

**UFRRJ**  
**INSTITUTO DE FLORESTAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS**  
**AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

**DISSERTAÇÃO**

**Propriedades tecnológicas e qualidade de adesão de madeiras de**  
*Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* termorretrificadas

**Cintia Silva Nunes**

**2012**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE FLORESTAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS  
AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

**PROPRIEDADES TECNOLÓGICAS E QUALIDADE DE ADESÃO DE  
MADEIRAS DE *Corymbia citriodora* E *Eucalyptus pellita*  
TERMORRETIFICADAS**

**CINTIA SILVA NUNES**

*Sob a orientação da Professora*  
**Rosilei Aparecida Garcia**

*e*

*Co-orientação dos Professores*  
**Alexandre Miguel do Nascimento**  
**Roberto Carlos Costa Lelis**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências** no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais

Seropédica, RJ  
Junho de 2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE FLORESTAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

**CINTIA SILVA NUNES**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 29/06/2012

---

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

---

Graziela Baptista Vidaurre. Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. UFES

---

Alexandre Monteiro de Carvalho. Prof. Dr. UFRRJ

## DEDICATÓRIA

*A todos aqueles que mesmo em meio às dificuldades  
perseveram porque sabem que é preciso força para  
sonhar e perceber que a estrada vai além do que se vê.  
A todos os que acreditaram, sonharam e se dedicaram  
para a realização deste trabalho.  
Aos meus familiares, em especial à minha querida irmã  
Audinéia, minha mãezinha Anadília e ao meu noivo  
Julio.  
Aos amigos Rafael Sampaio e Mirian Nunes Botelho.*

## AGRADECIMENTOS

À Deus por me conceder essa realização.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) e ao Programa de Reestruturação e Expansão das Universidades Federais (REUNI) pela concessão da bolsa de estudos.

À minha orientadora Rosilei A. Garcia e aos meus co-orientadores Alexandre Miguel do Nascimento e Roberto Carlos Costa Lelis por toda atenção, dedicação e amizade.

Aos Professores Heber dos Santos Abreu, João Vicente de Figueiredo Latorraca e Marcos Gervasio Pereira por permitir a utilização da infraestrutura dos laboratórios.

Aos meus familiares pela força, incentivo, ensinamentos e zelo.

Ao meu noivo Julio pela dedicação, companheirismo, incentivo e compreensão.

Aos técnicos Dinaldo, Daniel, Apolinário e Zé Carlos por toda ajuda e amizade.

Aos anjos Rafael Sampaio, Mirian Nunes Botelho, Carolina Valois, Michele Catanhem, Michele Santana, Bruno da Silva Couto, Charles de Oliveira, Guilherme, Giseli e Renix por toda ajuda. Aos amigos, Danilo, Clessio, Ananias, Pablo, Ana, Giseli, Michael, Carlos Henrique, Dilene, Rafael Cipriano, Julio Cesar Feitosa, Fernandes, Vanessa Francieli e Vital Silva por todo auxílio e pela amizade.

## RESUMO

NUNES, Cintia Silva. **Propriedades tecnológicas e qualidade de adesão de madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* termorretificadas.** 2012. 56p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

O tratamento de termorretificação proporciona à madeira características desejáveis tais como maior estabilidade dimensional, maior durabilidade natural e, em alguns casos, alteração da cor original. Entretanto, o tratamento também pode alterar drasticamente as características físicas e químicas das superfícies da madeira, as quais afetam a qualidade de adesão e a aplicação de revestimentos. Neste contexto, os objetivos deste estudo foram: (1) avaliar o efeito dos tratamentos nas propriedades físicas (densidade, teor de umidade de equilíbrio e perda de massa) da madeira de *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson e *Eucalyptus pellita* F. Muell.; (2) determinar o efeito dos tratamentos termorretificadores na alteração da cor da madeira de ambas as espécies; (3) avaliar o efeito dos tratamentos na qualidade de adesão de juntas coladas através de testes de resistência ao cisalhamento; e (4) avaliar o efeito das alterações físicas e químicas causadas pela termorretificação nas características de adesão. A termorretificação foi realizada em um forno mufla elétrico laboratorial a 180 e 200°C. As medições de cor foram realizadas no espaço CIE-L\*a\*b\* com o auxílio do espectrofotômetro portátil CM-2600d. Os ensaios de cisalhamento das juntas de madeira colada e das madeiras sólidas foram realizados segundo as normas ASTM D 905 e ASTM D 143, respectivamente. Foram utilizados três tipos de adesivos: resorcinol, resorcinol-tanino 80:20 e resorcinol-tanino 60:40. A densidade aparente e o teor de umidade de equilíbrio das madeiras de ambas as espécies foram reduzidos pela termorretificação. Ambas as madeiras apresentaram perda de massa, sendo esta crescente com o aumento da temperatura e mais acentuada para a madeira de *Eucalyptus pellita*. A cor original das madeiras foi alterada pelo tratamento, principalmente para o *Eucalyptus pellita*. A resistência ao cisalhamento da madeira sólida e das juntas coladas de ambas as espécies foi severamente afetada pelos tratamentos termorretificadores. O adesivo resorcinol-tanino 80:20 apresentou o melhor desempenho para as madeiras não termorretificadas de ambas as espécies; entretanto, após a termorretificação, o tipo de adesivo não afetou a resistência ao cisalhamento. As juntas coladas das amostras de madeiras termorretificadas apresentaram uma alta porcentagem de falhas na madeira devido à maior porosidade e maior penetração do adesivo. A acidez das amostras da madeira termorretificada afetou a resistência ao cisalhamento e apresentou uma forte correlação com o teor de umidade de equilíbrio devido à degradação das hemiceluloses. Os tratamentos termorretificadores a 180 e 200°C são extremamente severos para as madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*.

**Palavras-chave:** resistência ao cisalhamento, cor da madeira, termorretificação.

## ABSTRACT

NUNES, Cintia Silva. **Technological properties and adhesion quality of the heat-treated *Corymbia citriodora* and *Eucalyptus pellita* woods.** 2012. 56p. Dissertation (Master Science in Environmental and Forest Sciences). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2012.

Heat treatment provides desirable characteristics to the wood such as higher dimensional stability, higher natural durability and, in some cases, changes on original color. However, the treatment can also drastically alter the physical and chemical characteristics of wood surfaces, which affect the adhesion quality and coating application. In this context, the objectives of this study were: (1) to evaluate the effect of heat treatments on physical properties (density, equilibrium moisture content and mass loss) of *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson and *Eucalyptus pellita* F. Muell. woods; (2) to determine the effect of heat treatment on color change of both woods; (3) to evaluate the effect of heat treatments on adhesion quality of glued joints by shear strength testing; and (4) to evaluate the effect of physical and chemical modifications following heat treatment on adhesion characteristics. Heat treatments were performed in a laboratorial electric oven at 180 and 200°C. Color measurements were carried out on the CIE-L\*a\*b\* space by using the CM-2600d portable spectrophotometer. Shear strength tests of the glued joints and solid woods were performed according to ASTM D 905 and ASTM D 143 standards, respectively. Three adhesive types were used: resorcinol, resorcinol-tannin 80:20 and resorcinol-tannin 60:40. Density and equilibrium moisture content of both wood species were reduced by heat treatment. Both woods had mass loss, which increased with the increase of temperature and was more pronounced for *Eucalyptus pellita*. The original color of the woods changed following heat treatment, mainly to *Eucalyptus pellita*. The shear strength of solid wood and glued joints of both species was severely affected by heat treatments. The resorcinol-tannin 80:20 adhesive showed the best performance for untreated woods, however, after heat treatment, the adhesive type did not affect the shear strength. Glued joints of heat-treated woods had high percentage of wood failure due to higher porosity and adhesive penetration. The acidity of heat-treated woods affected the shear strength and presented a strong correlation with equilibrium moisture content due to degradation of hemicelluloses. Heat treatments at 180 and 200°C are extremely severe to *Corymbia citriodora* and *Eucalyptus pellita* woods.

**Key words:** shear strength, wood color, heat treatment.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Delineamento experimental utilizado para a colagem das juntas de madeira de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> .....	23
<b>Tabela 2.</b> Valores médios obtidos para as propriedades físicas das madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> antes e após os tratamentos termorretificadores.....	28
<b>Tabela 3.</b> Valores médios obtidos para as coordenadas colorimétricas das madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> antes e após os tratamentos termorretificadores.....	32
<b>Tabela 4.</b> Valores médios obtidos para as variações das coordenadas colorimétricas e a variação total de cor das madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> após os tratamentos termorretificadores.....	33
<b>Tabela 5.</b> Resultados obtidos para as propriedades físicas e químicas dos adesivos.....	35
<b>Tabela 6.</b> Valores médios obtidos para o pH das madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> não termorretificadas e termorretificadas.....	36
<b>Tabela 7.</b> Valores médios obtidos para a resistência ao cisalhamento das juntas coladas e das madeiras sólidas, densidade e teor de umidade de equilíbrio de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> não termorretificadas e termorretificadas.....	37
<b>Tabela 8.</b> Valores de F obtidos pela análise de variância (ANOVA) para a resistência ao cisalhamento das juntas coladas das madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> ..	38
<b>Tabela 9.</b> Valores de F obtidos pela análise de variância (ANOVA) e valores de Z obtidos pelo teste de Wilcoxon-Mann-Whitney para a comparação entre as médias das propriedades físicas da madeira sólida e das juntas de cada tratamento.....	39
<b>Tabela 10.</b> Valores médios obtidos para a porcentagem de falhas na madeira, ângulo e porosidade das madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> não termorretificadas e termorretificadas.....	40
<b>Tabela 11.</b> Análises de correlação entre a resistência ao cisalhamento e as propriedades físicas, falha, ângulo e pH da madeira.....	41



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Aspecto da árvore, das folhas, da casca e da madeira de *Corymbia citriodora* (Hook.) K. D. Hill & L. A. S. Johnson (Fonte: LORENZI et al., 2003; www.rarewoodsandveneers.com).....4
- Figura 2.** Aspecto da árvore, das folhas, da casca e da madeira de *Eucalyptus pellita* F. Muell (Fonte: LORENZI et al., 2003; DOMBRO, 2010).....5
- Figura 3.** Profundidade de penetração do adesivo na estrutura porosa da madeira. (A) *Picea* sp. (conífera). (B) *Fagus sylvatica* L. (folhosa) (Fonte: HASS et al., 2012).....13
- Figura 4.** (A) Forno mufla elétrico laboratorial, da marca Linn Elektro Therm, utilizado para a aplicação dos tratamentos termorretificadores. (B) Sistema de controle de temperatura e tempo de tratamento. (C) e (D) Interior do forno mufla e posicionamento das amostras de madeira (*Eucalyptus pellita*), monitoradas por termopares, antes e após a termorretificação, respectivamente.....18
- Figura 5.** Programa de temperatura vs. tempo dos tratamentos termorretificadores aplicados às madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*. a: aquecimento até 100°C. b: aumento da temperatura de 100°C até a temperatura de termorretificação. c: tratamento de termorretificação. d: resfriamento.....18
- Figura 6.** (A) Espectrofotômetro portátil CM-2600d da Konica Minolta. (B) Placa de calibração do branco CM-A145. (C) Medições de cor nas amostras de madeira (*Eucalyptus pellita*).....20
- Figura 7.** (A) Espaço de cor tridimensional do sistema CIE-L\*a\*b\*. L\*: luminosidade (eixo preto-branco). a\* e b\*: variáveis cromáticas (eixos verde-vermelho e azul-amarelo, respectivamente). (B) Diagrama de cromaticidade (Fonte: KONICA MINOLTA, 1998).....20
- Figura 8.** Caracterização dos adesivos utilizados. (A) Preparo da solução de tanino de acácia negra. (B) Determinação do pH e da temperatura do adesivo. (C) Determinação da viscosidade do adesivo através do método do copo Ford.....21
- Figura 9.** Prensagem das juntas coladas das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* termorretificadas e não termorretificadas .....23
- Figura 10.** (A) Dimensões do corpo de prova para o teste de cisalhamento à compressão paralela às fibras na linha de cola segundo a norma ASTM D 905 (1994). (B) Dimensões do corpo de prova para o teste cisalhamento de madeira sólida segundo a norma ASTM D 143 (1994).....24
- Figura 11.** Método utilizado para determinar a porcentagem de falhas nas madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*.....25
- Figura 12.** Procedimento utilizado para a determinação do pH das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* não termorretificadas e termorretificadas.....26

<b>Figura 13.</b> Densidade das madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> antes e após os tratamentos termorretrificadores à 180 e 200°C.....	29
<b>Figura 14.</b> Teor de umidade de equilíbrio das madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> antes e após os tratamentos termorretrificadores à 180 e 200°C.....	29
<b>Figura 15.</b> Perda de massa das madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> após os tratamentos termorretrificadores à 180°C e 200°C.....	31
<b>Figura 16.</b> Coordenadas de cor L*, a* e b* obtidas para as madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> . (A) Madeiras não termorretrificadas (controle). (B) e (C) Madeiras termorretrificadas à 180 e 200°C, respectivamente.....	34
<b>Figura 17.</b> Cor das madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> antes e após os tratamentos termorretrificadores.....	35
<b>Figura 18.</b> Resistência ao cisalhamento na compressão paralela às fibras para a madeira sólida e as juntas coladas das espécies de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> não termorretrificadas e termorretrificadas. R: resorcinol. RT: resorcinol-tanino.....	38
<b>Figura 19.</b> Porcentagem de falhas na madeira após o ensaio de cisalhamento das juntas coladas para as madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> não termorretrificadas e termorretrificadas. R: resorcinol. RT: resorcinol-tanino. * Não atende os requisitos exigidos pela norma ASTM D 3110 (1994).....	42
<b>Figura 20.</b> Correlação entre a porosidade da madeira e a resistência ao cisalhamento das juntas de madeira de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> .....	44
<b>Figura 21.</b> Correlação entre a porosidade da madeira e a porcentagem de falhas nas madeiras de <i>Corymbia citriodora</i> e <i>Eucalyptus pellita</i> .....	45

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DE LITERATURA .....	3
2.1 Espécies estudadas .....	3
2.2 Tratamento de termorretificação.....	5
2.2.1 Histórico do tratamento .....	5
2.2.2 Propriedades químicas da madeira termorretificada .....	7
2.2.3 Propriedades físicas da madeira termorretificada.....	8
2.2.4 Cor da madeira após a termorretificação.....	10
2.3 Adesão da madeira.....	11
2.3.1 Processo de adesão .....	11
2.3.2 Adesão da madeira termorretificada.....	14
2.4 Adesivos resorcinol e resorcinol-tanino .....	15
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	17
3.1 Material e tratamento de termorretificação.....	17
3.2 Determinação das propriedades físicas da madeira .....	19
3.3 Análises colorimétricas.....	19
3.4 Caracterização dos adesivos .....	21
3.5 Colagem das juntas de madeira.....	22
3.6 Ensaio de resistência ao cisalhamento .....	24
3.7 Determinação da densidade e do teor de umidade das juntas coladas de madeira .....	24
3.8 Determinação da porcentagem de falhas na madeira.....	25
3.9 Determinação da porosidade da madeira .....	25
3.10 Determinação do pH da madeira .....	26
3.11 Análises estatísticas .....	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	28
4.1 Propriedades físicas da madeira antes e após a termorretificação .....	28
4.2 Cor da madeira antes e após a termorretificação .....	31
4.3 Efeito da termorretificação na adesão da madeira .....	35
4.3.1 Propriedades dos adesivos .....	35
4.3.2 pH da madeira.....	36
4.3.3 Resistência ao cisalhamento .....	36
5 CONCLUSÕES .....	47
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	48

## 1 INTRODUÇÃO

No Brasil há 6,5 milhões de hectares de florestas plantadas, dos quais 4,26 milhões de hectares correspondem ao plantio de *Eucalyptus* sp (RODRIGUES, 2009). A madeira de eucalipto tem sido tradicionalmente utilizada nas indústrias de papel e celulose e de painéis à base de madeira devido ao seu rápido crescimento, fácil adaptabilidade e alta produtividade. Entretanto, a madeira sólida apresenta algumas desvantagens tais como baixa durabilidade, baixa estabilidade dimensional e sérios problemas de secagem que limitam sua utilização (UNSAI & AYRILMIS, 2005).

A enorme pressão ambiental vinculada à utilização de espécies nativas tem incentivado pesquisas com a madeira sólida de eucalipto visando fins mais nobres e a aplicação de tratamentos para minimizar os problemas apresentados pelas madeiras dessas espécies. Entre os tratamentos com maior destaque atualmente, pode-se citar a termorretificação, a qual contribui para melhorar algumas características ou propriedades indesejáveis da madeira, entre elas a instabilidade dimensional. Este tipo de tratamento diferencia-se dos demais por não utilizar produtos químicos nocivos ao meio ambiente.

O tratamento de termorretificação consiste em tratar a madeira a altas temperaturas, geralmente entre 150 e 250°C, por períodos que variam entre 15 minutos e 24 horas, dependendo das características do material (espécie, teor de umidade, densidade, dimensões), do processo (temperatura, tempo, presença ou ausência de oxigênio e óleos) e das características desejadas ao produto final (KAMDEM et al., 2002; YILDIZ et al., 2006). 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).

Nos últimos anos, vários trabalhos têm demonstrado as melhorias que o tratamento de termorretificação pode agregar à madeira, sendo elas, principalmente, a maior estabilidade dimensional e maior durabilidade natural (VIITANIEMI & JÄMSÄ, 1994; KAMDEM et al., 2002; ESTEVES et al., 2007a; GARCIA et al., 2012). Entretanto, o tratamento de termorretificação também pode alterar drasticamente as propriedades físicas e químicas das superfícies da madeira, as quais podem afetar a sua qualidade de adesão e a aplicação de revestimentos. Além disso, a madeira termorretificada é menos higroscópica, o que pode alterar a distribuição e a penetração do adesivo (SERNEK et al., 2008). Segundo o Forest Products Laboratory (2010), a secagem e o aquecimento da madeira deterioram as condições físicas e químicas de suas superfícies através da migração dos extrativos para as superfícies, da reorientação das moléculas da superfície e do fechamento dos microporos das paredes celulares de forma irreversível. Desta forma, as superfícies das madeiras termorretificadas podem tornar-se quimicamente inativas à adesão devido a presença de contaminantes químicos e extrativos hidrofóbicos.

Para uma adesão efetiva, o adesivo deve penetrar na estrutura porosa da madeira, sendo a profundidade de penetração dependente do volume de vazios na madeira. Para atingir uma alta resistência das juntas, o adesivo deve penetrar e ancorar em uma profundidade de várias células em uma estrutura celular sólida e não danificada. Estudos realizados por Awoyemi & Jones (2011) mostram que a termorretificação degrada a parede celular e aumenta a sua porosidade.

As madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* apresentam altas densidades e teores de extrativos elevados, que comprometem a penetração do adesivo. Além disso, espécies de altas densidades apresentam maior movimentação em serviço, ou seja, maior

instabilidade dimensional, o que compromete a integridade da linha de cola ao longo do tempo (SERNEK et al., 2008; FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010). Sendo assim, madeiras mais estáveis proporcionariam um melhor desempenho ao adesivo devido ao menor estresse causado pela maior estabilidade dimensional.

Neste contexto, o objetivo geral deste estudo foi avaliar o efeito do tratamento de termorretificação nas propriedades físicas, na alteração da cor original e na qualidade de adesão das madeiras de *Corymbia citriodora* (Hook.) K. D. Hill & L. A. S. Johnson e *Eucalyptus pellita* F. Muell.

Os objetivos específicos foram:

- Determinar o efeito dos tratamentos termorretificadores na densidade aparente, no teor de umidade de equilíbrio e na perda de massa das madeiras;
- Determinar o efeito dos tratamentos termorretificadores na alteração da cor original das madeiras;
- Avaliar a qualidade de adesão de juntas de madeira não termorretificadas e termorretificadas, coladas com os adesivos resorcinol e tanino-resorcinol, através de testes de resistência ao cisalhamento;
- Avaliar o efeito das alterações físicas (densidade, teor de umidade e porosidade) e químicas (acidez da madeira) causadas pela termorretificação nas características de adesão.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Espécies estudadas

Segundo Prado (2008), entre os países localizados nos trópicos, o Brasil é considerado o terceiro com maior área de florestas plantadas, sendo superado somente pela Índia e pela Indonésia, as quais possuem, respectivamente, 18,9 e 8,8 milhões de hectares com plantios florestais. Essas áreas são reflorestadas por espécies de rápido crescimento do gênero *Eucalyptus* ou *Pinus*. Os avanços obtidos através do melhoramento genético e das práticas silviculturais favoreceram o estabelecimento de plantios melhores adaptados, com alta produtividade e de melhor qualidade.

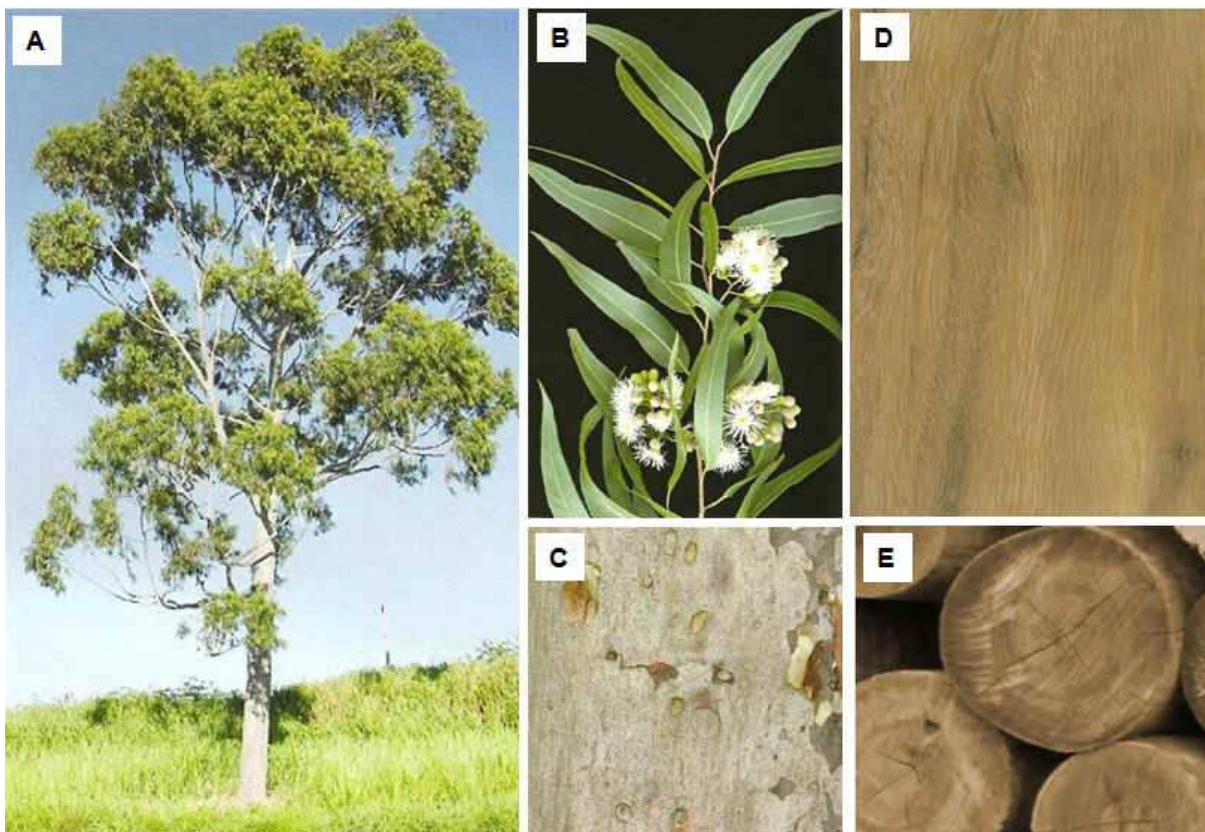
A primeira descrição do gênero *Eucalyptus* foi feita por L'Heeretier de Brutelle e publicada no Sertum Angelicum em Paris em 1788 (ANDRADE, 1939). Atualmente, o gênero contém mais de setecentas espécies conhecidas botanicamente. Dentre estas espécies, as mais utilizadas em plantios de larga escala no mundo são 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 et al., 2000).

