzforchung**, v. 27, n. 3, p.103-11, 1973.

SAILER, M., RAPP, A.; LEITHOFF H. Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil-heat treatment. International Research Group on Wood Preservation, Section 4-Processes, N° IRG/WP 00-40162. 2000.

SANDERMANN W.; SCHLAMBOM F. On the effect of filtered ultra-violet light on Wood-Part I and Part II. **Holz Roh-Werkstoff** 20, p. 245- 285, 1962.

SHAFIZADEH, V.; DeGROOT, W.F. Combustion Characteristics of cellulosic fuels. In: **Thermal uses and properties of carbohydrates and lignins**. Academic Press, New York, San Francisco, London, p.1-17, 1974.

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

VERGNET, L.F. **Torrefied wood: characteristics, economics and prospects at the present stage of process development**. Nogent Sur Marne: CIRAD, Head of Energy Department, 1988.

VIITANIEME, P., JÄMSA, S.; H. VIITANEN **Method for improving biodegradation resistance and dimensional stability of cellulosic products**. United States Patent N° 5678324 (US005678324). 1997.

VOVELLE, C.; MELLOOTTEE, H. Modelisation de la pyrolyse oxydante ou noxydante de bois ou de déchets végétaux à partir de leurs composants. In: PALZ, W.; CHARTIER, P. (Eds.). **Energy from biomass**. 2. ed. London: Applied Sciences, 1982. p. 925-929.

[www.http://ube164.pop.com.br/repositorio/4488/meusite/instrumetal/espectrometria](http://ube164.pop.com.br/repositorio/4488/meusite/instrumetal/espectrometria).  
Acessado em, 12 de maio de 2009.

[www.http://ht.wikipedia.org/wiki/espectroscopia\\_de\\_infravermelho](http://ht.wikipedia.org/wiki/espectroscopia_de_infravermelho)>.

Acesso em, 16 de maio de 2009.

[www.http://geocities.com/vienna/choir/9201/tabela\\_de\\_absorcao\\_no\\_infravermelho.htm](http://geocities.com/vienna/choir/9201/tabela_de_absorcao_no_infravermelho.htm)

Acessado em, 12 de junho de 2009

## ANEXO

Tabela de valores de absorção no infravermelho para compostos orgânicos (adaptada de [www.http://geocities.com/vienna/choir/9201/tabela de absorção no infravermelho.htm](http://geocities.com/vienna/choir/9201/tabela_de_absorcao_no_infravermelho.htm)).

### 1) 3.600 - 2.700 cm<sup>-1</sup>

A absorção nesta região é associada às vibrações de deformação axial nos átomos de hidrogênio ligados a carbono, oxigênio e nitrogênio (C-H, O-H e N-H). Cuidados devem ser tomados quanto à interpretação de bandas de fraca intensidade, uma vez que estas podem ser harmônicas (2 vezes a frequência de bandas fortes na região de 1.900 - 1550 cm<sup>-1</sup>).

Número de ondas (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Comentários
3.640 - 3.610	O-H (livre)	Banda fina, mais forte quando medida em solução diluída.
3.600 - 3.200	O-H (associado)	3.600 - 3.500: Banda fina resultante de ligações diméricas. 3.400 - 3.200: Banda forte, larga, resultante da associação polimérica. A intensidade da banda depende da concentração.
3.200 - 2.500	O-H (quelato)	Ligação de hidrogênio intramolecular com C=O, NO <sub>2</sub> : Banda larga, de intensidade normalmente fraca e a frequência é inversamente proporcional à força da ligação.
3.500 - 3.070	N-H	a) NH <sub>2</sub> livre em aminas primárias - aminas primárias alifáticas: ~ 3.500 - aminas aromáticas: ~ 3.400 b) NH <sub>2</sub> livre em amidas: 3.500 - 3.400 c) NH <sub>2</sub> associado em aminas primárias - aminas alifáticas e aromáticas: 3.400 - 3.100 d) NH <sub>2</sub> associado em amidas: 3.350 - 3.100 e) NH livre em aminas secundárias: - aminas primárias alifáticas: 3.350 - 3.300 - aminas aromáticas: ~ 3.450 - pirróis, indóis: ~ 3.490 f) NH livre em amidas: 3.460 - 3.420 g) NH associado em aminas secundárias: 3.400 - 3.100 h) NH associado em amidas: 3.320 - 3.070
~ 3.300	C-H de alcinos	Confirmado pela presença de uma banda de 2.260 - 2.100 (C≡C).
3.080 - 3.020	C-H de alcenos	
2.960 - 2.850	C-H alifáticos	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> (carbonos prim. e sec.): 2.960 - 2.850 CH (carbono terc.): 2.890 - 2.880
2.820 e 2.720	C-H de aldeídos	

2) 2.300 - 1.900  $\text{cm}^{-1}$

A absorção nesta região é associada às vibrações de deformação axial de triplas ligações e duplas acumuladas.

Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional	Comentários
2.275 - 2.250	$\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (isocianatos)	Banda de forte intensidade
2.260 - 2.200	$\text{C}\equiv\text{N}$ (nitrilas)	a) Nitrilas conjugadas: 2.235 - 2.210 b) Nitrilas não conjugadas: 2.260 - 2.240
2.260 - 2.100	$\text{C}\equiv\text{C}$	Pode estar ausente em acetilenos simétricos.
~ 2.260	$\text{N}\equiv\text{N}$ (sais de diazônio)	
2.175 - 2.140	$\text{SC}\equiv\text{N}$ (tiocianatos)	
2.160 - 2.120	$-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (azidas)	
~ 2.150	$\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (cetenas)	
2.140 - 1.990	$\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (isotiocianatos)	Banda larga e intensa.
~ 1950	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$ (alenos)	Doas bandas para alenos terminais ou ligados a grupos de efeito -I.

3) 2.300 - 1.900  $\text{cm}^{-1}$

A absorção nesta região é associada às vibrações de deformação axial de duplas ligações (não acumuladas) e deformações angulares de N-H e  $-\text{NH}_2$ . Na maioria dos casos, a posição da banda pode ser alterada por efeitos de conjugação ou efeito indutivo dos grupos substituintes.

Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo funcional	Comentários
2.275 - 2.250	$\text{N}=\text{C}=\text{O}$ (isocianatos)	Banda de forte intensidade.
2.260 - 2.200	$\text{C}\equiv\text{N}$ (nitrilas)	a) Nitrilas conjugadas: 2.235 - 2.210 b) Nitrilas não conjugadas: 2.260 - 2.240
2.260 - 2.100	$\text{C}\equiv\text{C}$	Pode estar ausente em acetilenos simétricos.
~ 2.260	$\text{N}\equiv\text{N}$ (sais de diazônio)	
2.175 - 2.140	$\text{SC}\equiv\text{N}$ (tiocianatos)	
2.160 - 2.120	$-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ (azidas)	
~ 2.150	$\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (cetenas)	
2.140 - 1.990	$\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (isotiocianatos)	Banda larga e intensa.
~ 1950	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$ (alenos)	Doas bandas para alenos terminais ou ligados a grupos de efeito -I.

#### 4) 2.300 - 1.900 cm<sup>-1</sup>

A absorção nesta região é associada às vibrações de deformação axial de duplas ligações (não acumuladas) e deformações angulares de N-H e -NH<sub>2</sub>. Na maioria dos casos, a posição da banda pode ser alterada por efeitos de conjugação ou efeito indutivo dos grupos substituintes.

Número de ondas (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Comentários
1.820 e 1.760	C=O de anidridos	Aparecem duas bandas, correspondentes aos dois grupos C=O.
1.815 - 1.790	C=O de cloreto de acila	Conjugação desloca a banda cerca de 20 cm <sup>-1</sup> para frequência mais baixa.
1.760 e 1.710	C=O de ác. carboxílicos	O monômero tem banda de ~ 1.760 e o dímero, ~ 1.710. Às vezes não se observa essa banda em solventes polares.
1.750 - 1.740	C=O de ésteres	Absorção sujeita a efeitos de conjugação e de efeito indutivo.
1.740 - 1.720	C=O de aldeídos	Absorção sujeita a efeitos de conjugação e de efeito indutivo.
1.720 - 1.700	C=O de cetonas	Somente para cetonas acíclicas (dialquil-cetonas).
1.700 - 1.630	C=O de amidas	a) Amidas não substituídas - livres: ~ 1.690 - associadas: ~ 1.650 Efeito de conjugação ou efeitos indutivos causam deslocamento de cerca de 15 cm <sup>-1</sup> para frequência mais alta. Em amidas cíclicas a frequência é aumentada de cerca de 40 cm <sup>-1</sup> por unidade de decréscimo do tamanho do anel. b) Amidas N-substituídas: 1.700 - 1.630 c) Amidas N,N-substituídas: 1.670 - 1.630 Apresentam uma única banda.
1.675 - 1.645	C=C	Intensidade usualmente de fraca a média. As bandas estão ausentes em alcenos simétricos. A presença de uma ou duas bandas adicionais de 1.650 - 1.600 ocorre em alcenos conjugados.
1.600, 1.580, 1.500 e 1.450	C=C de aromáticos	Vibrações de núcleos aromáticos. A banda de 1.580 é intensa quando o grupo fenila é conjugado com insaturações ou mesmo ligado a átomos com pares de elétrons livres. A banda de 1.450 geralmente é obscurecida e a banda de 1.500 é normalmente mais forte.
1.590 - 1.550	NH <sub>2</sub>	Banda média a forte, correspondente à deformação angular simétrica no plano.
1.560 e 1.350	NO <sub>2</sub>	Bandas fortes de deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente. Ambas estão sujeitas a efeitos de conjugação. (a banda cai -30cm <sup>-1</sup> ).
1.580 - 1495	N-H	Banda fraca de deformação angular, muitas vezes obscurecida pela banda de 1.560 de aromáticos. Esta banda também é usada para caracterizar aminas e amidas secundárias.