Estudos baseados em características morfológicas e moleculares permitiram a reclassificação do gênero *Eucalyptus*. 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 (Família: Myrtaceae) apresenta árvores de grande porte, podendo atingir uma altura superior à 50 m e um diâmetro à altura do peito (DAP) de 1,20 m, de tronco retilíneo, coberto por casca cinza não persistente e de cor pálida (Figura 1) (INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS, 2012).

O *Corymbia citriodora* 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 *Corymbia citriodora* corresponde à 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 *Corymbia citriodora*.

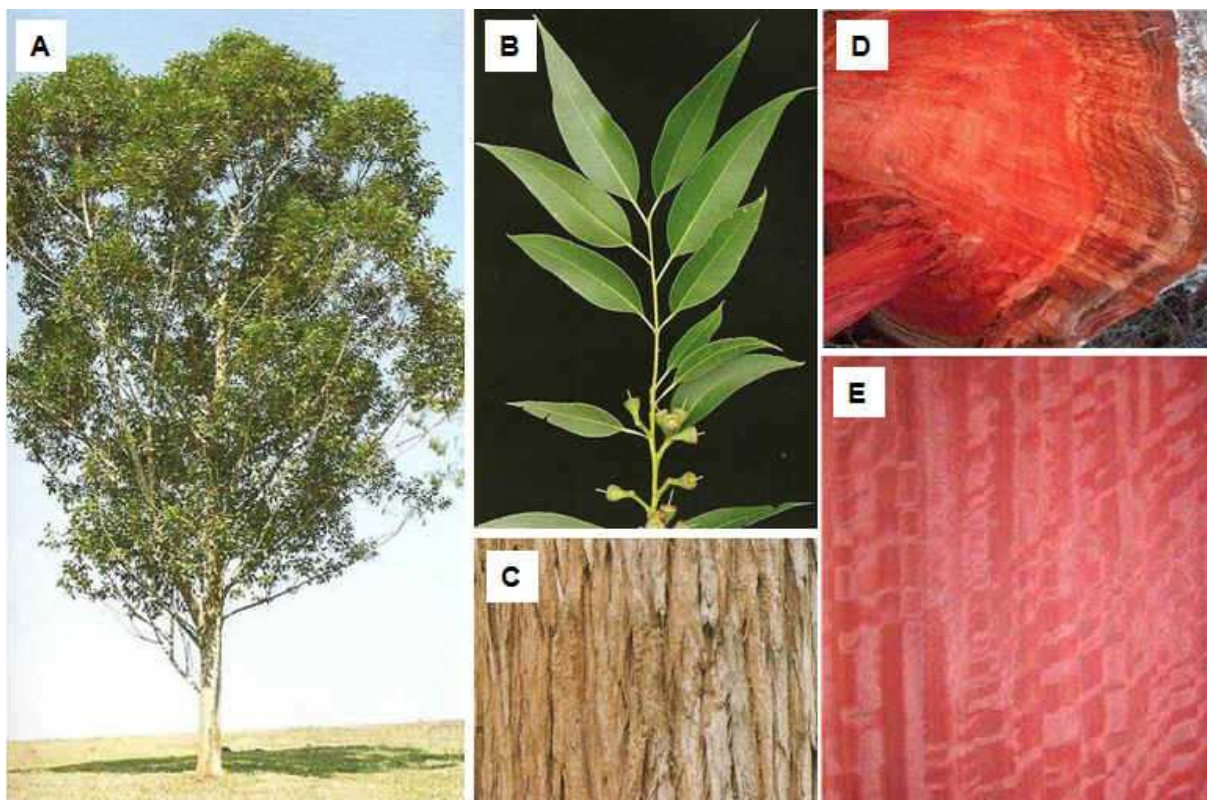
Sua madeira apresenta alta densidade (densidade aparente à 15 % de umidade de 1,04 g.cm<sup>-3</sup> e densidade básica de 0,867 g.cm<sup>-3</sup>), cerne e alburno distintos pela cor, sendo o cerne de cor parda e o alburno branco amarelado, não apresenta brilho, sua textura varia de fina a média e apresenta grã variável podendo ser regular ou irregular (ondulada ou reversa). O cerne é de difícil tratabilidade devido à baixa permeabilidade enquanto que o alburno é bastante permeável. A madeira é resistente ao apodrecimento mas susceptível à ação de xilófagos marinhos. A madeira apresenta boas características de aplainamento, lixamento, furação e acabamento, podendo ser indicada para plantios visando usos múltiplos e sendo utilizada para construções, estruturas, caixotaria, postes, dormentes, mourões, lenha e carvão (BOLLAND et al., 1994; INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2003; INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS, 2012).



**Figura 1.** Aspecto da árvore, das folhas, da casca e da madeira de *Corymbia citriodora* (Hook.) K. D. Hill & L. A. S. Johnson (Fonte: LORENZI et al., 2003; [www.rarewoodsandveneers.com](http://www.rarewoodsandveneers.com)).

A espécie *Eucalyptus pellita* F. Muell (Família: Myrtaceae) apresenta árvores de grande porte, podendo atingir uma altura superior à 40 m e DAP de até 1,0 m, apresentando uma casca fibrosa e fruto grande. Originária da Austrália, esta espécie apresenta tronco retilíneo, coberto por fibras curtas formando uma casca espessa, fissurada e persistente de cor marrom-avermelhada. A Figura 2 apresenta o aspecto da árvore, das folhas, da casca e da madeira de *Eucalyptus pellita*.

A madeira de *Eucalyptus pellita* apresenta cor vermelha-escura, alta densidade (densidade aparente à 12% de umidade de  $0,995 \text{ g.cm}^{-3}$  e densidade básica de  $0,960 \text{ g.cm}^{-3}$ ), grã intercruzada, e cerne de alta durabilidade. A madeira apresenta alta qualidade, podendo ser utilizada para construções e estruturas, sendo indicada também para carpintaria e marcenaria, para a obtenção de postes e mourões e como fonte de biomassa energética (lenha e carvão vegetal) (SHIMIZU & CARVALHO, 2000; QUIQUI et al., 2001; DOMBRO, 2010; INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS, 2012).



**Figura 2.** Aspecto da árvore, das folhas, da casca e da madeira de *Eucalyptus pellita* F. Muell (Fonte: LORENZI et al., 2003; DOMBRO, 2010).

## 2.2 Tratamento de termorreificação

### 2.2.1 Histórico do tratamento

O efeito do tratamento térmico sobre as propriedades da madeira foi investigada pela primeira vez por Tiemann em 1915 (HILL, 2006; OLIVEIRA, 2009; DUBEY, 2010). Segundo Stamm & Hansen (1937), Tiemann tratou a madeira de carvalho vermelho (red oak) utilizando ar seco e vapor aquecido a 150°C durante 4 horas e encontrou uma redução na sorção de umidade entre 10 e 25%, entretanto, o módulo de ruptura (MOR) também apresentou reduções da ordem de 60%.

Em 1916, Betts apresentou em um relatório do Forest Products Laboratory, resultados sobre o efeito do tratamento térmico na redução da higroscopicidade e na resistência da madeira de *Nyssa sylvatica* (black gum) tratadas a 205°C durante 6 horas (STAMM & HANSEN, 1937).

Em 1925, Koehler & Pillow trataram as madeiras de *Sitka spruce* e *Fraxinus* a 138°C por períodos de 1 a 8 dias e obtiveram reduções de 30-40% no teor de umidade de equilíbrio, de 15-25% na resistência à compressão e de 50-75% na resistência à dureza (STAMM & HANSEN, 1937).

Stamm & Hansen (1937) avaliaram o efeito da atmosfera de tratamento nas propriedades da madeira. De acordo com esses autores, as condições atmosféricas em que o tratamento é realizado influencia diretamente na higroscopicidade, na estabilidade dimensional e no aspecto visual da madeira. Atmosferas oxidantes tornam a madeira mais frágil após o tratamento térmico que quando tratada em atmosfera redutora.

Conforme mencionado por Rapp & Sailer (2001), Stamm et al. (1946) observaram que o tratamento térmico Staywood provocou uma redução na resistência à dureza e à abrasão



mas reduziu a higroscopicidade da madeira. Nos anos de 1954 e 1955, Buro estudou o tratamento térmico da madeira sob as diferentes condições de atmosferas gasosas e em banhos de fundição.

De acordo com Rapp & Sailer (2001), ao longo dos anos o tratamento térmico da madeira vem sendo investigado sob diferentes aspectos, entre eles: as modificações químicas ocorridas durante o tratamento (SANDERMANN & AUGUSTIN, 1964; KOLLMANN & FENGEL, 1965; TJEERDSMA et al., 1998; BRITO et al., 2008); o aumento da estabilidade dimensional das madeiras tratadas (KOLLMANN & SCHNEIDER, 1963); e as propriedades mecânicas das madeiras tratadas (RUSCHE, 1973). Em 1973, Burmester aplicou um tratamento térmico sob pressão para melhorar a estabilidade dimensional da madeira, sendo este processo posteriormente melhorado e desenvolvido por Giebeler (1983).

Alguns países europeus como Finlândia e França desenvolveram processos de termoretificação com o intuito de melhorar as propriedades da madeira, à partir dos quais foram obtidas várias patentes, tais como EP0018446 (1982), EP0612595 (1994), EP0623433 (1994), EP0622163 (1994), EP0759137 (1995), US5678324 (1997) (RAPP & SAILER, 2001).

Apesar do histórico do tratamento térmico da madeira iniciar-se no início do século passado, foi somente na década de 90 que os tratamentos térmicos ganharam maior repercussão.

Atualmente, a madeira termoretificada está sendo comercializada principalmente na Europa, Estados Unidos e Canadá, onde vários processos foram patenteados, sendo eles: Retification<sup>®</sup> (França), Bois Perdure<sup>®</sup> (França e Canadá), Oil Heat Treatment-OHT (Alemanha), Plato<sup>®</sup> Wood (Países Baixos), ThermoWood<sup>®</sup> (Finlândia, Suíça e Canadá) e Westwood<sup>®</sup> (Estados Unidos, Canadá, Rússia) (RAPP, 2001; MILITZ, 2002). As principais diferenças entre estes processos são a utilização de oxigênio ou nitrogênio, a presença ou ausência de vapor, processo seco ou úmido e a utilização de óleos (MILITZ, 2002).

Na França existem dois diferentes processos em uso: (1) Retification<sup>®</sup>, desenvolvido pela École des Mines de Saint-Etienne e cuja patente foi adquirida pela Companhia NOW (New Option Wood), também conhecida como RETITECH; e (2) Bois Perdure<sup>®</sup>, desenvolvido pela Companhia BCI-MBS, ambos sendo diferenciados pelo teor de umidade inicial da madeira e pelas condições do tratamento. No processo de Retification<sup>®</sup>, a madeira apresenta um teor de umidade inicial de 12% e é tratada entre 210 e 240°C na presença de nitrogênio enquanto que no processo Bois Perdure<sup>®</sup>, a madeira é fresca e tratada a 230°C sob o vapor gerado pela água contida no próprio material (RAPP, 2001).

No processo OHT, realizado pela MENZ HOLZ na Alemanha, a madeira é tratada em um tanque fechado, imersa em óleo quente com temperaturas variando entre 180 e 220°C durante 2-4 horas, excluindo o tempo de aquecimento inicial e resfriamento pós-tratamento.

No processo ThermoWood<sup>®</sup>, desenvolvido pela VTT na Finlândia, o tratamento apresenta três diferentes fases: (1) secagem da madeira verde à alta temperatura (100-130°C); (2) tratamento térmico a  $190 \pm 2^\circ\text{C}$  (Madeira Thermo-S) ou  $212 \pm 2^\circ\text{C}$  (Madeira Thermo-D) durante 2-4 horas dependendo das características desejadas ao produto final; e (3) resfriamento e reumidificação da madeira à 4-8%.

Nos Países Baixos, a tecnologia Plato<sup>®</sup> é baseada em quatro etapas: (1) hidrotermólise: tratamento térmico a 150-180°C em condição aquosa sob pressão atmosférica (4-5 horas); (2) secagem convencional (3-5 dias); (3) tratamento térmico a 150-190°C sob condições secas (14-16 horas); e (4) acondicionamento (2-3 dias) (RAPP, 2001; MILITZ, 2002).

O processo Westwood<sup>®</sup>, desenvolvido em 2009 pela WestWood Corporation nos Estados Unidos, trata especialmente as madeiras nativas do país. Neste processo, trata-se a madeira serrada, com teor de umidade entre 10 e 12%, a 230-240°C por períodos de 10 à 16 horas ([www.westwoodcorporation.com](http://www.westwoodcorporation.com)).

No Brasil, a empresa TWBrazil (Treated Wood Brazil, Ponta Grossa, Paraná) utiliza um processo chamado TMT «Thermally Modified Timber», sistema conhecido como «Vap HolzSisteme», o qual consiste na aplicação de calor à altas temperaturas (entre 120 e 220°C) utilizando vapor saturado, com eliminação de oxigênio. Este processo têm sido aplicado para madeiras provenientes de reflorestamento (*Eucalyptus* sp, *Pinus* sp e *Tectona grandis* L. f.) e para o bambu (RILLING, 2009).

Vários estudos sobre o tratamento térmico têm sido realizados no Brasil com espécies do gênero *Eucalyptus* visando melhorar algumas propriedades da madeira, tais como a estabilidade dimensional e a durabilidade natural e assim agregar maior valor à essas madeiras (PINCELLI et al., 2002; BRITO et al., 2006; CALONEGO, 2009; PALERMO, 2010; GARCIA et al., 2012). No Brasil, o termo termorretificação (retificação = contração das palavras reticulação e torrefação) têm sido aplicado para se referir à madeira tratada termicamente à temperaturas próximas à 200°C.

Apesar da reconhecida melhoria que o tratamento proporciona à madeira, em termos de estabilidade dimensional e de resistência ao ataque de fungos, ele também causa alterações mecânicas, físicas, químicas e estéticas à madeira. Desta forma, algumas propriedades da madeira termorretificada serão abordadas nos próximos parágrafos.

## **2.2.2 Propriedades químicas da madeira termorretificada**

A madeira quando submetida à altas temperaturas apresenta alteração em seu desempenho, devido à degradação de seus componentes químicos e das paredes celulares (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010; AWOYEMI & JONES, 2011). Essa degradação está relacionada à fatores intrínsecos à madeira, tais como espécie, teor de umidade, dimensões das peças e à fatores inerentes ao processo de termorretificação, sendo eles, a temperatura, o tempo de exposição, o gradiente de temperatura e as condições da atmosfera de tratamento. Após o tratamento, a madeira apresenta uma modificação em suas propriedades, entre elas pode-se citar o aumento da durabilidade biológica, a redução do teor de umidade de equilíbrio, a redução da higroscopicidade, a redução da densidade e de algumas propriedades mecânicas e a alteração da cor (KAMDEM et al., 2002; MAZELA et al., 2004; YILDIZ et al., 2006; GUNDUZ et al., 2009; IBACH, 2010; GARCIA et al., 2012).

Quando as madeiras são tratadas à temperaturas inferiores à 150°C ocorre a volatilização de extrativos e perda de água livre. Em temperaturas superiores à 150°C ocorre a quebra de ligações químicas de produtos menos estáveis e a redução dos grupos hidroxílicos causada pela desidratação da madeira através da perda da água de constituição (BOURGOIS & GUYONNET, 1988).

A termorretificação provoca a ruptura dos grupos acetilas das hemiceluloses e a degradação das hexoses, levando a formação de ácidos carbônicos, principalmente dos ácidos acético e fórmico. Os ácidos formados catalisam as reações de desacetilação dos carboidratos e com a ruptura das unidades de pentoses e hexoses dos açúcares monoméricos, formam-se respectivamente, os aldeídos furfural e hidroximetilfurfural. Em seguida, ocorre a ruptura de algumas ligações da lignina resultando no aumento da concentração de grupos fenólicos, que reagem com os grupos aldeídos (monômeros de furfural e de hidroximetilfurfural) formando um complexo polimérico modificado. Essas reações promovem uma reticulação entre a lignina e os polímeros resultantes da degradação térmica e conseqüentemente reduzem a higroscopicidade das hemiceluloses melhorando a estabilidade dimensional da madeira (REPELLIN & GUYONNET, 2005; TJEERDSMA & MILITZ, 2005).

Segundo Weiland & Guyonnet (2003), as modificações químicas que ocorrem na madeira durante o tratamento de termorretificação auxiliam também no aumento da

durabilidade biológica em relação a degradação causada pelos agentes xilófagos. Esse aumento da durabilidade ocorre através da degradação das hemiceluloses, da esterificação da celulose causada pelo ácido acético e pela formação de novos compostos como o furfural que se ligam às cadeias aromáticas da lignina.

De acordo com o Forest Products Laboratory (2010), a madeira quando submetida ao aquecimento apresenta uma redução em suas propriedades mecânicas devido à degradação da celulose, a qual é causada pela redução dos componentes das hemiceluloses (xilose, galactose e arabinose). A perda na resistência mecânica também pode ser afetada pela degradação física das paredes celulares tal como observado em estudos recentes realizados por Awoyemi & Jones (2011). Entretanto a degradação física apresenta uma contribuição menor na queda de resistência da madeira tratada que a degradação química.

Segundo Lepage (1986) as espécies apresentam comportamentos distintos quando submetidas à termorretificação, devido principalmente à sua composição química, sendo as madeiras de folhosas mais susceptíveis à ação do calor do que as madeiras de coníferas. O autor afirma que as principais causas da maior susceptibilidade das espécies de folhosas à degradação térmica, quando comparada às coníferas, são atribuídas aos seguintes fatores:

- composição das hemiceluloses – as folhosas são compostas principalmente por xilanas altamente acetiladas, que correspondem à 15-30% da massa seca das madeiras e são facilmente hidrolisadas em meio ácido. Em coníferas, as hemiceluloses são constituídas quase que essencialmente por unidades de galactoses e glucomanas, que correspondem à 20% da massa seca da madeira e suas ligações são dificilmente quebradas por ácidos;
- maior quantidade de grupos acetila em suas hemiceluloses;
- maior teor de hemiceluloses, componentes mais susceptíveis à ação do calor;
- menor teor de lignina, componente mais resistente à ação do calor.

De acordo com Garrote et al. (1999), a umidade da atmosfera onde se realiza o tratamento de termorretificação também afeta as reações químicas. Atmosferas úmidas favorecem a formação de ácidos orgânicos que causam a degradação das hemiceluloses e da região amorfa da celulose.

### **2.2.3 Propriedades físicas da madeira termorretificada**

A termorretificação pode causar alterações importantes na densidade da madeira, a qual é determinada pela relação peso-volume e funciona como um importante índice de qualidade da madeira. A redução no peso e no volume da madeira depende diretamente das condições de temperatura e tempo utilizadas no tratamento. Baixas temperaturas causam menor perda de massa, a qual está associada principalmente à perda de compostos voláteis e de água (GARCIA et al., 2012). Menores perdas de massa são observadas em atmosferas inertes, condições anaeróbicas, sistemas abertos, madeiras secas e madeiras de coníferas. Por outro lado, ambientes aeróbicos, sistemas fechados, madeiras úmidas e madeiras de folhosas apresentam maior perda de massa.

No estudo realizado por Esteves et al. (2007b) sobre o efeito da termorretificação de madeiras de *Pinus pinaster* e *Eucalyptus globulus* à temperaturas de 190 e 210°C, verificou-se que ambas as espécies apresentaram reduções no teor de umidade de equilíbrio e na estabilidade dimensional, entretanto ocorreram reduções no módulo de elasticidade e no módulo de ruptura na flexão estática. Neste caso, a madeira de *Pinus pinaster* foi menos influenciada pelo tratamento que a de *Eucalyptus globulus*, resultados estes que corroboram com as observações de Lepage (1986).

Akyildiz & Ates (2008) avaliaram o efeito da termorretificação no teor de umidade de equilíbrio das madeiras de *Quercus petraea*, *Castanea sativa*, *Pinus brutia* e *Pinus nigra*. As

madeiras foram termorretificadas a 130, 180 e 230°C, durante 2 e 8 horas. As amostras tratadas a 230°C durante 2 e 8 horas foram as que apresentaram o menor teor de umidade de equilíbrio. A madeira de *Quercus petraea* e *Castanea sativa* obtiveram as maiores reduções em seu teor de umidade de equilíbrio quando tratada a 230°C durante 2 horas, as quais foram de 50,8 e 46,8%, respectivamente. As madeiras de *Pinus brutia* e *Pinus nigra* obtiveram a maior redução quando tratadas a 230°C durante 8 horas, apresentando valores de 50,9 e 49,7%, respectivamente.

Korkut et al. (2008) avaliaram o efeito da termorretificação nas propriedades físicas de *Corylus colurna*. As amostras foram termorretificadas a 120, 150 e 180°C durante 2, 6 e 10 horas. As propriedades físicas diminuíam com o aumento da temperatura e tempo de tratamento. No tratamento realizado a 120°C durante 2 horas ocorreram reduções na densidade básica (13,33%) e nos inchamentos radial, tangencial e longitudinal com valores de 0,87, 3,51 e 3,80%, respectivamente. As reduções mais acentuadas ocorreram no tratamento mais severo e corresponderam aos seguintes valores: 27,4% para a densidade básica, 20,3% para o inchamento radial, 23,5% para o inchamento tangencial e 55,1% para o inchamento longitudinal.

Akyildiz et al. (2009) estudaram o efeito do tratamento de termorretificação nas propriedades físicas, mecânicas e químicas da espécie de *Pinus nigra* subsp. *nigra* var. *caramenica* tratada à temperaturas de 130, 180 e 230°C por 2 e 8 horas. Os autores observaram que todas as propriedades físicas foram afetadas pela temperatura e pela duração do tratamento, porém a temperatura foi o fator de maior impacto. As maiores reduções no teor de umidade, na densidade anidra e na densidade básica foram encontradas para o tratamento a 230°C por 8 horas, cujos valores foram de 49,7, 12,7 e 13,4%, respectivamente. As maiores reduções na contração e no inchamento foram obtidas no tratamento a 230°C por 2 horas, sendo para as contrações tangencial, radial e volumétrica de 41,3, 28,0 e 37,3%, respectivamente; e para os inchamentos tangencial, radial e volumétrico de 46,9, 40,2 e 44,9%, respectivamente.

Calonego (2009) estudou o efeito da termorretificação nas propriedades físicas, mecânicas e na resistência ao ataque de fungos deterioradores da madeira de *Eucalyptus grandis*, tratada sob diferentes temperaturas (140, 160, 180, 200 e 220°C) durante 2,5 horas. Os resultados mostraram que com o tratamento, a madeira quando climatizada em um ambiente à 12% de umidade, apresentou reduções de 58,4, 64,8, 50,0, 62,7% nos inchamentos volumétrico, longitudinal, radial e tangencial, respectivamente. Quando as madeiras foram climatizadas em ambiente à 17,5% de umidade, as reduções para as mesmas propriedades foram de 58,8, 66,9, 49,8 e 62,5%, respectivamente. E quando saturadas, a redução para o inchamento volumétrico foi de 53,3%, e para os inchamentos longitudinal, radial e tangencial foram de 77,4, 39,7 e 57%, respectivamente.

Gunduz et al. (2009) submetem a madeira de *Carpinus betulus* à diferentes condições de temperatura (170, 190 e 210°C) e tempo (4, 8 e 12 horas) e encontraram uma perda mínima na densidade, com 0,76% para o tratamento a 170°C por 4 horas e uma perda máxima de 16,12% para o tratamento a 210°C durante 12 horas.

Salim et al. (2010) trataram a espécie de *Gigantochloa scortechinii* pelo processo OHT nas seguintes condições: 140°C por 60 minutos, 180°C por 30 e 60 minutos e 220°C durante 60 minutos. Os resultados indicaram que com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento, os decréscimos nas propriedades analisadas foram maiores. O tratamento provocou uma redução no teor de umidade de equilíbrio na ordem de 4-27%, na densidade de 11-18% e no inchamento volumétrico de 17-53%.

Palermo (2010) termorretificou a madeira de *Eucalyptus grandis* a 190°C por um período de 3 horas e avaliou o efeito do tratamento na perda de massa da madeira retirada em diferentes posições no sentido medula-casca. Os resultados indicaram variações na perda de

massa entre 13,59%, para a região próxima à casca, e 14,62% para a região mais central, próxima à medula.

Ghalehno & Nazerian (2011) submeteram a madeira de *Carpinus betulus* à temperaturas de 130, 160 e 190°C durante 3 e 9 horas. A densidade e o inchamento volumétrico tiveram a maior redução no tratamento à 190°C por um período de 9 horas. Também foram encontradas reduções de 37,2 e 40,6% nos inchamentos radial e tangencial e de 6,5 e 7,8% na densidade aparente à 12% de umidade e na densidade básica, respectivamente.

Como pode ser observado através dos resultados encontrados na literatura, a madeira termorretificada é caracterizada por uma menor higroscopicidade, maior estabilidade dimensional, podendo apresentar também menor densidade e conseqüentemente menor resistência mecânica, dependendo das condições do tratamento.

Entre as aplicações para a madeira termorretificada, observa-se um mercado crescente em aplicações externas, tais como revestimento externo de janelas, portas, móveis de jardim e decks, e muitas aplicações internas, tais como pisos, painéis, mobiliário de cozinha e interiores de casas e saunas (FINNFOREST, 2010).

#### 2.2.4 Cor da madeira após a termorretificação

As modificações químicas ocasionadas na madeira pela termorretificação também ocasionam alterações em sua cor original (BEKHTA & NIEMZ, 2003). Vários estudos foram desenvolvidos com o intuito de investigar o efeito do tratamento de termorretificação na alteração da cor original da madeira e na estabilidade da cor da madeira quando exposta à radiação ultravioleta.

Ayadi et al. (2003) observaram que o tratamento de termorretificação promove um escurecimento na cor da madeira e a torna menos susceptível ao fenômeno de amarelecimento ou avermelhamento superficial quando expostas à condições de envelhecimento acelerado.

Unsal et al. (2003) também avaliaram o efeito da termorretificação na cor da madeira de *Eucalyptus camaldulensis* aplicando o tratamento à temperaturas de 120, 150 e 180°C durante 2, 6 e 10 horas. Os autores observaram que a menor variação total da cor foi obtida para o tratamento a 120°C em todos os tempos de tratamento. Não houve variação na cor quando as amostras foram tratadas a 150 e 180°C durante 2 horas. De forma geral, a variação da cor da madeira foi maior com o aumento do tempo e da temperatura.

Varga & van der Zee (2008) estudaram o efeito da termorretificação na alteração da cor das madeiras de *Robinia pseudoacacia*, *Quercus robur*, *Intsia bijuga* e *Hymenolobium petraeum*. As amostras foram tratadas nas seguintes condições: 108°C durante 3 e 20 horas; 115°C por 7,5 horas; e 122°C com duração de 3 e 20 horas. Os resultados mostraram que a alteração da cor nas amostras foi altamente influenciada pela espécie. As espécies de *Robinia pseudoacacia* e *Intsia bijuga* apresentaram maior alteração em sua cor quando comparada às demais. Esses autores observaram uma redução nos valores da tonalidade amarela (coordenada b\*), a qual foi atribuída ao elevado teor de extrativos solúveis em água apresentado por essas espécies e não aos parâmetros do processo, como ocorreu com a luminosidade ou claridade (coordenada L\*). A tonalidade vermelha (coordenada a\*) da espécie de *Robinia pseudoacacia* aumentou quando a madeira foi submetida à tratamentos com tempos mais longos e/ou temperaturas mais elevadas, podendo apresentar valores até duas vezes maiores que aqueles encontrados para as madeiras não tratadas. A alteração nas tonalidades vermelha e amarela para as madeiras de *Hymenolobium petraeum* e *Quercus robur*, respectivamente, não foram influenciadas pelos parâmetros do processo de termorretificação, provavelmente devido à maior dificuldade de dissolução dos extrativos

dessas espécies em água. No entanto, a luminosidade ( $L^*$ ) foi significativamente alterada pelos parâmetros do processo.

Gouveia (2008) termorretificou três espécies de madeiras da região amazônica (*Sextonia rubria* - louro-vermelho, *Cariniana micrantha* - jequitibá-rosa e *Simarouba amara* - marupá) à quatro diferentes condições de tratamento (150°C por 1 hora, 150°C por 2 horas, 200°C por 1 hora e 200°C por 2 horas). O autor observou-se que quanto maior o tempo e a temperatura de tratamento maior foi a degradação, evidenciada pelo maior escurecimento da madeira. A madeira de louro-vermelho apresentou o maior escurecimento seguida pelas madeiras de marupá e jequitibá-rosa ao serem tratadas a 150°C durante 1 e 2 horas. Porém, quando tratadas a 200°C, a maior alteração nos valores de luminosidade ( $L^*$ ) ocorreu na madeira de marupá tratada por 2 horas, seguida pelas madeiras de louro-vermelho tratadas por 1 e 2 horas. Os valores da tonalidade vermelha ( $a^*$ ) aumentaram com a temperatura e tempo de tratamento para madeira de marupá, e diminuíram para as outras duas espécies estudadas. A tonalidade amarela ( $b^*$ ) aumentou apenas para a madeira de marupá tratada à 150°C, e diminuiu com o tratamento a 200°C para todas as espécies.

Dubey (2010) tratou a madeira de *Pinus radiata* pelo processo OHT, nas temperaturas de 160, 180 e 210°C por períodos de 1, 3 e 6 horas. Os resultados mostraram que o tratamento causou uma alteração na cor das superfícies da madeira, sendo as extremidades das peças de madeira a região mais afetada pelo tratamento. Os valores de luminosidade ( $L^*$ ) para as extremidades apresentam reduções de 22-28%. Com o aumento da temperatura, esse gradiente de cor diminuiu no interior da peça. Os resultados mostraram também que a temperatura foi o fator que exerceu maior influência na alteração da cor, classificando as cores das madeiras da seguinte forma: marrom-amarelado para as amostras tratadas a 160°C; marrom-avermelhado para as amostras tratadas a 180°C e chocolate-escuro para as amostras tratadas a 210°C. O autor observou ainda que as amostras que apresentaram maior variação no peso foram as que apresentaram maior variação na cor.

Vários autores afirmam que o escurecimento da madeira causado pelo tratamento de termorretificação tem um efeito positivo na sua aparência (WEILAND & GUYONNET, 2003; PONCSÁK et al., 2006). O tratamento tem sido aplicado às madeiras de cor clara (ex. espécies de *Pinus* sp, *Picea* sp e *Populus* sp) a fim de torná-las mais escuras e semelhantes às cores das madeiras tropicais, agregando assim maior valor ao produto final (WEILAND & GUYONNET, 2003).

Ayadi et al. (2003) constatararam que a alteração da cor das madeiras de *Fraxinus* sp, *Fagus sylvatica*, *Pinus pinaster* e *Populus* sp pela termorretificação causam um bom impacto entre os consumidores, tornando as peças de madeira mais atrativas para o comércio.

## **2.3 Adesão da madeira**

### **2.3.1 Processo de adesão**

Segundo Schultz & Nardin (1994), o processo de adesão na madeira inicia-se através do espalhamento do adesivo sobre a sua superfície, denominada aderente ou substrato, onde ocorrem as fases de movimentação do adesivo. Posteriormente, esse adesivo se solidifica, formando o ancoramento ou gancho entre as superfícies coladas, finalizando assim o processo de adesão. O grau de adesão está diretamente relacionado à intensidade de ligação entre as partes envolvidas no processo de colagem, ou seja, do aderente, do adesivo e das interfaces.

Os adesivos transferem e distribuem cargas entre os componentes, proporcionando o aumento da resistência e da rigidez dos produtos de madeira. Porém, essa transferência depende da articulação e da força de ligação do adesivo entre a camada adesiva, as interfaces

das camadas adesivas, as interfaces madeira-adesivo, as interfaces das camadas da madeira e a camada de madeira (MARRA, 1980).

Os mecanismos de processo de adesão podem ser explicados pelas teorias da adesão mecânica, da difusão de polímeros e da adesão química.

Na teoria da adesão mecânica, os adesivos penetram, ainda na forma líquida, na superfície porosa do substrato formando uma espécie de âncora microscópica durante sua solidificação. Segundo o Forest Products Laboratory (2010), a adesão mecânica é provavelmente o primeiro mecanismo pelo qual o adesivo adere às estruturas porosas, tal como a madeira. A adesão mecânica efetiva ocorre quando os adesivos penetram além da superfície da madeira, ou seja, a uma profundidade variando entre duas e seis células.

Na teoria da difusão de polímeros, admite-se que a adesão ocorre pela difusão de segmentos de cadeias de polímeros à nível molecular por meio da interface, que permite consequentemente uma absorção gradual. Tal mecanismo pressupõe que correntes moleculares ou elos de correntes são suficientemente móveis e mutuamente solúveis. Essa teoria considera que a resistência das juntas irá depender de diferentes fatores, tais como tempo de contato, temperatura, natureza e peso molecular dos polímeros (SCHULTZ & NARDIN, 1994).

Na teoria da adesão química, a adesão ocorre por ligações primárias iônicas ou covalentes, e/ou por forças intermoleculares secundárias. A formação dessas ligações depende da reatividade entre o adesivo e o substrato (SCHULTZ & NARDIN, 1994).

Segundo Costa (2006), a qualidade de uma ligação adesiva depende de uma série de fatores, sendo alguns intrínsecos ao aderente madeira relacionados à sua estrutura anatômica, às suas propriedades físicas (densidade, porosidade e teor de umidade) e químicas (pH e extrativos), e outros relacionados ao ambiente, tal como a variação da temperatura e umidade. Christiansen (1994) afirma que os mecanismos responsáveis por alterar a qualidade superficial da madeira e influenciar o processo de adesão são: (1) a migração de extrativos hidrofóbicos durante a secagem; (2) a oxidação; (3) o fechamento de poros; (4) a acidez ou reatividade de extrativos que afetam o tempo de cura dos adesivos; e (5) a reorientação molecular de grupos funcionais na superfície.

A densidade da madeira é definida pelas dimensões de suas células, assim madeiras de baixa densidade apresentam paredes celulares delgadas e lumes de maiores diâmetros enquanto que as madeiras de alta densidade apresentam paredes celulares espessas e lumes de menores diâmetros. Desta forma, madeiras de alta densidade oferecem maior dificuldade à adesão devido à vários fatores, sendo eles: (1) a maior dificuldade de penetração do adesivo devido à maior espessura das paredes celulares e ao menor diâmetro de lume, ficando a adesão mecânica limitada à uma profundidade de uma ou duas células; (2) a maior pressão requerida para aumentar o contato entre a madeira e o adesivo; (3) os maiores teores de extrativos, os quais causam uma degradação física e química e interferem nos processos de molhabilidade, fluxo, penetração e cura do adesivo; e (4) as maiores tensões produzidas devido às variações dimensionais ocasionadas pelas alterações no teor de umidade (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010).

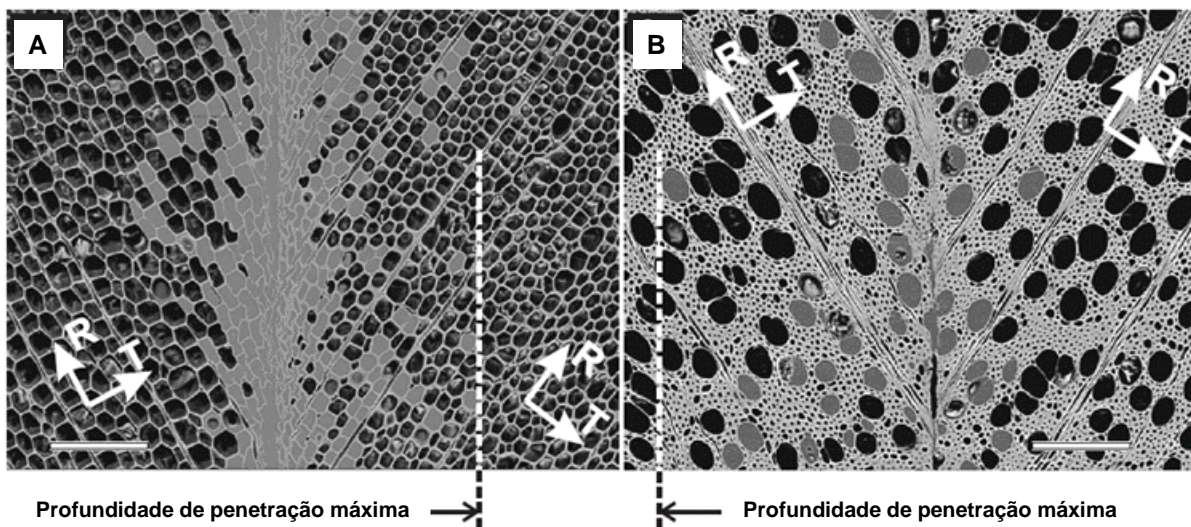
A profundidade e a direção do fluxo do adesivo são afetadas pelo volume de vazios (porosidade) na madeira e também pelas características do adesivo. A penetração depende de fatores inerentes à madeira (ex.: espécie, direção da grã – paralela (direção longitudinal) ou perpendicular (direção tangencial ou radial), lenho tardio e inicial, cerne e alborno, energia superficial, rugosidade superficial), ao adesivo (ex.: tipo e formulação) e aos parâmetros do processo (ex.: tempo de assemblagem, tempo de prensagem, pressão aplicada e temperatura) (GAVRILOVIĆ-GRMUŠA et al., 2008). A porosidade varia com a direção da grã, sendo maior no sentido paralelo a grã (direção longitudinal) que no sentido perpendicular a grã (direção tangencial e radial). Madeiras de elevada porosidade podem apresentar uma

penetração excessiva do adesivo, o que contribuiu para a formação de uma linha de cola fina e fraca resultando em uma adesão ruim. Por outro lado, madeiras de baixa porosidade oferecem uma penetração mínima ao adesivo, a qual promove um contato mínimo na superfície para a adesão mecânica e uma linha de cola espessa (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010).

Estudos realizados por Hass et al. (2012) sobre a penetração de adesivos em madeiras de coníferas e folhosas mostraram comportamentos diferentes para ambas devido à estrutura anatômica (Figura 3). Para madeiras de coníferas, as quais apresentam baixa densidade e estrutura homogênea, há uma movimentação unidirecional do adesivo. Portanto, o comportamento de penetração pode ser expresso pela profundidade de penetração máxima, a qual corresponde ao preenchimento uni-direcional dos traqueídeos quando observados na linha de cola. Porém, para as madeiras de folhosas, as quais apresentam maior densidade e estrutura mais heterogênea, o comportamento de penetração do adesivo é mais complexo. Neste caso, o adesivo preenche os vasos, podendo estes estarem afastados da linha de cola, caracterizando o preenchimento de vasos isolados.

Segundo Vick (1999), o teor de umidade da madeira é outro fator importante no processo de adesão, pois influencia a molhabilidade, o fluxo, a penetração e a cura do adesivo. Os adesivos têm demonstrado uma aderência satisfatória em madeiras com teores de umidade variando entre 6 e 14%, porém quando esse teor de umidade está abaixo de 6%, a água contida no adesivo é rapidamente absorvida, inibindo assim a penetração e o fluxo do mesmo na madeira, ainda que o processo de colagem seja realizado com pressões elevadas. A madeira pode ainda atingir teores de umidade inferiores à 3%, aumentando sua resistência à molhabilidade do adesivo pois a água contida é insuficiente para exercer a força de atração intermolecular entre a água e o adesivo.

O processo de adesão inicia-se na superfície, por esta razão seus aspectos físicos e químicos são de grande importância na qualidade de adesão. Quanto ao aspecto físico, a superfície deve ser plana e lisa e não deve apresentar irregularidades, como por exemplo, ranhuras causadas pelas serras das máquinas, a fim de permitir a molhabilidade e o espalhamento do adesivo. Superfícies irregulares formam ligações fracas, ocasionando falhas nas juntas coladas. Quanto ao aspecto químico, a superfície não deve apresentar impurezas, exsudados e nenhuma outra forma de contaminação, pois podem favorecer a formação de uma ligação fraca (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010).



**Figura 3.** Profundidade de penetração do adesivo na estrutura porosa da madeira. (A) *Picea* sp. (conífera). (B) *Fagus sylvatica* L. (folhosa) (Fonte: HASS et al., 2012).



### 2.3.2 Adesão da madeira termorretificada

A alteração das propriedades originais da madeira após a termorretificação deve-se às modificações na sua estrutura química e anatômica. Tal como abordado anteriormente, o tratamento de termorretificação agrega à madeira uma menor higroscopicidade, menor densidade e perda de massa causada pela degradação da parede celular e dos componentes químicos (principalmente das hemiceluloses) (AWOYEMI & JONES, 2011; GARCIA et al., 2012).

Awoyemi & Jones (2011) termorretificaram amostras de *Thuja plicata* a 200°C durante 1 e 2 horas, e observaram que as paredes dos traqueídeos e dos raios foram degradadas, e que ocorreu a degradação das pontuações aspiradas ocasionando a formação de cavidades nessas regiões, fenômeno que os autores denominaram de «desaspiração das pontuações». Segundo Awoyemi & Jones (2011), no processo de termorretificação ocorre também a formação de ácidos fórmico e fenólico. No entanto, os danos observados na estrutura anatômica da madeira dessa espécie indicaram que a degradação química não é a única razão para as mudanças nas propriedades da madeira após a termorretificação. A degradação das paredes dos traqueídeos durante a termorretificação está associada à degradação dos componentes da parede celular (celulose e hemiceluloses). Apesar da abertura das cavidades aspiradas nas madeiras termorretificadas e do consequente aumento na permeabilidade, a absorção de água é menor quando comparada à madeira não tratada. Este fato evidencia que a relação água-madeira nas madeiras termorretificadas é mais afetado pelas alterações na composição química do material do que pela estrutura anatômica.

A degradação das hemiceluloses durante a termorretificação aumenta a acidez da madeira devido à formação de ácido acético e ácido fórmico e à migração dos extrativos durante o tratamento. Um pH ácido pode acelerar a polimerização de um adesivo ácido, tal como a uréia-formaldeído, enquanto que um pH alcalino pode retardar a sua polimerização, o que compromete a integridade da linha de cola e a qualidade de adesão.

A migração dos extrativos para as superfícies da madeira também bloqueia fisicamente a penetração do adesivo na estrutura porosa da madeira. Além disso, os extrativos resinosos e oleaginosos são hidrofóbicos e como a maioria dos adesivos empregados na colagem de madeira utiliza a água como meio de transporte, eles dificultam a devida molhabilidade e penetração do adesivo na madeira. A migração dos extrativos pode ocorrer quando são utilizadas temperaturas de termorretificação mais baixas. Entretanto, quando utilizadas altas temperaturas de termorretificação, observa-se uma redução no teor de extrativos devido à volatilização.

Tal como observado em vários estudos, a perda de massa ocasionada pela termorretificação provoca uma redução na densidade e um aumento na porosidade da madeira (CALONEGO, 2009; AWOYEMI & JONES, 2011; GARCIA et al., 2012). Portanto, o tratamento de termorretificação poderia facilitar a penetração do adesivo em madeiras de altas densidades.

As modificações agregadas à madeira após a termorretificação (ex. maior acidez, menor densidade, maior porosidade, etc) podem afetar a qualidade de adesão, o que ressalta a importância de estudos visando avaliar o comportamento da madeira termorretificada no processo de adesão.

Na literatura, poucos estudos abordam a qualidade de adesão de madeiras termorretificadas (PINCELLI et al., 2002; FOLLRICH et al., 2006; SERNEK et al., 2008). Pincelli et al. (2002) avaliaram o efeito da termorretificação na colagem das madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. Os autores avaliaram quatro temperaturas de termorretificação (120, 140, 160 e 180°C) e três tipos de adesivos (fenol-resorcinol-formaldeído, acetato de polivinila modificada e uréia-formaldeído). Os resultados

mostraram que a resistência ao cisalhamento, apesar de não significativa, apresentou uma tendência à redução com o aumento da temperatura de tratamento para todos os adesivos. Entretanto, o tratamento não afetou a resistência na interface madeira-adesivo.

Follrich et al. (2006) estudaram o efeito da termorretificação na madeira de *Picea abies* Karst tratada a 200°C por 5, 30 e 60 minutos e observaram que a resistência ao cisalhamento não foi estatisticamente afetada pelo tratamento. Porém, as amostras termorretificadas por 5 minutos apresentaram 14% de falha na madeira, enquanto que aquelas tratadas durante 30 e 60 minutos apresentaram 47% e 59% de falhas, respectivamente, indicando que a resistência da madeira foi reduzida com o aumento no tempo de tratamento, entretanto o maior tempo de termorretificação aumentou a penetração do adesivo.