#### 5) 1.500 - 600 cm<sup>-1</sup>

A absorção nesta região é associada a diversos tipos de vibração: deformações axiais e angulares de ligações C-O, C-N, C-C e C-X.

Número de ondas (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Comentários
1.470 - 1.430	CH <sub>2</sub>	Deformação angular de -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - sendo que para n > 3 a banda aparece na região por volta de 720 (deformação angular de cadeia).
~ 1.420	CH <sub>2</sub> adjacente a carbonila	Deformação angular.
1.390 - 1.370	CH <sub>3</sub>	Deformação angular. Em caso de dimetil geminal, a banda aparecerá como um duplete.
1.400 - 500	C-X (X = halogênio)	a) C-F: 1.400-1.000 b) C-Cl: 800-600 c) C-Br: 750-500 d) C-I: ~ 500
1.350 - 1.310 e 1.140 - 1.200	SO <sub>2</sub> (sulfona)	Bandas intensas de deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente.
1.420 e 1.300 - 1.200	C-O de ác. carboxílicos	Aparecem duas bandas de deformação axial, devido ao acoplamento da deformação angular no plano da ligação O-H e a deformação axial de C-O.
1.300 - 1.050	C-O de ésteres	a) Ésteres saturados: 1.300 - 1.050 b) Ésteres insaturados e aromáticos: 2 bandas (1.300 - 1.250 e 1.200 - 1.050)
1.275 - 1.020	C-O de éteres	a) Éteres alifáticos: 1.070 - 1.150 b) Éteres aromáticos e vinílicos: 2 bandas (1.200 - 1.275 e 1.020 - 1.075)
1.200 - 1.050	C-O de álcoois e fenóis	a) Álcool prim: ~ 1.050 b) Álcool sec: ~ 1.100 d) Álcool terc: ~ 1.150 e) Fenóis: ~ 1.200
1.340 - 1250	C-N de aromáticos	
1.280 - 1.180	C-N de alifáticos	
1.060 - 1.040	S=O (sulfóxido)	Esta banda é deslocada de 10 a 20 cm <sup>-1</sup> para frequência mais baixa por efeito de conjugação. Grupos metileno na posição alfa dão origem a uma banda de ~ 1.415.
990 e 910	RCH=CH <sub>2</sub>	Deformação angular fora do plano.
~ 920	O-H	Banda larga (deformação angular) de média intensidade, devido à deformação angular fora do plano da C=O de ác. carboxílicos.
895 - 885	R <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	
840 - 790	R <sub>2</sub> C=CHR	C-H fora do plano.
730 - 675	-CH=CH-	C-H fora do plano.
770 - 730 e 710 - 690	Anel aromático	Deformação angular de 5 H adjacentes (anéis monossustituídos).
770 - 735	Anel aromático	Deformação angular de 4 H adjacentes (anéis orto-sustituídos). Outros exemplos: piridina orto-sustituída, naftalenos não substituídos em um dos anéis.
810 - 750 e 710 - 690	Anel aromático	Deformação angular de 3 H adjacentes (anéis meta-sustituídos e 1,2,3-trissustituídos). Outros exemplos: naftalenos monossustituídos na posição alfa.
860 - 800	Anel aromático	2 H adjacentes (anéis para-sustituídos e 1,2,3,4-tetrassustituídos).
900 - 860	Anel aromático	H isolado: pode estar presente no benzeno meta-dissustituído, além de outros aromáticos. A banda tem intensidade fraca
790 - 730	Grupos etila e propila	Deformação angular ("rocking"). a) Etila: 790 - 720 b) Propila: 745 - 730
~ 720	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - (para n > 3)	Deformação angular de cadeia ("rocking").