Sernek et al. (2008) termorretificaram as madeiras de *Picea abies*, *Pseudotsuga menziessii*, *Populus* e *Alnus glutinosa* através do processo Plato<sup>®</sup>, a 180°C por 5 horas, e avaliaram a qualidade de adesão das madeiras utilizando os adesivos melanina-uréia-formaldeído, fenol-resorcinol-formaldeído e poliuretano. Os resultados mostraram que o tratamento afetou a resistência ao cisalhamento e a delaminação das lâminas de madeira dependendo do tipo de adesivo utilizado. A resistência ao cisalhamento foi menor para a madeira tratada colada com melanina-uréia-formaldeído e fenol-resorcinol-formaldeído enquanto que a delaminação na linha de cola foi menor, para a madeira colada com fenol-resorcinol-formaldeído. De acordo com os resultados encontrados por estes autores, o tratamento pode ser aplicado em colagem de juntas com adesivos estruturais, entretanto o desempenho do adesivo é afetado pela alteração do pH e pela redução do teor de umidade, após o tratamento de termorretificação.

Desta forma, o desafio é estabelecer condições favoráveis para obter um produto de madeira termorretificada com características desejáveis tais como alta estabilidade dimensional e alta durabilidade natural sem alterar drasticamente sua resistência mecânica e suas características de adesão.

## 2.4 Adesivos resorcinol e resorcinol-tanino

Os adesivos têm apresentado um papel importante no desenvolvimento e no crescimento das indústrias de produtos florestais e tem sido o fator chave na utilização eficiente dos recursos madeireiros (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010). A indústria de construção e moveleira são os setores que utilizam a maior quantidade de adesivos. Eles são aplicados na fabricação de painéis estruturais (compensados, flakeboards, painéis de partículas orientadas - OSB «Oriented StrandBoards») e não estruturais (painéis de partículas aglomeradas ou MDP «Medium Density Particleboard», painéis de fibras de média densidade ou MDF «Medium Density Fiberboard» e chapas duras) assim como de peças estruturais de madeira (vigas, colunas, entre outros).

A umidade, a temperatura e as condições de exposição e trabalho em que as ligações adesivas são submetidas são fatores que precisam ser considerados para a escolha adequada do adesivo (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010).

De acordo com Pizzi (1994), o resorcinol é um adesivo de cura à frio, utilizado principalmente na fabricação de laminados colados estruturais, emendas denteadas e outras estruturas de madeira para uso externo. Este adesivo produz ligações de alta resistência mecânica e apresenta resistência à água e às variações climáticas. Entretanto, o custo do resorcinol é alto, chegando a representar cerca de 30% do custo total da madeira laminada colada (MELO & MANTILLA CARRASCO, 2004).

Devido ao elevado custo do adesivo resorcinol, algumas formulações têm surgido, tanto através de diluições quanto através de misturas com outros adesivos de menor custo,

buscando tornar assim o seu uso mais viável (NASCIMENTO et al., 2002; VRAZEL, 2002; GRIGSBY & WARNES, 2004).

O adesivo à base de tanino é uma opção disponível no mercado e tem sido cada vez mais utilizado, devido ao apelo ambiental relevante já que é um recurso obtido através de fontes renováveis, sendo sua extração feita geralmente à partir do aproveitamento de resíduos tais como cascas de madeira. Outro fator importante é o menor custo quando comparado aos demais adesivos.

Segundo Grigsby & Warnes (2004), o tanino quando combinado ao resorcinol, tendo o paraformaldeído como endurecedor, apresenta alta resistência mecânica e resistência às variações de temperatura e umidade.

Adesivos à base de tanino também têm sido utilizados como adesivos termofixos em painéis de madeira para reduzir a emissão de formaldeído provocada pelo uso do adesivo uréia-formaldeído (KIM & KIM, 2004).

Os taninos podem ser classificados em hidrolisáveis e condensados, dependendo da natureza dos seus constituintes. Os taninos condensáveis são formados por unidades de flavonóides, os quais sofrem uma transformação em vários graus de condensação e constituem mais de 90% da produção mundial de tanino, sendo quimicamente e economicamente mais interessantes para a preparação de adesivos e resinas. Os taninos condensados e seus precursores, os flavonóides, são conhecidos por sua ampla distribuição na natureza e por sua substancial concentração na madeira e na casca de várias árvores (PIZZI, 1994).

Teodoro & Lelis (2005) avaliaram a qualidade de adesão da madeira de cedrinho (*Erisma uncinatum*) colada com adesivo tânico da casca de *Eucalyptus pellita* puro, com adesivo tânico de acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild) à 45% e modificado com extratos de *Eucalyptus pellita* nas seguintes proporções: 90:10, 80:20 e 70:30. O adesivo tânico de *Eucalyptus pellita* foi o que apresentou melhor desempenho para a resistência na linha de cola seguido do adesivo tânico de acácia negra à 45%.

Tienne et al. (2011) avaliando a qualidade e a resistência de juntas de madeira de *Pinus* coladas com adesivo resorcinol, resorcinol-tanino (90:10) e resorcinol-tanino (80:20) à temperaturas de 25 e 60°C, com 0 e 10% de metanol através de ensaios de resistência à tração, observaram que todos os adesivos colados a 25°C e os adesivos resorcinol-tanino (90:10) e resorcinol-tanino (80:20) colados a 60°C com metanol podem ser usados em serviço externo para a espécie estudada.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Material e tratamento de termorreificação

Foram utilizadas árvores de *Corymbia citriodora* (Hook.) K. D. Hill & L.A.S. Johnson e *Eucalyptus pellita* F. Muell com 17 anos de idade, provenientes de plantios localizados no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Seropédica-RJ.

As toras obtidas foram desdobradas em tábuas de 3,6 x 0,07 x 0,15 m, e armazenadas no Laboratório de Processamento da Madeira do Departamento de Produtos Florestais (DPF) do Instituto de Florestas (IF) da UFRRJ. As tábuas foram secas ao ar livre, em local coberto a fim de evitar o contato direto do material com as intempéries, por aproximadamente 3 meses. Em seguida, as tábuas foram empilhadas de tal maneira que permitisse a circulação de ar de forma homogênea entre as camadas da pilha visando diminuir os defeitos ao longo do processo de secagem.

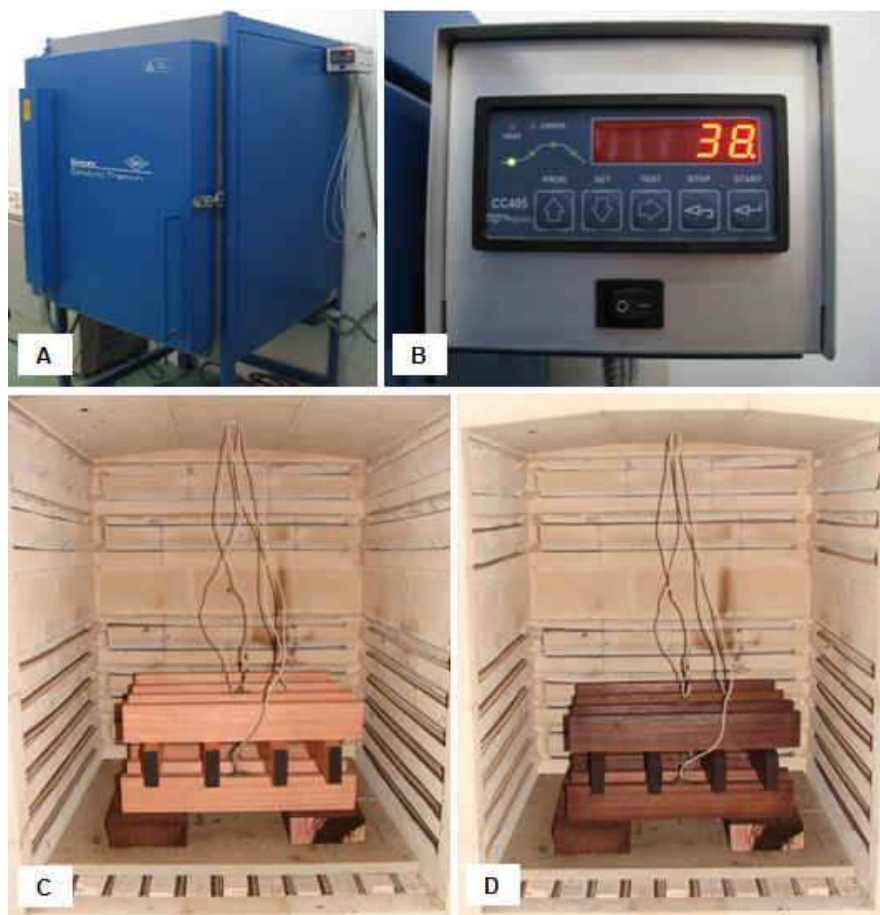
Foram selecionadas 12 tábuas para cada espécie, das quais foram obtidas amostras com dimensões de 400 x 60 x 28 mm (comprimento x largura x espessura). Essas amostras foram acondicionadas em câmara climática a 20°C e 65% de umidade relativa (UR) até atingir o teor de umidade de equilíbrio, onde permaneceram por aproximadamente 4 meses. As amostras foram monitoradas através da pesagem e do teor de umidade, o qual foi obtido através do medidor de umidade M51 da Marrari Automação (Curitiba, Paraná). Ao atingir o teor de umidade de equilíbrio, determinou-se o peso e as respectivas dimensões para cada uma das amostras.

O tratamento de termorreificação foi realizado em um forno mufla elétrico laboratorial, da marca Linn Elektro Therm, com dimensões de 600 x 600 x 700 mm (Figura 4A), equipado com um sistema de controle de temperatura e tempo (Figura 4B). A temperatura interna do forno mufla e das amostras foi monitorada por termopares conectados à um sistema de aquisição de dados composto pelos softwares AqDados 7.02.09 e AqDAnalysis Aq 0688 (Figura 4C-D). Para cada batelada de tratamento, foram introduzidas 12 amostras no interior do forno mufla, as quais foram empilhadas de maneira que permitisse a circulação do calor entre as peças (Figura 4C).

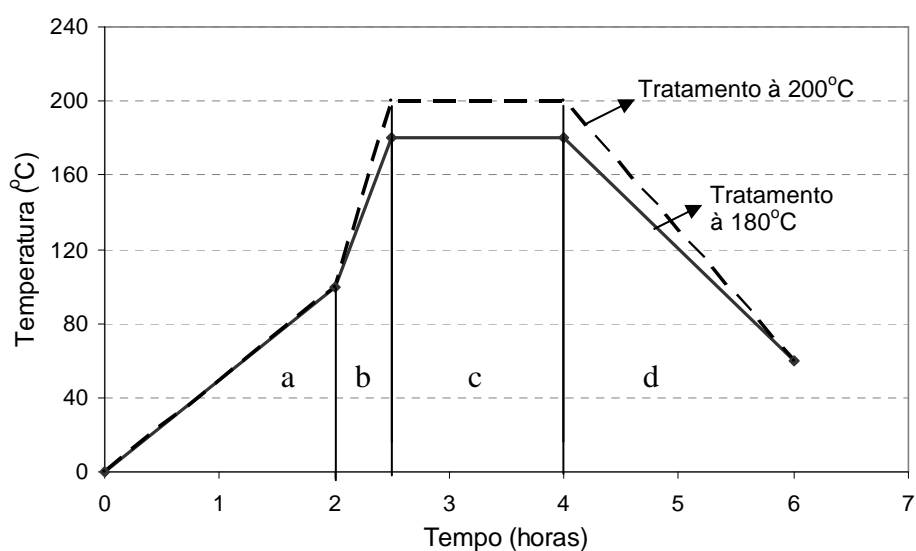
O tratamento de termorreificação foi realizado em quatro etapas, sendo selecionadas duas diferentes temperaturas de termorreificação: 180 e 200°C. As quatro etapas do tratamento foram: (1) aquecimento das amostras até 100°C: período correspondente à 2 horas; (2) aumento da temperatura de 100°C até a temperatura de termorreificação (180 ou 200°C): período correspondente à 30 minutos; (3) tempo de tratamento na temperatura de termorreificação desejada: período correspondente à 1 hora e 30 minutos e 4) resfriamento do material durante aproximadamente 2 horas. A Figura 5 apresenta o ciclo total do tratamento de termorreificação, correspondente à 6 horas. As condições de temperatura e tempo dos tratamentos termorreificadores foram estipuladas após a realização de ensaios preliminares e a avaliação da qualidade das peças termorreificadas, ou seja, pela presença de defeitos. O teor de umidade inicial das amostras foi de aproximadamente 10-12%.

Após os tratamentos termorreificadores, as amostras foram reacondicionadas em câmara climática a 20°C e 65% de umidade relativa até atingir o teor de umidade de equilíbrio.

Um total de 150 amostras foi utilizado para cada espécie, as quais foram divididas em três grupos: controle (amostras não termorreificadas) e amostras termorreificadas a 180°C e 200°C com 50 amostras cada.



**Figura 4.** (A) Forno mufla elétrico laboratorial, da marca Linn Elektro Therm, utilizado para a aplicação dos tratamentos termorretificadores. (B) Sistema de controle de temperatura e tempo de tratamento. (C) e (D) Interior do forno mufla e posicionamento das amostras de madeira (*Eucalyptus pellita*), monitoradas por termopares, antes e após a termorretificação, respectivamente.



**Figura 5.** Programa de temperatura vs. tempo dos tratamentos termorretificadores aplicados às madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*. a: aquecimento até 100°C. b: aumento da temperatura de 100°C até a temperatura de termorretificação. c: tratamento de termorretificação. d: resfriamento.

### 3.2 Determinação das propriedades físicas da madeira

As propriedades físicas da madeira avaliadas foram a densidade aparente e o teor de umidade de equilíbrio das amostras de ambas as espécies antes e após os tratamentos termorretificadores assim como a perda de massa das amostras após os tratamentos.

A densidade aparente foi determinada de acordo com a norma ASTM D 2395 (1999). As dimensões e o peso das amostras foram obtidos após o acondicionamento em câmara climática à 20°C e 65% de UR. A densidade aparente foi então calculada através da seguinte equação:

$$\text{DENS} = M/V \quad (1)$$

onde, DENS: densidade aparente da madeira ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ); M: massa da amostra à 12% de umidade ou no teor de umidade de equilíbrio (g); e V: volume da amostra à 12% de umidade ou no teor de umidade de equilíbrio ( $\text{cm}^3$ ).

O teor de umidade foi determinado pelo medidor de umidade Marrari M51, tal como mencionado anteriormente. Para cada amostra, foram feitas três medições de umidade em cada face, calculando-se então um valor médio para cada amostra.

As variações de densidade e de teor de umidade das amostras antes e após os tratamentos termorretificadores também foram determinadas, sendo denominadas de  $\Delta\text{DENS}$  e  $\Delta\text{TU}$ , respectivamente.

Para o cálculo da perda de massa foi utilizada a seguinte equação:

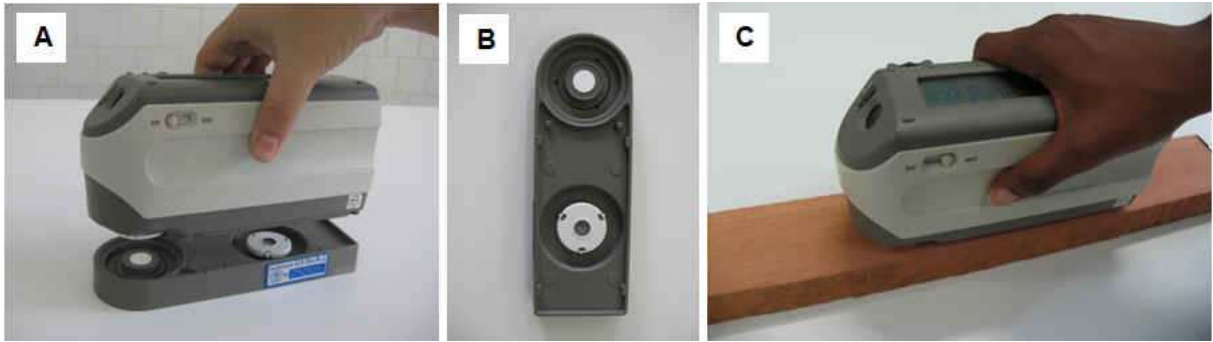
$$P = (M_1 - M_2) / M_1 \times 100 \quad (2)$$

onde, P: perda de massa da amostra de madeira após os tratamentos termorretificadores (%);  $M_1$ : massa da amostra antes do tratamento (g); e  $M_2$ : massa da amostra após o tratamento (g).

### 3.3 Análises colorimétricas

As análises colorimétricas das madeiras foram realizadas antes e após os tratamentos termorretificadores, com o auxílio do espectrofotômetro portátil CM-2600d, versão 1.41, da Konica Minolta (Figura 6A), o qual permitiu realizar medições de cor através do contato direto entre a superfície da amostra em pontos pré-determinados e a área de iluminação do aparelho (Figura 6C) com diâmetro de abertura de 8 mm (MAV «medium area view»). Utilizando-se o iluminante padrão  $D_{65}$ , ângulo de observação de  $10^\circ$  e luz especular incluída. Para efetuar as medições, o aparelho foi calibrado com o padrão preto e branco, sendo que para a calibração do branco, utilizou-se a placa CM-A145 (Figura 6A-B).

As análises colorimétricas foram realizadas no espaço de cor CIE- $L^*a^*b^*$  seguindo a norma CIE «Commission Internationale de L'Éclairage» (1976). Este sistema é caracterizado por três diferentes coordenadas ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ), dispostas em um espaço de cor tridimensional (Figura 7A), no qual  $L^*$  representa a luminosidade ou claridade variando de zero (preto) à 100 (branco), enquanto que  $a^*$  e  $b^*$  representam as variáveis cromáticas nos eixos verde-vermelho e azul-amarelo, respectivamente, ambas variando entre -60 e +60. No diagrama de cromaticidade CIE- $L^*a^*b^*$ , os sinais positivos e negativos indicam: aumento na cor vermelha ( $+a^*$ ), aumento na cor verde ( $-a^*$ ), aumento na cor amarela ( $+b^*$ ) e aumento na cor azul ( $-b^*$ ) tal como apresentado na Figura 7B (KONICA MINOLTA, 1998).



**Figura 6.** (A) Espectrofotômetro portátil CM-2600d da Konica Minolta. (B) Placa de calibração do branco CM-A145. (C) Medições de cor nas amostras de madeira (*Eucalyptus pellita*).

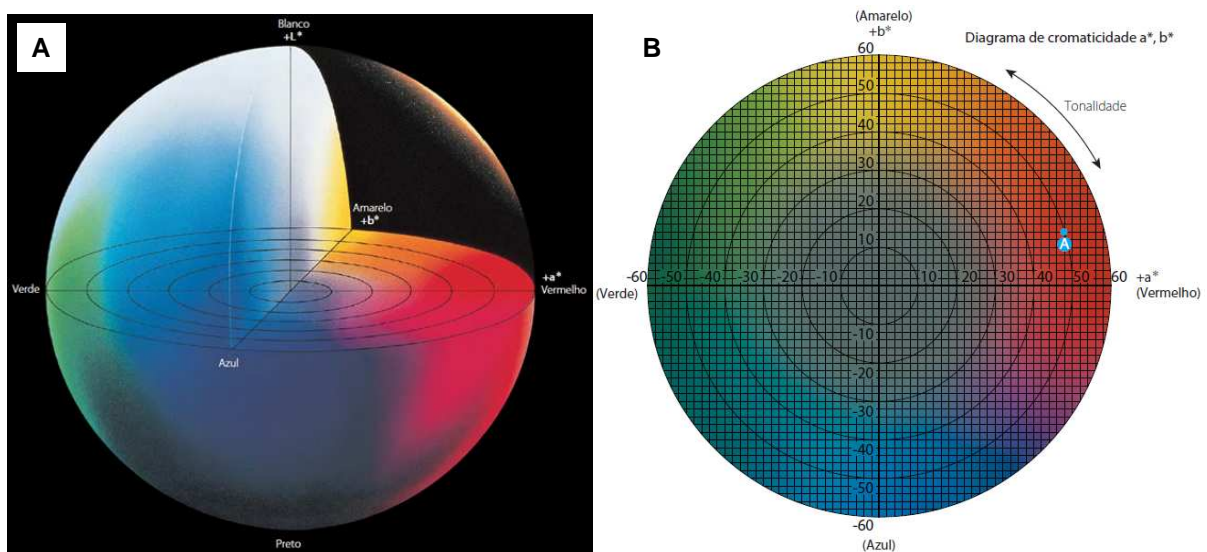
Para cada amostra foram efetuadas medições de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , antes e após os tratamentos termorretificadores em cinco pontos pré-determinados.

À partir dos dados obtidos para as três coordenadas de cor antes e após os tratamentos termorretificadores, foram calculadas as variações de cada coordenada, sendo elas:  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$ . A variação de cada coordenada foi determinada pela diferença entre o valor da coordenada da madeira original (não termorretificada) e o valor da coordenada da madeira termorretificada tal como realizado por outros autores (SUNDQVIST & MORÉN, 2002; OYARCE, 2006; GONZÁLEZ-PENA & HALE, 2009; DUBEY et al., 2011).

A variação total da cor da madeira após os tratamentos termorretificadores também foi determinada através da seguinte equação:

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (3)$$

onde,  $\Delta E^*_{ab}$ : variação total da cor da madeira após os tratamentos termorretificadores;  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$ : variação das coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  após os tratamentos termorretificadores, respectivamente. Esta variável foi calculada de acordo com a definição dada pela Konica Minolta (1998) segundo a norma CIE (1976).

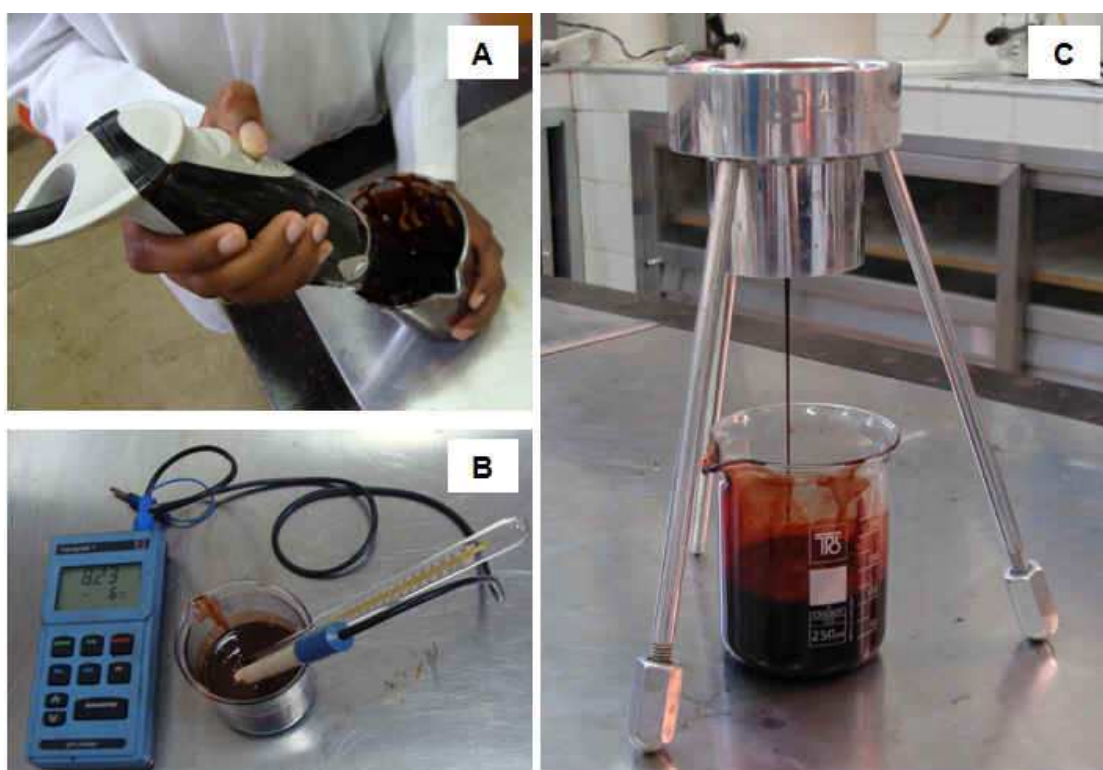


**Figura 7.** (A) Espaço de cor tridimensional do sistema CIE- $L^*a^*b^*$ .  $L^*$ : luminosidade (eixo preto-branco).  $a^*$  e  $b^*$ : variáveis cromáticas (eixos verde-vermelho e azul-amarelo, respectivamente). (B) Diagrama de cromaticidade (Fonte: KONICA MINOLTA, 1998).

Os dados coletados pelo espectrofotômetro foram então transferidos para o software SpectraMagic™ NX (CM-S100w), versão 1.9, da Konica Minolta e então exportados para o software Microsoft Office EXCEL para as análises estatísticas.

### 3.4 Caracterização dos adesivos

Os adesivos utilizados neste estudo foram caracterizados através da determinação das seguintes propriedades: densidade, teor de sólidos, viscosidade, pH e temperatura. Os adesivos estudados foram o resorcinol e o tanino de acácia negra (*Acacia mearnsii* De Wild) da TANAC S.A. O tanino foi obtido em forma de pó, sendo preparada uma solução na proporção de 1:1 (adesivo: água) com o auxílio do processador Mondial Multi Mixer Premiun, tal como apresentado na Figura 8A. Esta solução foi então combinada com o adesivo resorcinol nas proporções 80:20 e 60:40 (resorcinol: tanino).



**Figura 8.** Caracterização dos adesivos utilizados. (A) Preparo da solução de tanino de acácia negra. (B) Determinação do pH e da temperatura do adesivo. (C) Determinação da viscosidade do adesivo através do método do copo Ford.

Após a homogeneização das soluções adesivas, as propriedades dos adesivos foram determinadas.

Para a determinação da densidade do adesivo, utilizou-se uma bureta e uma balança analítica de precisão. A densidade foi então calculada pela seguinte equação:

$$DENS_{adesivo} = M_{adesivo} / V_{adesivo} \quad (4)$$

onde,  $DENS_{adesivo}$ : densidade do adesivo ( $g \cdot cm^{-3}$ );  $M_{adesivo}$ : massa do adesivo (g);  $V_{adesivo}$ : volume do adesivo ( $cm^3$ ).

Para a determinação do teor de sólidos foi utilizada a seguinte equação:



$$TS = (M_2/M_1) \times 100 \quad (5)$$

onde, TS: teor de sólidos (%);  $M_1$ : massa inicial do adesivo (g); e  $M_2$ : massa do adesivo seco em estufa à  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  por aproximadamente 24 horas (g).

A viscosidade foi determinada através do método do copo Ford no. 4, no qual é utilizado um copo cônico graduado e padronizado apresentando um orifício na parte inferior. Este método permite determinar o tempo de passagem do adesivo pelo orifício tal como apresentado na Figura 8C. Para tal análise, utilizou-se aproximadamente 115 ml de solução adesiva. A viscosidade foi então determinada através da equação:

$$V = (3,85 \times t - 17,28) \times d \quad (6)$$

onde, V: viscosidade do adesivo (cp); t: tempo de escoamento (segundos); d: densidade da solução adesiva ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ).

O pH das soluções adesivas foi determinado através de pHmetro digital da marca SCHOTT®, modelo Handylab pH 11, à temperatura ambiente, sendo o valor registrado após cinco minutos de contato do eletrodo com a solução (Figura 8B). A temperatura foi determinada através de um termômetro analógico, sendo o valor registrado cinco minutos após o seu contato com a solução.

Foram realizadas 3 repetições para cada propriedade (densidade, teor de sólidos, viscosidade, pH e temperatura) de cada solução adesiva.

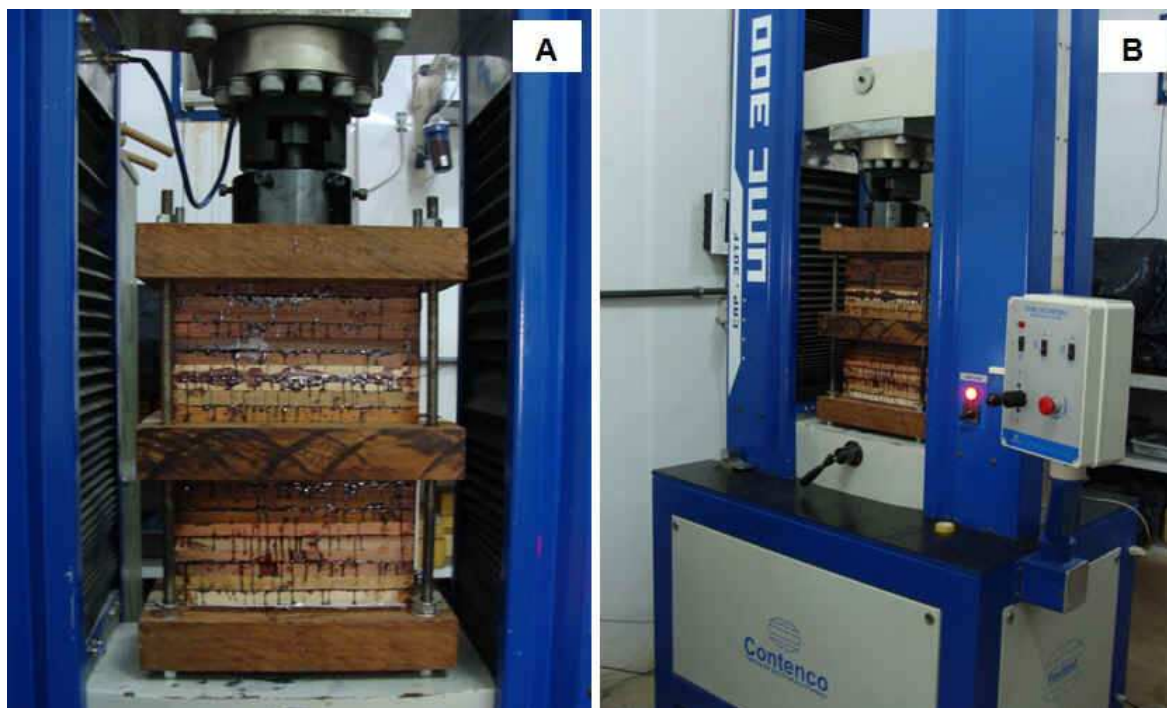
### 3.5 Colagem das juntas de madeira

Antes da colagem das juntas de madeira, realizou-se uma classificação visual das amostras, sendo selecionadas aquelas livres de defeitos tais como rachaduras, empenamentos e superfícies contaminadas por extrativos (bolsões de goma). Em seguida, as amostras foram desempenadas e aplainadas, obtendo-se dimensões finais de 19 x 54 x 315 mm (espessura x largura x comprimento).

Para a colagem das juntas de madeira de ambas as espécies, foram utilizados três tipos de adesivo: resorcinol à 100%, resorcinol-tanino 80:20 e resorcinol-tanino 60:40, os quais foram aplicados às amostras de madeira não termorretificadas (controle) e termorretificadas a 180 e 200°C. Para todos os adesivos, adicionou-se o catalisador paraformaldeído na proporção de 1:5 (catalisador: adesivo), o qual foi misturado por aproximadamente 5 minutos.

O adesivo foi aplicado às juntas de madeira, à temperatura ambiente de 22°C, com o auxílio de um rolo de espuma, sendo utilizados 11,2 g de adesivo por junta, ou seja, 330  $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$  de gramatura. O número de juntas coladas foi igual à dois.

A prensagem foi realizada através de uma adaptação feita à máquina universal de ensaios mecânicos da CONTENCO, com capacidade de 30 toneladas, disponível no Laboratório de Ensaios Físico-Mecânicos da Madeira (DPF, IF, UFRRJ). Para efetuar a prensagem das juntas, foram utilizadas três peças de madeira livre de defeitos como empenamentos e/ou rachaduras, cujas dimensões foram de 65 x 200 x 450 mm (espessura x largura x comprimento) (Figura 9). As peças de madeira foram ligadas através de quatro eixos rosqueados dispostos nas extremidades. A carga aplicada na prensagem foi de 10  $\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Em seguida, as juntas foram armazenadas em um ambiente a 24°C por um período de 8 horas e posteriormente acondicionadas em câmara climática a 20°C e 65% de UR por uma semana.



**Figura 9.** Prensagem das juntas coladas das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* termorretrificadas e não termorretrificadas.

No total foram colados 36 pares de juntas de madeira. Para a prensagem, as juntas de madeira foram dispostas da seguinte forma: entre a primeira e a segunda peça de madeira foram colocados 5 pares de juntas e entre a segunda e terceira outros 5 pares. Esse procedimento foi repetido por três vezes. Entretanto, na última prensagem foram colados 6 pares de juntas.

A Tabela 1 apresenta o delineamento experimental utilizado para a colagem das juntas de madeira.

**Tabela 1.** Delineamento experimental utilizado para a colagem das juntas de madeira de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*.

Espécie	Temperatura	Adesivo
<i>Corymbia citriodora</i>	Ambiente (controle)	Resorcinol
		Resorcinol-tanino 80:20
		Resorcinol-tanino 60:40
	180°C	Resorcinol
		Resorcinol-tanino 80:20
		Resorcinol-tanino 60:40
200°C	Resorcinol	
	Resorcinol-tanino 80:20	
	Resorcinol-tanino 60:40	
<i>Eucalyptus pellita</i>	Ambiente (controle)	Resorcinol
		Resorcinol-tanino 80:20
		Resorcinol-tanino 60:40
	180°C	Resorcinol
		Resorcinol-tanino 80:20
		Resorcinol-tanino 60:40
200°C	Resorcinol	
	Resorcinol-tanino 80:20	
	Resorcinol-tanino 60:40	

### 3.6 Ensaio de resistência ao cisalhamento

A qualidade de adesão das madeiras não termorretificadas e termorretificadas a 180 e 200°C foi avaliada através da resistência ao cisalhamento na compressão paralela às fibras ( $f_v$ ) na linha de cola e na madeira sólida.

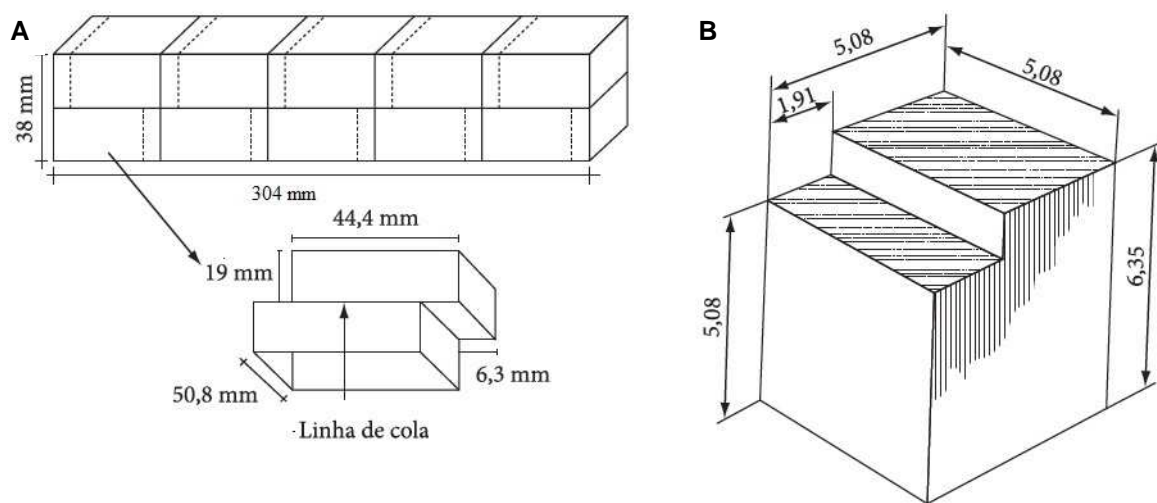
As amostras de madeira colada foram preparadas de acordo com as dimensões estipuladas pela norma ASTM D 905 (1994) tal como apresentado na Figura 10A.

As amostras de madeira colada também foram comparadas com amostras de madeira sólida não termorretificadas e termorretificadas à 180 e 200°C, para ambas as espécies estudadas. As dimensões das amostras de madeira sólida foram definidas segundo a norma ASTM D 143 (1994) (Figura 10B).

Ambos os ensaios das juntas coladas com os adesivos resorcinol, resorcinol-tanino 80:20 e resorcinol-tanino 60:40 e das madeiras sólidas foram realizados na máquina universal de ensaios da CONTENCO à temperatura ambiente (20°C). No total, foram realizadas 10 repetições para cada combinação de tratamento.

O ângulo de orientação dos anéis de crescimento em relação à superfície de colagem foi determinado para cada junta, já que esta característica pode afetar a penetração do adesivo na madeira.

Após os ensaios de cisalhamento, as amostras foram separadas em dois grupos, sendo o primeiro destinado à determinação da densidade aparente e do teor de umidade e o segundo destinado à determinação da porcentagem de falhas na madeira.



**Figura 10.** (A) Dimensões do corpo de prova para o teste de cisalhamento à compressão paralela às fibras na linha de cola segundo a norma ASTM D 905 (1994). (B) Dimensões do corpo de prova para o teste cisalhamento de madeira sólida segundo a norma ASTM D 143 (1994).

### 3.7 Determinação da densidade e do teor de umidade das juntas coladas de madeira

A densidade aparente e o teor de umidade das juntas não termorretificadas e termorretificadas foram determinados segundo a norma ASTM D 2395 (1999). Para o cálculo da densidade aparente foi utilizado o método de imersão em mercúrio (método D), sendo esta calculada através das seguintes equações:

$$DENS_{fv} = M/V \quad (7)$$

$$V = P/13,5409 \quad (8)$$

onde,  $DENS_{fv}$ : densidade aparente das juntas de madeira no teor de umidade de equilíbrio ( $g.cm^{-3}$ ); M: massa no teor de umidade de equilíbrio; V: volume da amostra de madeira obtido através do método de imersão do mercúrio ( $cm^3$ ); e P: peso da amostra de madeira imersa em mercúrio (g). O valor de 13,5409 corresponde à densidade do mercúrio a  $22^\circ C$  ( $g.cm^{-3}$ ).

O teor de umidade das juntas foi calculado através da seguinte equação:

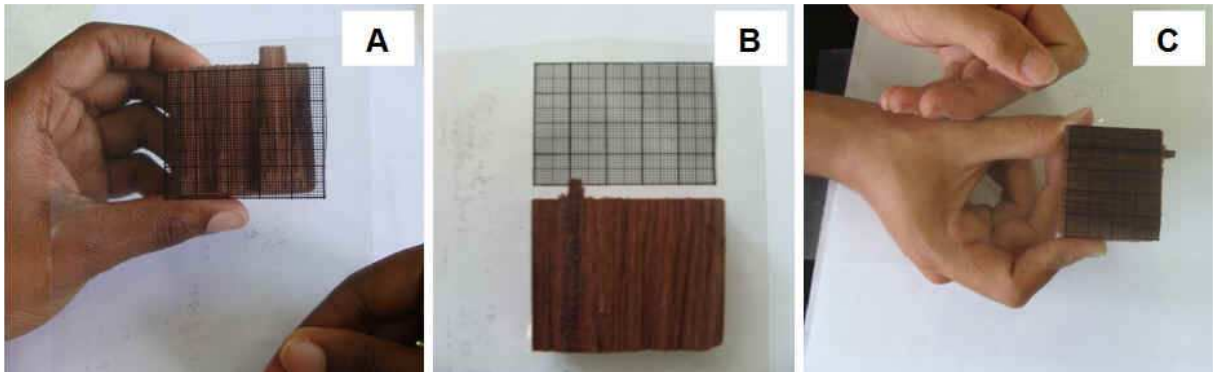
$$TUE_{fv} = (P_U - P_S)/P_S \times 100 \quad (9)$$

onde,  $TUE_{fv}$ : teor de umidade (%);  $P_U$ : peso da amostra obtido após acondicionamento em câmara climática à  $20^\circ C$  e 65% UR (g); e  $P_S$ : peso seco da amostra obtido após secagem em estufa à  $103 \pm 2^\circ C$  (g).

### 3.8 Determinação da porcentagem de falhas na madeira

A porcentagem de falhas na madeira foi avaliada segundo a norma ASTM D 3110 (1994), a qual requer um valor médio superior à 60% de falha na madeira e um mínimo de 90% de amostras com um mínimo de 30% de falha na madeira, na qual nenhuma junta deve apresentar 0% de falha.

A análise foi realizada com o auxílio de uma rede de quadrícula, em escala milimétrica, através da quantificação das áreas em que houve adesão, ou seja, com presença de madeira. O método empregado pode ser observado na Figura 11.



**Figura 11.** Método utilizado para determinar a porcentagem de falhas nas madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*.

### 3.9 Determinação da porosidade da madeira

A porosidade da madeira foi calculada através da fórmula proposta por MacLean (1952), a qual estabelece que a porosidade é função da densidade e do teor de umidade da madeira:

$$Va = 1 - DENS_{fv} (0,667 + 0,01TU_{fv}) \times 100 \quad (10)$$

onde, Va: porcentagem de vazios ou porosidade da madeira (%);  $DENS_{fv}$ : densidade aparente da madeira ( $g.cm^{-3}$ ); e  $TU_{fv}$ : teor de umidade da madeira.

### 3.10 Determinação do pH da madeira

O pH das amostras de madeira não termorretificadas e termorretificadas foi determinado de acordo com a metodologia proposta por Lelis (1995). O material foi fragmentado em palitos de madeira, moído em um moinho de facas SL31 SOLAB e seco em estufa à  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

À partir do material seco, 5 gramas de madeira foram pesadas e imersas em água destilada por 24 horas (Figura 12A). Em seguida, o material foi filtrado, obtendo-se uma solução na qual determinou-se o pH (Figura 12B-C). Foram realizadas 3 repetições para cada amostra de cada tratamento.



**Figura 12.** Procedimento utilizado para a determinação do pH das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* não termorretificadas e termorretificadas.

### 3.11 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa STATISTICA 7.0, sendo todos os testes analisados à 95% de probabilidade. A normalidade dos dados foi verificada através do teste de Kolmogorov-Smirnov e a homogeneidade das variâncias através do teste de Levene.

As propriedades físicas (densidade e teor de umidade de equilíbrio) e as coordenadas de cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) foram analisadas através do teste de sinais, a fim de identificar as diferenças significativas entre as médias de cada tratamento antes e após a termorretificação.

Para verificar as diferenças significativas entre as médias das variações de densidade e de teor de umidade de equilíbrio ( $\Delta\text{DENS}$  e  $\Delta\text{TU}$ , respectivamente), das variações das coordenadas colorimétricas ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  e  $\Delta E^*_{ab}$ ) e do pH da madeira ( $\text{pH}_{\text{madeira}}$ ), aplicou-se o teste não-paramétrico de Kruskal-Wallis, já que estas variáveis não apresentaram distribuição normal, mesmo após a transformação dos dados.

Para avaliar a perda de massa ( $P$ ) e a resistência ao cisalhamento ( $f_v$ ) das juntas coladas e da madeira sólida, as quais apresentaram uma distribuição normal dos dados, realizou-se uma análise de variância (ANOVA) e aplicou-se o teste de Tukey para verificar as diferenças significativas entre as médias dos tratamentos.

Para comparar o efeito da densidade e do teor de umidade entre a madeira sólida e as juntas coladas, realizou-se uma ANOVA quando os dados apresentaram distribuição normal e o teste de Wilcoxon-Mann-Whitney, quando encontrada não-normalidade dos dados.

Para os dados de densidade e teor de umidade das juntas coladas e da madeira sólida ( $\text{DENS}_{fv}$  e  $\text{TUE}_{fv}$ , respectivamente), de porcentagem de falhas na madeira, de ângulo de orientação dos anéis de crescimento em relação à superfície de colagem, porosidade e pH da madeira foram realizadas análises de correlação a fim de verificar o efeito de cada uma dessas variáveis na resistência ao cisalhamento.

Para avaliar as propriedades físicas e as coordenadas de cor antes e após os tratamentos termorretificadores, foram consideradas as seguintes variáveis independentes: espécie de madeira (*Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*) e temperatura (180 e 200°C), enquanto que as variáveis dependentes foram:  $DENS_{antes}$ ,  $DENS_{depois}$ ,  $\Delta DENS$ ,  $TU_{antes}$ ,  $TU_{depois}$ ,  $\Delta TU$ ,  $P$ ,  $L^*_{antes}$ ,  $L^*_{depois}$ ,  $a^*_{antes}$ ,  $a^*_{depois}$ ,  $b^*_{antes}$ ,  $b^*_{depois}$ ,  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  e  $\Delta E^*_{ab}$ .

Para avaliar a qualidade de adesão das madeiras termorretificadas foram consideradas as seguintes variáveis independentes: espécie de madeira (*Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*) e temperatura (ambiente ou controle, 180 e 200°C), enquanto que as variáveis dependentes foram:  $f_v$ ,  $DENS_{f_v}$ ,  $TUE_{f_v}$ , falha, ângulo e  $pH_{madeira}$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Propriedades físicas da madeira antes e após a termorreificação

Os valores médios obtidos para as propriedades físicas das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* antes e após os tratamentos termorreificadores são apresentados na tabela 2. Verifica-se que os tratamentos provocaram uma redução significativa na densidade e no teor de umidade de equilíbrio de ambas as espécies.

Para a madeira de *Corymbia citriodora*, a densidade foi reduzida de 0,840 g.cm<sup>-3</sup> para 0,768 g.cm<sup>-3</sup> quando termorreificada a 180°C e de 0,852 g.cm<sup>-3</sup> para 0,753 g.cm<sup>-3</sup> quando termorreificada a 200°C, correspondendo à reduções médias de 8,6 e 11,6%, respectivamente. Para a madeira de *Eucalyptus pellita*, as reduções médias na densidade foram de 13,8 e 18,0% para os tratamentos a 180 e 200°C, respectivamente. O efeito dos tratamentos termorreificadores na densidade da madeira pode ser visualizado na Figura 13.

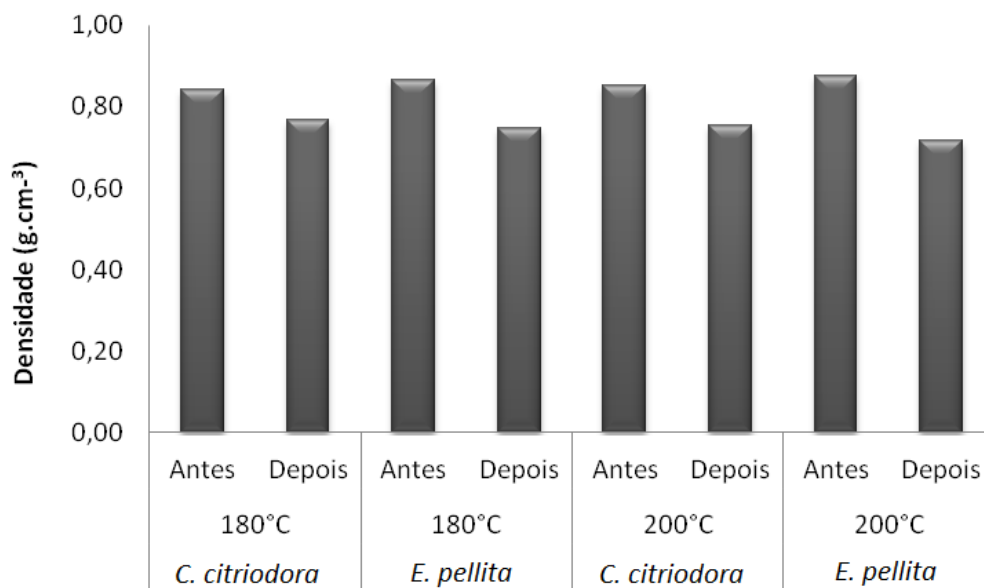
Para ambas as espécies, observou-se que as variações de densidade ( $\Delta$ DENS) aumentaram com a temperatura de termorreificação. Entretanto, nota-se que para a madeira de *Eucalyptus pellita*,  $\Delta$ DENS é maior em ambas as temperaturas quando comparada à madeira de *Corymbia citriodora* (Tabela 2). Esses resultados já eram esperados, pois segundo Brito et al. (2006), a densidade da madeira termorreificada tende a diminuir quando comparada à densidade da madeira original. Este fato pode estar relacionado ao processo de pirólise, à eliminação de água resultante principalmente da degradação das hidroxilas presentes na madeira e à volatilização dos extrativos.

Os tratamentos termorreificadores também causaram reduções significativas no teor de umidade de equilíbrio das madeiras de ambas as espécies (Tabela 2). A madeira de *Corymbia citriodora* apresentou reduções médias de 58,8 e 63,6% após os tratamentos a 180 e 200°C, respectivamente, enquanto que para a madeira de *Eucalyptus pellita* estas reduções foram de 60,7 e 64,6%, respectivamente. Este efeito pode ser visualizado na Figura 14. Os resultados obtidos neste estudo corroboram com as observações feitas por outros autores. Garcia et al. (2012) observaram reduções de 40 à 74% no teor de umidade de equilíbrio da madeira de *Eucalyptus grandis* termorreificada à diferentes faixas de temperatura (entre 180 e 230°C) e de tempo (entre 15 minutos e 2 horas).

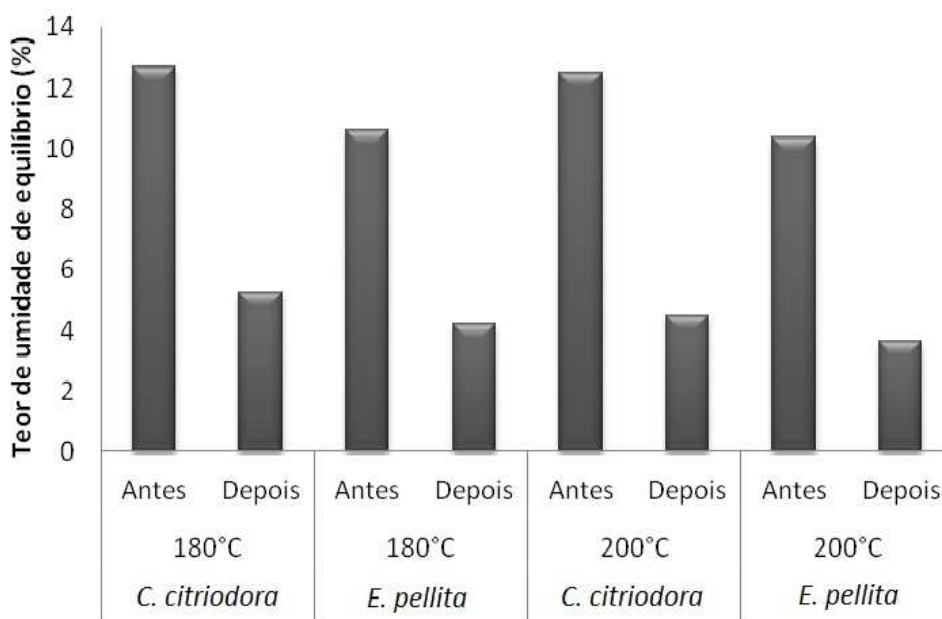
**Tabela 2.** Valores médios obtidos para as propriedades físicas das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* antes e após os tratamentos termorreificadores.

Espécie	Temperatura (°C)	DENS (g.cm <sup>-3</sup> )		$\Delta$ DENS (g.cm <sup>-3</sup> )	TU (%)		$\Delta$ TU (%)	P (%)
		Antes	Depois		Antes	Depois		
<i>Corymbia citriodora</i>	180°C	0,840 A (0,063)	0,768 B (0,059)	0,072 [37,53] d	12,70 A (0,88)	5,23 B (0,70)	7,46 [43,16] c	15,36 a (1,69)
	200°C	0,852 A (0,048)	0,753 B (0,040)	0,098 [63,25] c	12,49 A (1,54)	4,55 B (0,22)	8,04 [57,27] a	21,75 b (3,43)
<i>Eucalyptus pellita</i>	180°C	0,865 A (0,052)	0,746 B (0,042)	0,118 [30,89]b	10,68 A (0,15)	4,20 B (0,70)	6,43 [48,08] b	22,58 b (4,61)
	200°C	0,873 A (0,026)	0,716 B (0,029)	0,157 [64,11] a	10,35 A (1,97)	3,66 B (0,54)	6,68 [46,92] b	32,62 c (4,01)

DENS: densidade aparente no teor de umidade de equilíbrio.  $\Delta$ DENS: variação da densidade após a termorreificação. TU: teor de umidade de equilíbrio.  $\Delta$ TU: variação do teor de umidade após termorreificação. P: perda de massa da madeira após a termorreificação. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si à 95% de probabilidade. As letras maiúsculas comparam as médias antes e após os tratamentos termorreificadores pelo teste de sinais (na mesma linha). As letras minúsculas comparam as médias dos tratamentos dentro da mesma coluna. Os valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão. Os valores entre colchetes referem-se à média dos postos feitos pelo teste de Kruskal-Wallis.



**Figura 13.** Densidade das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* antes e após os tratamentos termorretificadores à 180 e 200°C.



**Figura 14.** Teor de umidade de equilíbrio das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* antes e após os tratamentos termorretificadores à 180 e 200°C.

De acordo com Kocafe (2008), a redução no teor de umidade está associada às modificações químicas que ocorrem nos principais constituintes da parede celular. O autor afirma que quando a madeira é exposta ao tratamento de termorretificação, ela torna-se menos higroscópica, apresentando menor teor de umidade de equilíbrio e maior estabilidade dimensional. Isso ocorre devido à degradação das hemiceluloses, que são os polímeros mais higroscópicos da parede celular, à ruptura dos grupos hidroxílicos livres da região amorfa da celulose e à reticulação dos polímeros (WEILAND & GUYONNET, 2003; KOCAEFE, 2008).



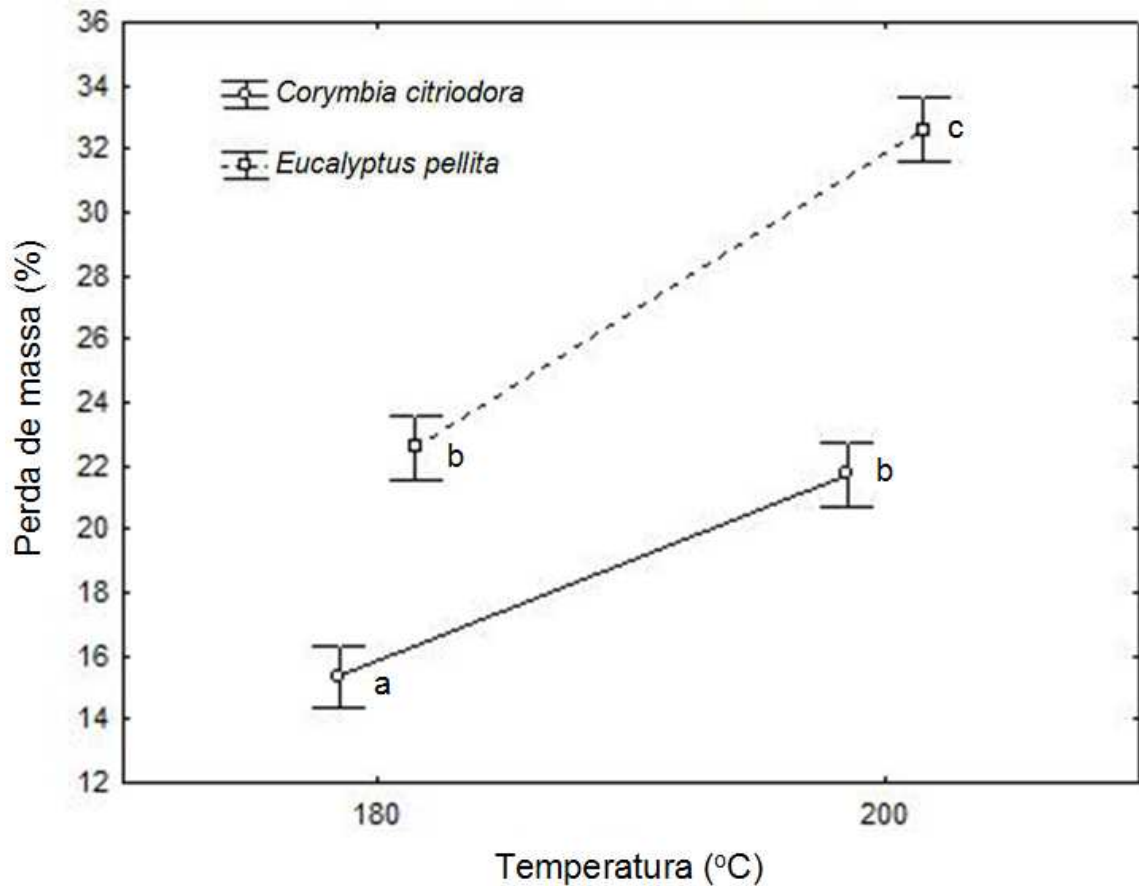
Após os tratamentos termorretrificadores, observou-se uma redução significativa no peso das amostras (Tabela 2). A madeira de *Corymbia citriodora* apresentou uma perda de massa de 15,36 e 21,75% para os tratamentos a 180 e 200°C, respectivamente, enquanto que a madeira de *Eucalyptus pellita* apresentou uma perda de massa de 22,58 e 32,62% para as mesmas respectivas condições de temperatura. A madeira de *Eucalyptus pellita* termorretrificada a 180°C apresentou uma perda de massa similar à da madeira de *Corymbia citriodora* tratada a 200°C. O efeito dos tratamentos termorretrificadores na perda de massa das madeiras estudadas pode ser visualizado na Figura 15.

Os resultados de densidade e perda de massa mostram que a madeira de *Eucalyptus pellita* é mais susceptível à ação do calor que a madeira de *Corymbia citriodora*. Os diferentes comportamentos observados entre as espécies podem ser explicados pelas suas características químicas, principalmente pelos teores de hemiceluloses, de lignina e de extrativos, sendo necessário estudos suplementares.

Os resultados de perda de massa encontrados neste estudo corroboram com os resultados observados por outros autores para diferentes espécies de madeiras (BRITO et al., 2008; CALONEGO, 2009; GARCIA et al., 2012). Garcia et al. (2012) observaram perdas de massa de aproximadamente 11% para a madeira de *Eucalyptus grandis* tratada à temperaturas de 180 e 200°C por 2 horas, e as perdas aumentaram com a temperatura e o tempo de termorretrificação chegando à 26,5% para tratamentos a 230°C por 4 horas.

Tal como proposto por Brito (1992), a ação do calor pode provocar diferentes níveis de alteração na estrutura da madeira, a qual está associada ao fenômeno de pirólise (degradação da madeira, onde a ação do calor ocorre na ausência de agentes oxidantes ou catalisadores, e, portanto sem combustão). A redução no peso de madeiras submetidas à ação do calor está relacionada à vários fatores, sendo eles: (i) a saída de água higroscópica, retida nas paredes celulares pela adsorção junto às hidroxilas das cadeias dos polissacarídeos e da lignina; (ii) a saída de água de constituição, acompanhada por reações de degradação irreversíveis, principalmente nos grupos hidroxílicos, as quais ocorrem entre 100 e 250°C; e (iii) a volatilização dos extrativos (GUEDIRA, 1988; BRITO et al., 2008). Isso foi comprovado por vários autores. Manninen et al. (2002) observaram que muitos compostos orgânicos voláteis tais como alcoóis, resinas e terpenos são formados e liberados da madeira durante a termorretrificação. Bekhta & Niemz (2003) observaram que o teor de hemicelulose diminuiu após a termorretrificação. De acordo com Fengel & Wegener (1984), a hemicelulose é o primeiro componente a ser degradado, devido à sua estrutura ramificada e ao seu baixo peso molecular. Sua degradação ocorre entre temperaturas de 160 à 260°C.

De acordo com a literatura, além da degradação das hemiceluloses durante a termorretrificação, alterações químicas também foram observadas na estrutura da celulose e da lignina. A celulose é composta por duas regiões distintas, a região amorfa e a cristalina, sendo a região amorfa mais susceptível à termodegradação. Esta afirmação está relacionada ao aumento da região cristalina após o tratamento e essa modificação é responsável pela alteração no teor de umidade das madeiras termorretrificadas (BOONSTRA & TJEERDSMA, 2006). Segundo Esteves et al. (2008), a madeira termorretrificada apresenta um acréscimo no teor de lignina, o qual não indica a formação de lignina durante o processo de aquecimento mas a degradação de outros compostos químicos, principalmente hemiceluloses. A termodegradação da lignina começa no início do processo. Vários autores mencionam que durante a termorretrificação ocorre a ruptura das ligações da lignina causando um aumento na concentração de grupos fenólicos que reagem com os grupos aldeídos formando um complexo polimérico modificado e a reticulação entre a lignina e os polímeros resultantes da degradação térmica, reduzindo a higroscopicidade das hemiceluloses e melhorando a estabilidade dimensional (KAMDEM et al., 2002; FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003; CALONEGO, 2009).



**Figura 15.** Perda de massa das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* após os tratamentos termorretrificadores a 180°C e 200°C.

#### 4.2 Cor da madeira antes e após a termorretrificação

Os valores médios obtidos para as coordenadas colorimétricas das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*, antes e após os tratamentos termorretrificadores, são apresentados na Tabela 3. Como pode ser observado, os tratamentos termorretrificadores alteraram significativamente os valores de L\* (luminosidade) e das coordenadas cromáticas a\* e b\* (tonalidade vermelha e amarela, respectivamente) das duas espécies estudadas para todas as temperaturas de termorretrificação.

A coordenada L\* das madeiras de ambas as espécies, apresentou uma redução significativa após os tratamentos termorretrificadores, sendo esta redução acentuada com o aumento da temperatura.

Para a madeira de *Corymbia citriodora* original (não termorretrificada), a coordenada L\* apresentou valores entre 70,32 e 70,80, enquanto que para as madeiras termorretrificadas a 180 e 200°C, os valores de L\* foram de 54,14 e 40,59, respectivamente, correspondendo à decréscimos de 23 e 43% na luminosidade.

Para a madeira de *Eucalyptus pellita*, os valores da coordenada L\* da madeira original foram de 67,80-68,51, enquanto que das madeiras termorretrificadas a 180 e 200°C foram de 40,05 e 33,72, respectivamente, correspondendo à decréscimos de 41 e 51%.

A redução no valor da coordenada L\* após os tratamentos termorretrificadores indica o escurecimento da madeira, comportamento esse observado por vários autores para madeiras de diferentes espécies (ESTEVES et al., 2008; PONKSÁC et al., 2006; AHAJJI et al., 2009; DUBEY et al., 2011; GUNDZ et al., 2010).

**Tabela 3.** Valores médios obtidos para as coordenadas colorimétricas das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* antes e após os tratamentos termorretilificadores.

Espécie	Temperatura (°C)	L*		a*		b*	
		Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
<i>Corymbia citriodora</i>	180	70,32 A	54,14 B	5,88 B	10,94 A	20,76 B	22,53 A
		(4,27)	(6,13)	(0,88)	(1,60)	(1,46)	(2,04)
	200	70,80 A	40,59 B	6,06 B	11,30 A	21,12 A	17,43 B
		(3,35)	(7,58)	(0,94)	(2,30)	(1,52)	(0,69)
		[370,50] a	[120,50] b	[130,50] b	[380,50] a	[312,37] a	[183,47] b
			S		S		S
<i>Eucalyptus pellita</i>	180	67,80 A	40,05 B	16,43 A	12,37 B	21,32 A	12,26 B
		(2,17)	(3,65)	(0,90)	(2,01)	(0,90)	(2,309)
	200	68,51 A	33,72 B	16,16 A	8,32 B	20,99 A	8,40 B
		(2,28)	(2,80)	(0,95)	(2,26)	(0,73)	(2,30)
		[336,97] a	[141,09] b	[334,00] a	[144,00] b	[328,38] a	[149,50] b
			S		S		S

L\*: luminosidade. a\*: tonalidade vermelha. b\*: tonalidade amarela. Os valores entre parenteses referem-se aos desvio padrão. Os valores entre colchetes referem-se à média dos postos feitos pelo teste de Kruskal-Wallis. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si. As letras maiúsculas comparam as médias antes e após os tratamentos termorretilificadores pelo teste de sinais (na mesma linha). As letras minúsculas comparam as médias dos postos dos tratamentos de cada espécie individualmente (na mesma coluna). S: significativo à 95% de probabilidade.

A coordenada cromática a\* (vermelho) apresentou um comportamento distinto entre as duas espécies. Para a madeira de *Corymbia citriodora*, a termorretilificação causou um aumento nos valores de a\*, o qual foi crescente com o aumento da temperatura (Tabela 3). A madeira original de *Corymbia citriodora* apresentou valores entre 5,88 e 6,06 para a coordenada a\*, enquanto que após os tratamentos termorretilificadores a 180 e 200°C, os valores de a\* foram de 10,94 e 11,30, respectivamente, correspondendo à acréscimos de 86 e 87% na tonalidade vermelha.

Para a madeira de *Eucalyptus pellita*, observa-se que os tratamentos termorretilificadores causaram uma redução nos valores de a\*, a qual se acentuou com o aumento da temperatura. A madeira original de *Eucalyptus pellita* apresentou valores entre 16,43 e 16,16 para a coordenada a\*, enquanto que para as madeiras termorretilificadas a 180 e 200°C, esses valores foram de 12,37 e 8,32, respectivamente, os quais correspondem à decréscimos de 25 e 49%.

Para a coordenada b\*, a madeira original de *Corymbia citriodora* apresentou valores entre 20,76 e 22,12. Após os tratamentos termorretilificadores a 180 e 200°C, os valores de b\* foram de 22,53 e 17,43, respectivamente. Esses valores mostram um aumento de 8,5% na tonalidade amarela da madeira quando tratada a 180°C e um decréscimo de 21% quando tratada a 200°C.

Para a madeira original de *Eucalyptus pellita*, a coordenada b\* apresentou valores entre 21,32 e 20,99, enquanto que após os tratamentos termorretilificadores esses valores foram de 12,26 e 8,40 para madeiras tratadas a 180 e 200°C, respectivamente, os quais correspondem à reduções de 43 e 60% quando comparadas à madeira não tratada.

Os resultados obtidos neste estudo mostram que as coordenadas a\* e b\* apresentam comportamentos diferentes dependendo da espécie. Ahajji et al. (2009) também observaram diferentes comportamentos para a\* e b\*, dependendo da espécie estudada. Esses autores avaliaram a alteração da cor das madeiras de *Fagus sylvatica* (folhosa) e *Picea abies* (conífera) após o tratamento a 210, 235 e 250°C durante 1 hora. Para a madeira de *Fagus sylvatica*, os tratamentos causaram uma redução nas coordenadas a\* e b\*, entretanto, para a

madeira de *Picea abies*, a coordenada  $a^*$  apresentou um aumento significativo quando comparados à madeira original.

Como pôde ser observado, a madeira de *Eucalyptus pellita* apresentou decréscimos em todas as coordenadas colorimétricas após os tratamentos termorretilificadores. Esse comportamento também foi observado para outras espécies do gênero *Eucalyptus*. Unsal et al. (2003) encontraram resultados similares para a madeira de *Eucalyptus camandulensis* termorretilificada a 120, 150 e 180°C por 2, 6 e 10 horas. O mesmo foi observado por Esteves et al. (2008) para a madeira de *Eucalyptus globulus* termorretilificada a 170, 180, 190, 200 e 210°C sob diferentes condições de tratamento.

O efeito dos tratamentos termorretilificadores a 180 e 200°C nas coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* pode ser visualizado na Figura 16.

Os valores médios obtidos para as variações das coordenadas colorimétricas e a variação total de cor das madeiras de ambas as espécies, são apresentados na Tabela 4.

Para a variação da coordenada  $L^*$  ( $\Delta L^*$ ), observa-se que a luminosidade da madeira de *Eucalyptus pellita* foi mais alterada pela termorretilificação quando comparada à madeira de *Corymbia citriodora* (Tabela 4). Os valores de  $\Delta L^*$  também indicam que as maiores variações ocorreram na temperatura mais severa (200°C).

Para a variação da coordenada  $a^*$  ( $\Delta a^*$ ), observa-se que para a madeira de *Corymbia citriodora* não foram encontradas diferenças significativas entre os tratamentos a 180 e 200°C (Tabela 4). Os valores negativos indicam ganho de pigmento vermelho para esta espécie após a termorretilificação, enquanto que os valores positivos de  $\Delta a^*$  para a madeira de *Eucalyptus pellita* indicam perda de pigmento vermelho após a termorretilificação.

Para a variação da coordenada  $b^*$  ( $\Delta b^*$ ), observa-se que as maiores alterações ocorreram para a madeira de *Eucalyptus pellita* (Tabela 4).

Observando a variação total de cor ( $\Delta E^*_{ab}$ ) das madeiras estudadas, verifica-se que a madeira de *Eucalyptus pellita* apresentou valores maiores que a madeira de *Corymbia citriodora* (Tabela 4), e isso ocorreu em ambas as temperaturas.

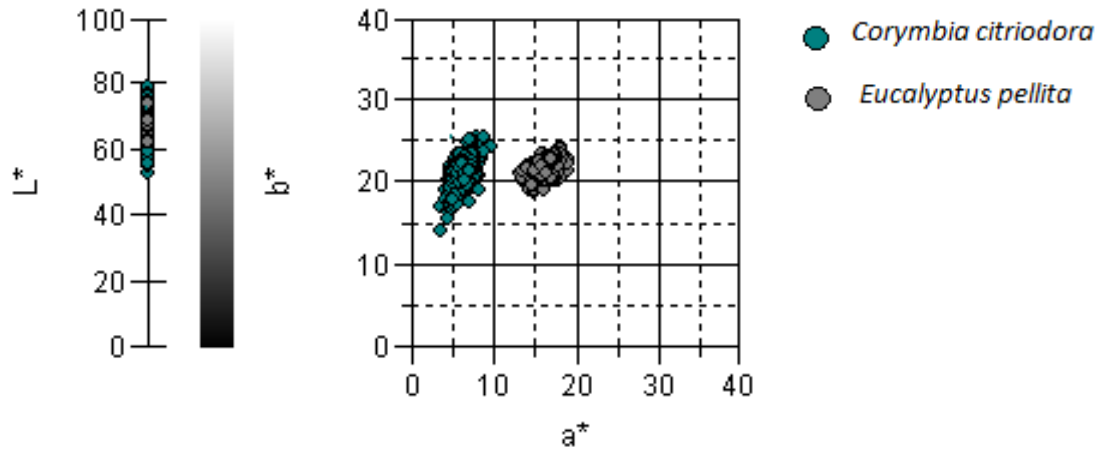
De acordo com Van & Van der Zee (2008), a intensidade da alteração da cor está relacionada às características dos extrativos presentes na madeira. Madeiras que apresentam grandes quantidades de extrativos solúveis em água sofrem alterações mais intensas na cor após a termorretilificação. Dubey (2010) observou que as madeiras com maior perda de massa também apresentaram maior alteração na cor após o tratamento. O mesmo foi constatado para a madeira de *Eucalyptus pellita*, quando comparada a madeira de *Corymbia citriodora*.

**Tabela 4.** Valores médios obtidos para as variações das coordenadas colorimétricas e a variação total de cor das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* após tratamentos termorretilificadores.

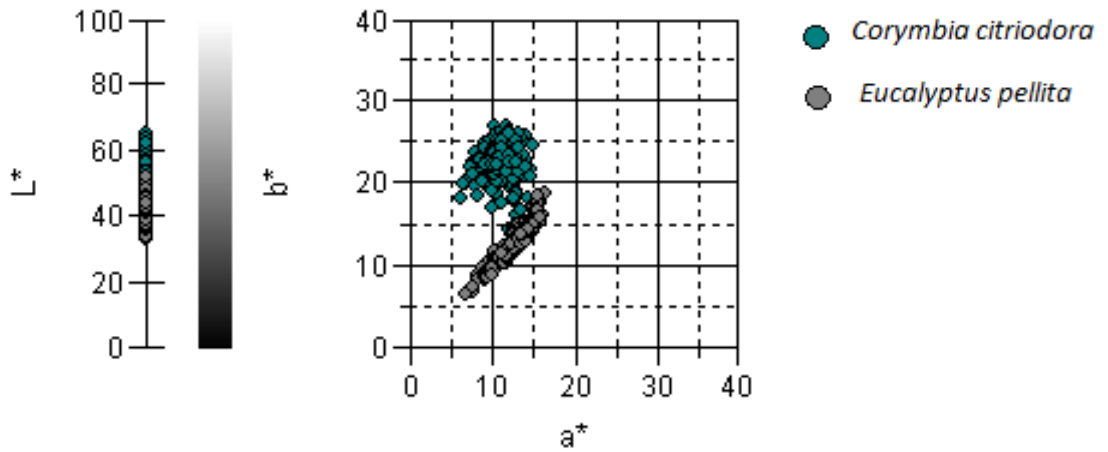
Espécie	Temperatura (°C)	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*_{ab}$
<i>Corymbia citriodora</i>	180	16,18 [31,75] c	-5,06 [54,02] c	-1,77 [33,75] d	17,31 [31,30] c
	200	30,21 [115,75] b	-5,24 [46,67] c	3,68 [79,85] c	31,30 [110,65] b
<i>Eucalyptus pellita</i>	180	27,76 [94,12] b	4,11 [128,69] b	9,11 [121,72] b	29,60 [96,84] b
	200	34,73 [155,81] a	7,77 [166,91] a	12,53 [162,52] a	37,78 [158,69] a

$\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$ : variações das coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , respectivamente.  $\Delta E^*_{ab}$ : variação total da cor da madeira após os tratamentos termorretilificadores. Os valores entre colchetes referem-se à média dos postos feitos pelo teste de Kruskal-Wallis. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si.

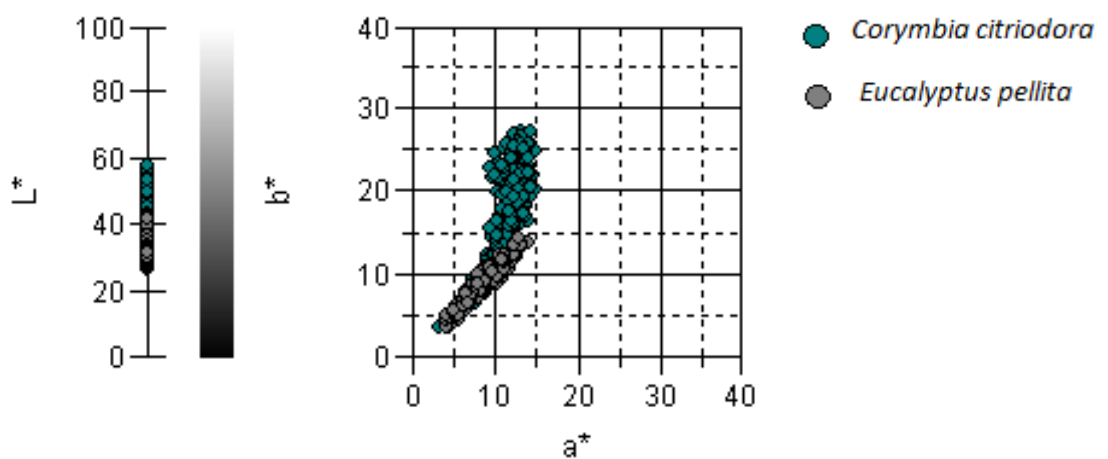
A: Controle



B: Tratamento a 180°C



C: Tratamento a 200°C



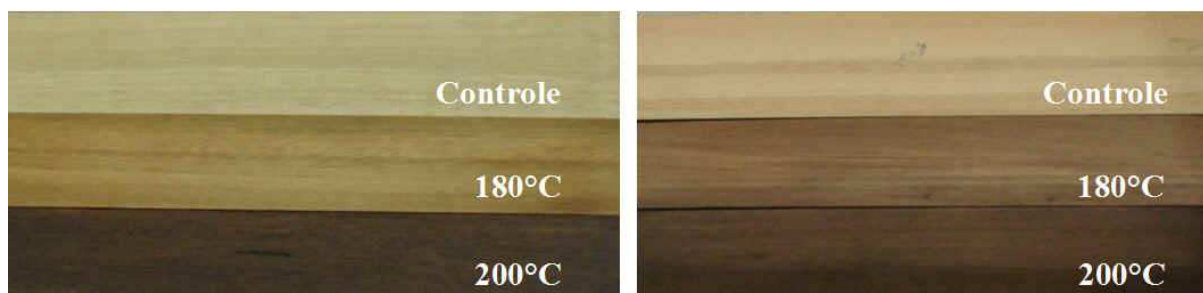
**Figura 16.** Coordenadas de cor L\*, a\* e b\* obtidas para as madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*. (A) Madeiras não termorretificadas (controle). (B) e (C) Madeiras termorretificadas a 180 e 200°C, respectivamente.

As alterações observadas para as coordenadas L\*, a\* e b\* de ambas as espécies, possibilitou a criação de novos padrões de cor, os quais podem ser observados na Figura 17. De acordo com a classificação de cores proposta por Camargos (1999), a cor natural da madeira de *Corymbia citriodora* é branca, sendo que após os tratamentos termorretificadores a 180 e 200°C, as madeiras adquiriram um padrão de cor marrom-claro e marrom-escuro, respectivamente. A madeira de *Eucalyptus pellita* apresentou uma cor natural rosada enquanto que após os tratamentos a 180 e 200°C, a madeira adquiriu uma cor marrom-escuro e preta/marrom arroxado, respectivamente.

De acordo com Fengel & Wegener (1989) citado por Gundz (2011) e Ahajji et al. (2009), a alteração na cor da madeira termorretificada é proveniente de reações hidrolíticas que ocorrem na madeira durante o tratamento levando à formação de grupos cromóforos. Entretanto, a alteração da cor natural da madeira pela termorretificação é um fenômeno complexo, explicado pela combinação de vários fatores, tais como: (1) formação de produtos oxidativos (ex.: quinonas) e produtos da degradação das hemiceluloses e lignina, os quais migram às superfícies da madeira; (2) volatilização e/ou migração dos extrativos e compostos nutritivos (ex.: açúcares de baixo peso molecular e aminoácidos) em direção às superfícies da madeira; e (3) aumento relativo no teor de lignina (AKYILDIZ et al., 2009; ESTEVES et al., 2008; BEKHTA & NIEMZ, 2003; SEHLSTEDT-PERSSON, 2003; SUNDQVIST & MORÉN, 2002; THEANDER et al., 1993).

A: *Corymbia citriodora*

B: *Eucalyptus pellita*



**Figura 17.** Cor das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* antes e após os tratamentos termorretificadores.

### 4.3 Efeito da termorretificação na adesão da madeira

#### 4.3.1 Propriedades dos adesivos

Os resultados obtidos para as propriedades físicas e químicas dos adesivos utilizados neste estudo, são apresentados na Tabela 5. Observa-se que para os três adesivos utilizados, as propriedades físicas e químicas são semelhantes. Entretanto, nota-se que a adição de tanino ao resorcinol, reduziu o teor de sólidos dos adesivos.

**Tabela 5.** Resultados obtidos para as propriedades físicas e químicas dos adesivos.

Adesivo	DENS <sub>adesivo</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	TS (%)	V (cp)	pH	Temperatura (°C)
R	0,99	71,76	474,57	8,23	26,2
RT 80:20	1,07	64,06	541,76	8,24	29,0
RT 60:40	1,08	58,50	418,75	7,98	30,0

R: resorcinol. RT: resorcinol-tanino. DENS<sub>adesivo</sub>: densidade. TS: teor de sólidos. V: viscosidade.

### 4.3.2 pH da madeira

Os valores médios obtidos para o pH das madeiras não termorretificadas e termorretificadas de ambas as espécies estudadas são apresentados na Tabela 6.

Os valores de pH encontrados para as madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* não termorretificadas (6,32 e 4,90, respectivamente) estão próximos daqueles mencionados por outros autores. Boonstra et al. (2007) afirmam que as madeiras não tratadas geralmente apresentam um pH próximo à 5,0-5,5. Entretanto, observa-se que a termorretificação afetou significativamente o pH da madeira de ambas as espécies, tornando-as mais ácidas, independentemente da temperatura utilizada. Este efeito foi mais evidente para o *Corymbia citriodora*, cujo pH foi reduzido de 6,32 na madeira não termorretificada para 4,10 e 4,23 nas madeiras termorretificadas a 180 e 200°C, respectivamente. Estes resultados corroboram com a afirmação de Boonstra et al. (2007) de que a termorretificação reduz o pH da madeira à 3,5-4,0 devido à produção de ácidos acético e fórmico durante o tratamento.

Mirzaei et al. (2012) também observaram uma redução no pH da madeira de *Fagus orientalis* (folhosa) termorretificada a 130 e 150°C durante 30 minutos. A madeira não termorretificada apresentou um pH de 5,4 e após os tratamentos, o pH foi reduzido à 4,83 e 4,52, respectivamente. Resultados similares foram encontrados por Kol et al. (2009). Esses autores verificaram que, após o tratamento a 180°C durante 2 horas, o pH das madeiras de *Erythrophleum ivorense* e *Chlorophora excelsa* foi reduzido de 4,04 para 3,90 e de 6,42 para 5,45, respectivamente.

**Tabela 6.** Valores médios obtidos para o pH das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* não termorretificadas e termorretificadas.

Temperatura (°C)	pH da madeira	
	<i>Corymbia citriodora</i>	<i>Eucalyptus pellita</i>
Controle	6,32	4,90
	[30,50] a	[30,50] a
180	4,10	4,09
	[9,62] b	[12,95] b
200	4,23	4,08
	[15,37] b	[12,04] b

Os valores entre colchetes correspondem à média dos postos feitos pelo teste de Kruskal-Wallis. Médias com a mesma letra não são estatisticamente iguais entre si.

### 4.3.3 Resistência ao cisalhamento

Os valores médios obtidos para a resistência ao cisalhamento da madeira sólida e das juntas coladas são apresentados na Tabela 7. Observa-se que a termorretificação afetou negativamente a resistência ao cisalhamento da madeira sólida e das juntas coladas de ambas as espécies.

A madeira sólida de *Corymbia citriodora* apresentou uma redução superior à 70% na resistência ao cisalhamento para ambas as temperaturas de termorretificação quando comparada à madeira sólida não termorretificada, enquanto que para a madeira sólida de *Eucalyptus pellita* foram encontradas reduções entre 53 e 63% para as temperaturas de 180 e 200°C, respectivamente (Figura 18). Estes resultados são superiores aqueles citados pela Finnish ThermoWood Association (2003), o qual cita que a resistência ao cisalhamento da madeira termorretificada pode apresentar reduções de até 25% na direção radial e 40% na direção tangencial para madeiras tratadas à altas temperaturas (230°C por 4 horas) e de até 20% nas direções radial e tangencial para madeiras tratadas à temperaturas mais baixas (190°C).

**Tabela 7.** Valores médios obtidos para a resistência ao cisalhamento das juntas coladas e das madeiras sólidas, densidade e teor de umidade de equilíbrio de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* não termorretificadas e termorretificadas.

Material	Temperatura (°C)	Adesivo	f <sub>v</sub> (kgf.cm <sup>-2</sup> )		DENS <sub>f<sub>v</sub></sub> (g.cm <sup>-3</sup> )		TU <sub>f<sub>v</sub></sub> (%)		
			Cc	Ep	Cc	Ep	Cc	Ep	
Juntas coladas	Controle	R	112,41 b (10,12)	124,67 ab (10,21)	0,809 (0,038)	0,727 (0,020)	11,50 (0,43)	11,73 (0,72)	
		RT 80:20	137,83 a (12,60)	131,13 ab (16,30)	0,853 (0,032)	0,722 (0,037)	11,74 (0,24)	11,79 (0,21)	
		RT 60:40	68,74 cd (13,61)	110,66 b (11,25)	0,854 (0,018)	0,719 (0,047)	12,82 (1,29)	12,27 (0,21)	
	180	R	62,83 cde (13,55)	66,00 cd (15,30)	0,753 (0,074)	0,681 (0,061)	4,11 (0,76)	3,78 (0,96)	
		RT 80:20	70,81 c (12,31)	71,67 c (10,67)	0,737 (0,082)	0,694 (0,033)	4,73 (1,75)	3,81 (0,46)	
		RT 60:40	67,40 cd (13,51)	46,09 defg (15,88)	0,709 (0,060)	0,651 (0,027)	4,97 (1,01)	3,80 (1,01)	
	200	R	56,90 cde (13,83)	56,46 cdef (14,37)	0,701 (0,029)	0,681 (0,025)	3,31 (0,54)	3,25 (1,59)	
		RT 80:20	41,55 efg (11,51)	52,41 cdefg (8,71)	0,673 (0,013)	0,681 (0,016)	3,57 (0,79)	3,23 (0,58)	
		RT 60:40	59,58 cde (15,06)	62,45 cde (13,77)	0,705 (0,028)	0,674 (0,020)	3,43 (0,88)	2,78 (0,99)	
	Madeira sólida	Controle		143,46 a (20,66)	143,46 a (20,66)	0,809 (0,049)	0,706 (0,068)	12,16 (0,22)	11,49 (0,15)
		180		33,55 fg (14,64)	66,77 cd (15,53)	0,708 (0,013)	0,684 (0,019)	4,51 (0,32)	4,09 (0,46)
		200		31,11 g (6,55)	52,78 cdefg (10,62)	0,698 (0,048)	0,662 (0,030)	3,74 (0,36)	3,48 (0,57)

R: resorcinol. RT: resorcinol-tanino. Cc: *Corymbia citriodora*. Ep: *Eucalyptus pellita*. f<sub>v</sub>: resistência ao cisalhamento na compressão paralela às fibras. DENS<sub>f<sub>v</sub></sub>: densidade das juntas de madeira. TU<sub>f<sub>v</sub></sub>: teor de umidade das juntas. Os valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si à 95% de probabilidade.

Ghalehno & Nazerian (2001) também observaram reduções entre 20,8 e 22,7% na resistência ao cisalhamento da madeira sólida de *Carpinus betulus* (folhosa) tratada a 190°C durante 6 e 9 horas, respectivamente. A espécie *Carpinus betulus* estudada por esses autores apresentou uma densidade aparente à 12% de umidade de 0,710 g.cm<sup>-3</sup>, a qual está próxima à densidade das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* avaliadas neste estudo. Portanto, as maiores reduções na resistência ao cisalhamento das madeiras sólidas observadas neste estudo para as espécies de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* não depende da densidade da madeira mas provavelmente da composição química dessas espécies, mostrando que ambas são mais susceptíveis à degradação térmica que as espécies estudadas por outros autores.

As análises estatísticas mostraram uma tripla interação entre espécie, adesivo e temperatura para a resistência ao cisalhamento (Tabela 8). A resistência ao cisalhamento das madeiras sólidas não termorretificadas das espécies estudadas não apresentam diferenças significativas entre si. Entretanto, após os tratamentos termorretificadores, os valores de resistência ao cisalhamento apresentam diferenças entre as espécies (Tabela 7).



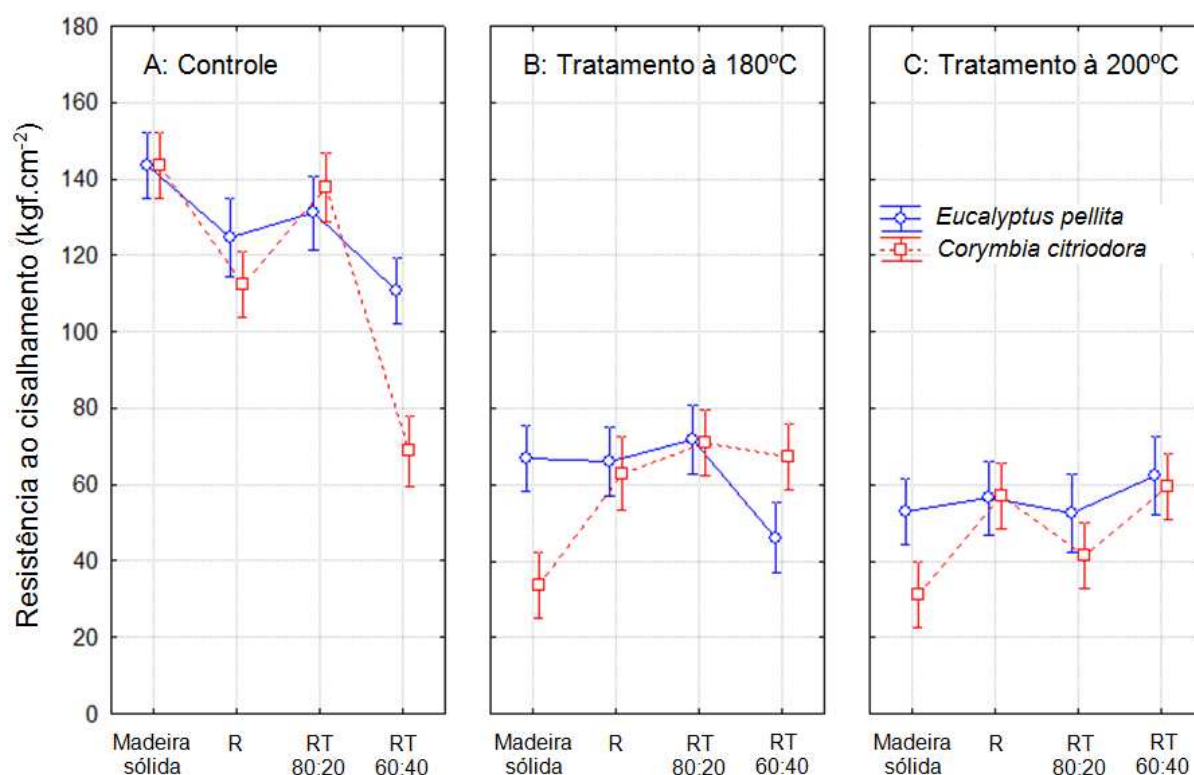
**Tabela 8.** Valores de F obtidos pela análise de variância (ANOVA) para a resistência ao cisalhamento das juntas coladas das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*.

Fonte de variação	Valor de F	P
Espécie	19,02*	0,00002
Adesivo	11,24*	0,00000
Temperatura	542,27*	0,0000
Espécie*adesivo	3,85*	0,01048
Espécie*temperatura	1,51 <sup>NS</sup>	0,22346
Adesivo*temperatura	28,97*	0,0000
Espécie*adesivo*temperatura	11,27*	0,00000

\* Significativo à 95% de probabilidade. <sup>NS</sup> Não significativo.

As juntas de madeira não termorretificada coladas com o adesivo RT 80:20, de ambas as espécies, foram as que apresentaram os valores de resistência ao cisalhamento mais próximos daqueles obtidos para a madeira sólida não termorretificada (143,46 kgf.cm<sup>-2</sup>). Os valores encontrados para a resistência ao cisalhamento das juntas de madeira de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* não termorretificadas foram de 137,83 e 131,13 kgf.cm<sup>-2</sup>, respectivamente, os quais não apresentaram diferenças significativas entre si (Figura 18A).

A resistência ao cisalhamento das juntas de madeira de *Corymbia citriodora* não termorretificadas apresentou diferenças significativas entre os adesivos. Neste caso, a resistência das juntas coladas com o adesivo RT 80:20 apresentou o melhor desempenho (137,87 kgf.cm<sup>-2</sup>) com um valor médio estatisticamente igual ao da madeira sólida (143,46 kgf.cm<sup>-2</sup>). Por outro lado, o adesivo RT 60:40 apresentou o pior desempenho (68,74 kgf.cm<sup>-2</sup>), o qual pode ser explicado pelo seu menor teor de sólidos (58,5%) quando comparado aos demais adesivos utilizados (Tabela 5).



**Figura 18.** Resistência ao cisalhamento na compressão paralela às fibras para a madeira sólida e as juntas coladas das espécies de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* não termorretificadas e termorretificadas. R: resorcinol. RT: resorcinol-tanino.

Para as juntas de madeira de *Eucalyptus pellita* não termorretificadas, os valores obtidos para a resistência ao cisalhamento foram de 124,67 kgf.cm<sup>-2</sup> para o adesivo resorcinol, 131,13 kgf.cm<sup>-2</sup> para o adesivo RT 80:20 e 110,66 kgf.cm<sup>-2</sup> para o adesivo RT 60:40, os quais não apresentaram diferenças significativas entre si (Tabela 7). Entretanto, quando comparados ao valor de resistência ao cisalhamento da madeira sólida, o adesivo RT 60:40 apresentou uma resistência estatisticamente inferior.

As madeiras sólidas e as juntas coladas não termorretificadas de ambas as espécies não apresentaram diferenças significativas entre si para a densidade e o teor de umidade (Tabela 9). Isso mostra que tanto a densidade quanto o teor de umidade não influenciaram os resultados obtidos para a resistência ao cisalhamento, quando compara-se as juntas à madeira sólida.

**Tabela 9.** Valores de F obtidos pela análise de variância (ANOVA) e valores de Z obtidos pelo teste de Wilcoxon-Mann-Whitney para a comparação entre as médias das propriedades físicas da madeira sólida e das juntas de cada tratamento.

Tratamento	DENS <sub>fv</sub>		TU <sub>fv</sub>	
	Cc	Ep	Cc	Ep
Controle	4,05 <sup>NS</sup>	(-0,98) <sup>NS</sup>	0,21 <sup>NS</sup>	1,24 <sup>NS</sup>
180°C	1,84 <sup>NS</sup>	(-0,79) <sup>NS</sup>	(3,61)*	(-1,47) <sup>NS</sup>
200°C	(-0,12) <sup>NS</sup>	0,36 <sup>NS</sup>	(-0,28) <sup>NS</sup>	(-1,02) <sup>NS</sup>

DENS<sub>fv</sub>: densidade das juntas de madeira. TU<sub>fv</sub>: teor de umidade das juntas coladas. Cc: *Corymbia citriodora*. Ep: *Eucalyptus pellita*. Os valores entre parênteses referem-se aos valores de Z. \* Significativo à 95% de probabilidade. <sup>NS</sup> Não significativo.

As juntas de madeira de *Corymbia citriodora* termorretificada a 180°C apresentaram valores de resistência ao cisalhamento estatisticamente iguais para os três adesivos, sendo de 62,83, 70,81 e 67,40 kgf.cm<sup>-2</sup> para os adesivos resorcinol, RT 80:20 e RT 60:40, respectivamente. Esses valores foram próximos daqueles obtidos para as juntas de madeira não termorretificada coladas com o adesivo RT 60:40 (68,74 kgf.cm<sup>-2</sup>). Entretanto, esses valores foram superiores ao encontrado para a madeira sólida termorretificada a 180°C (33,55 kgf.cm<sup>-2</sup>).

As juntas de madeira de *Eucalyptus pellita* termorretificada a 180°C coladas com os adesivos resorcinol, RT 80:20 e RT 60:40 apresentaram valores de resistência ao cisalhamento de 66,00, 71,67 e 46,09 kgf.cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Neste caso, o adesivo RT 60:40 apresentou um desempenho menor que o adesivo RT 80:20 (Tabela 7). Entretanto, todos os adesivos apresentaram valores de resistência ao cisalhamento estatisticamente iguais ao valor da resistência da madeira sólida termorretificada a 180°C (66,77 kgf.cm<sup>-2</sup>).

Tal como apresentado na Tabela 9, para o tratamento a 180°C, o teor de umidade da madeira sólida foi estatisticamente diferente do teor de umidade das juntas coladas. O valores obtidos para a média dos postos do teor de umidade da madeira sólida e das juntas coladas no tratamento a 180°C foram de 304 e 437, respectivamente. Isso indica que o teor de umidade das juntas foi maior que o teor de umidade da madeira sólida, o que pode ter afetado os resultados obtidos para a resistência ao cisalhamento de ambas as espécies.

Os valores obtidos para a resistência ao cisalhamento das juntas de madeira termorretificada a 200°C não apresentaram diferenças estatísticas entre os adesivos utilizados para nenhuma das espécies (Tabela 7). Para a madeira de *Corymbia citriodora*, os valores de resistência ao cisalhamento obtidos para as juntas de madeira tratada a 200°C coladas com os adesivos resorcinol e RT 60:40 (56,90 e 59,58 kgf.cm<sup>-2</sup>, respectivamente) foram superiores ao encontrado para a madeira sólida tratada a 200°C (31,11 kgf.cm<sup>-2</sup>).

Para o *Eucalyptus pellita* no tratamento a 200°C, as juntas coladas com os adesivos resorcinol, RT 80:20 e RT 60:40 apresentaram valores de resistência ao cisalhamento de 56,46, 52,41 e 62,45 kgf.cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Esses valores foram estatisticamente iguais entre si e quando comparados ao valor de resistência da madeira sólida termorretificada a 200°C (52,78 kgf.cm<sup>-2</sup>).

Não foram observadas diferenças significativas entre a densidade e o teor de umidade das juntas coladas e das madeiras sólidas tratadas a 200°C (Tabela 9), mostrando que ambas as propriedades físicas não afetaram os resultados obtidos para a resistência ao cisalhamento.

Quando compara-se as juntas de madeira não termorretificada e termorretificada para a madeira de *Eucalyptus pellita*, observa-se que os tratamentos termorretificadores reduziram drasticamente a resistência ao cisalhamento, independente do adesivo utilizado (Tabela 7).

Para a madeira de *Corymbia citriodora*, os tratamentos termorretificadores reduziram a resistência ao cisalhamento das juntas coladas para todos os adesivos quando comparadas as juntas de madeira não termorretificadas e coladas com os adesivos resorcinol e RT 80:20. As juntas de madeira de *Corymbia citriodora* não termorretificada e colada com o adesivo RT 60:40 apresentou uma resistência ao cisalhamento estatisticamente igual ao das juntas de madeira termorretificadas em ambas as temperaturas (Tabela 7 e Figura 18).

Os valores médios obtidos para a porcentagem de falhas na madeira, o ângulo de orientação dos anéis de crescimento em relação à superfície de colagem e a porosidade da madeira, são apresentadas na Tabela 10.

**Tabela 10.** Valores médios obtidos para a porcentagem de falhas na madeira, ângulo e porosidade das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* não termorretificadas e termorretificadas.

Temperatura (°C)	Adesivo	Falhas na madeira (%)		Ângulo (°)		Porosidade (%)	
		Cc	Ep	Cc	Ep	Cc	Ep
Controle	R	34,75	51,25	33,20	95,78	36,68	42,46
		(19,42)	(26,52)	(27,78)	(24,32)	(3,08)	(2,25)
	RT 80:20	39,58	47,91	105,20	71,94	33,04	44,33
180	R	65,00	44,75	124,77	127,70	32,00	43,17
		(25,43)	(24,78)	(46,45)	(30,48)	(2,33)	(3,77)
	RT 80:20	79,53	65,66*	171,93	90,94	46,88	51,74
200	R	(10,75)	(32,12)	(6,63)	(73,53)	(5,42)	(4,53)
		64,38*	82,83	49,10	61,25	48,95	50,38
	RT 80:20	(30,51)	(19,36)	(27,66)	(48,71)	(5,48)	(2,98)
200	R	79,87	95,36	122,30	40,77	50,35	53,44
		(11,99)	(4,78)	(44,48)	(35,24)	(4,54)	(2,29)
	RT 80:20	42,37	92,31	142,75	48,87	45,27	50,90
200	R	(23,12)	(6,46)	(30,18)	(58,09)	(2,19)	(2,50)
		77,13	93,46	165,70	46,85	52,66	51,96
	RT 80:20	(12,13)	(6,71)	(6,32)	(12,41)	(1,10)	(1,62)
200	R	94,12	96,77	104,10	50,00	50,56	53,10
		(5,13)	(3,80)	(16,42)	(40,02)	(1,65)	(1,85)

R: resorcinol. RT: resorcinol-tanino. Cc: *Corymbia citriodora*. Ep: *Eucalyptus pellita*. Os valores médios sublinhados indicam que estes atingiram os valores mínimos requeridos pela norma ASTM D 3110 (1994). \* Apresentam mais de 10% de amostras com menos de 30% de falha na madeira.

Observa-se que a madeira de *Eucalyptus pellita* não termorretificada não atendeu o valor médio mínimo de falha na madeira exigido pela norma ASTM D 3110, o qual é de 60%. O mesmo foi observado para a madeira de *Corymbia citriodora* não termorretificada, com exceção das juntas coladas com o adesivo RT 60:40, cuja porcentagem de falha foi de 65% (Figura 19). Isso deve-se provavelmente à dificuldade de penetração do adesivo na estrutura das madeiras, as quais apresentam altas densidades e conseqüentemente baixa porosidade.

Para as madeiras termorretificadas, a porcentagem de falhas teve um comportamento diferente da madeira não termorretificada. Para o tratamento a 180°C, a porcentagem de falhas na madeira de *Corymbia citriodora* foi de 79,53, 64,38 e 79,87% para os adesivos resorcinol, RT 80:20 e RT 60:40, respectivamente, enquanto que para a madeira de *Eucalyptus pellita*, esses valores foram de 65,66, 82,83 e 95,36% para os mesmos respectivos adesivos. Todos esses valores atenderam à norma ASTM D 3110 quanto ao valor médio mínimo de 60%. Entretanto, a madeira de *Corymbia citriodora* colada com RT 80:20 e a madeira de *Eucalyptus pellita* colada com resorcinol, ambas tratadas à 180°C, apresentaram mais de 10% de amostras com menos de 30% de falhas na madeira, o que não atende a exigência da norma ASTM D 3110 (Figura 19).

Para o tratamento a 200°C, somente a madeira de *Corymbia citriodora* colada com resorcinol não atendeu os valores mínimos estabelecidos pela norma ASTM D 3110 (Figura 19). Estes resultados indicam que os tratamentos termorretificadores aumentaram a porosidade da madeira, facilitando a penetração do adesivo, o que resultou na maior porcentagem de falhas na madeira. Esse comportamento também foi observado por outros autores. Mirzaei et al. (2012) encontraram um aumento no percentual de falhas da madeira de *Fagus orientalis* termorretificada colada com os adesivos uréia-formaldeído e epóxi. O mesmo foi observado por Poncsák et al. (2007) para as madeiras termorretificadas de *Pinus sylvestris* e *Liriodendron tulipifera* coladas com os adesivos fenol-resorcinol-formaldeído e poliuretano, respectivamente.

Os resultados observados neste estudo também corroboram com aqueles encontrados por Pincelli et al. (2002) ao estudar o efeito da termorretificação na resistência ao cisalhamento e no percentual de falhas da madeira de *Eucalyptus saligna* tratada a 120, 140, 160 e 180°C e coladas com os adesivos fenol-resorcinol-formaldeído, uréia-formaldeído e acetato polivinílico. Esses autores afirmam que o tratamento de termorretificação causa modificações na resistência mecânica da madeira, mas não na interface madeira-adesivo.

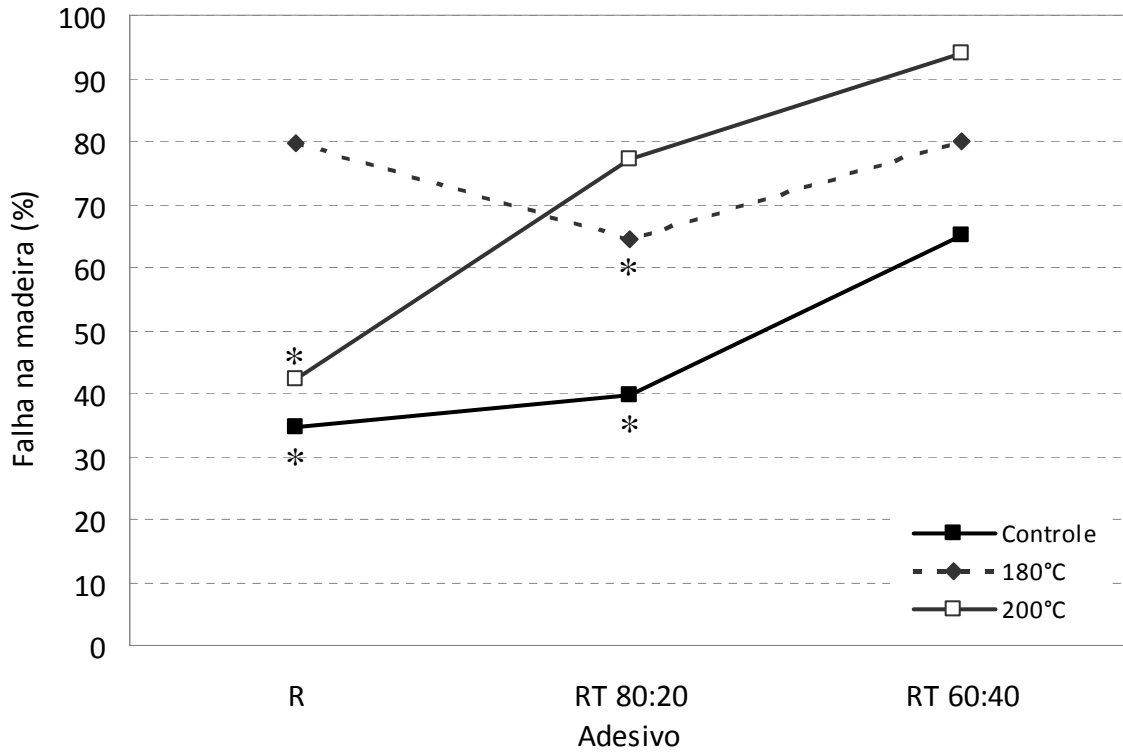
A Tabela 11 apresenta as análises de correlação entre a resistência ao cisalhamento e as propriedades físicas (densidade e teor de umidade), a porcentagem de falha na madeira, o ângulo de orientação dos anéis de crescimento em relação à superfície de colagem, a porosidade e o pH da madeira.

**Tabela 11.** Análises de correlação entre a resistência ao cisalhamento e as propriedades físicas, falha, ângulo, porosidade e pH da madeira.

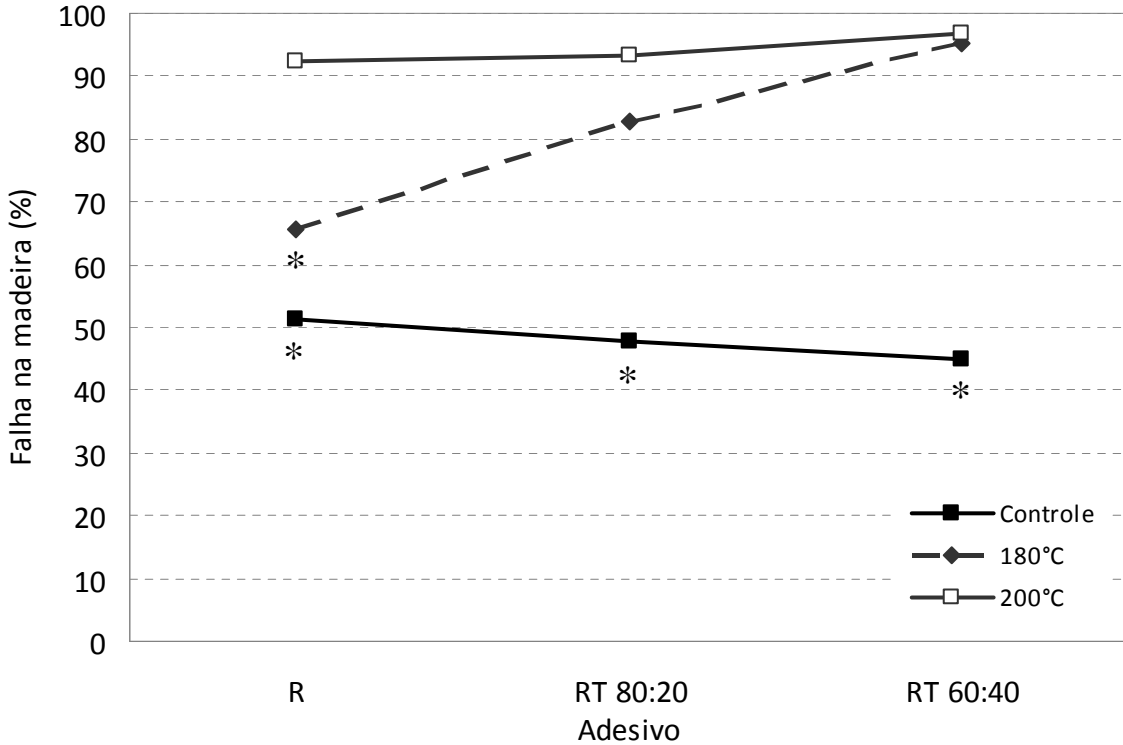
Variáveis	$f_v$	DENS $_{f_v}$	TU $_{f_v}$	Falha	Ângulo	Porosidade	pH $_{madeira}$
$f_v$	1						
DENS $_{f_v}$	0,40*	1					
TU $_{f_v}$	0,73*	0,51*	1				
Falha	-0,54*	-0,47*	-0,53*	1			
Ângulo	-0,07	0,19*	-0,02	-0,19*	1		
Porosidade	-0,57*	-0,94*	-0,79*	0,53*	-0,13	1	
pH $_{madeira}$	0,55*	0,64*	0,81*	-0,49*	-0,05	-0,80*	1

$f_v$ : resistência ao cisalhamento na compressão paralela às fibras. DENS $_{f_v}$ : densidade das juntas de madeira. TU $_{f_v}$ : teor de umidade das juntas. \* Significativo à 95% de probabilidade.

A: *Corymbia citriodora*



B: *Eucalyptus pellita*



**Figura 19.** Porcentagem de falhas na madeira após o ensaio de cisalhamento das juntas coladas para as madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* não termorretificadas e termorretificadas. R: resorcinol. RT: resorcinol-tanino. \* Não atende os requisitos exigidos pela norma ASTM D 3110 (1994).

Observa-se que a resistência ao cisalhamento apresentou uma correlação positiva significativa com a densidade ( $r = 0,40$ ), o teor de umidade ( $r = 0,73$ ) e o pH da madeira ( $r = 0,55$ ), sendo o teor de umidade o fator que apresentou a maior correlação com a resistência das madeiras estudadas. Estudos realizados por Kretschmann & Green (1996) sobre o efeito do teor de umidade nas propriedades mecânicas da madeira, mostraram que a resistência ao cisalhamento aumenta com a redução do teor de umidade até 4%, o que contradiz com os resultados encontrados neste estudo. Isso ocorreu porque o menor teor de umidade das madeiras está associado às modificações químicas causadas pela termorretificação.

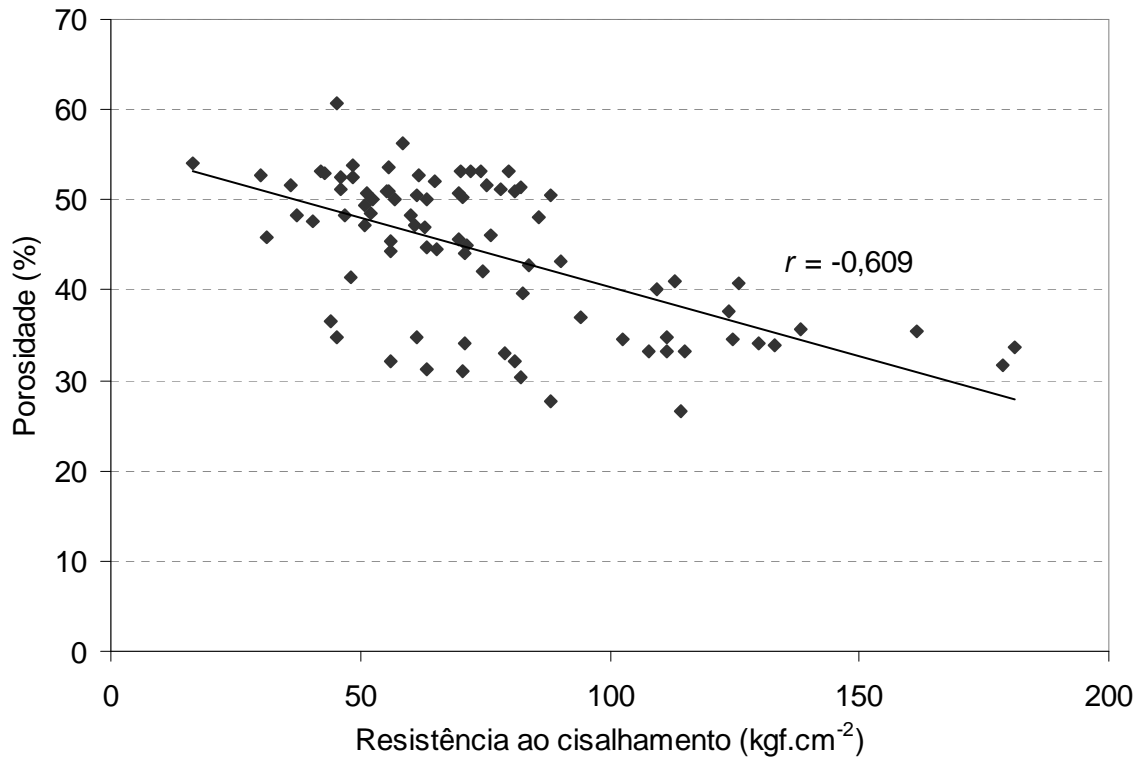
O pH da madeira teve uma forte correlação com as propriedades físicas das juntas de madeira ( $DENS_{fv}$  e  $TU_{fv}$ ) e afetou significativamente a resistência ao cisalhamento ( $r = 0,55$ ) e a porcentagem de falhas na madeira ( $r = -0,49$ ). A forte correlação entre o pH da madeira e o teor de umidade ( $r = 0,81$ ) mostrou que o teor de umidade diminuiu à medida que o pH da madeira diminuiu. Isso pode ser explicado pela degradação das hemiceluloses durante a termorretificação, as quais são os polímeros mais higroscópicos da parede celular. A degradação desses polímeros reduz a higroscopicidade da madeira, o que provoca a redução no teor de umidade de equilíbrio, entretanto nesse processo de degradação ocorre também a formação de ácidos acético e fórmico que aumentam a acidez da madeira. Os ácidos formados na degradação das hemiceluloses agem como um catalisador para a despolimerização das microfibrilas de celulose, quebrando a celulose em cadeias mais curtas. Além disso, após a termorretificação ocorre reticulação entre a lignina e os polímeros resultantes da degradação térmica, formando assim um complexo polimérico modificado (FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003; FIGUEROA & MORAES, 2009). As modificações químicas ocasionadas na celulose e na lignina podem explicar a redução na resistência da madeira, já que esses polímeros são os maiores responsáveis pela sua resistência mecânica (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010).

A porcentagem de falha apresentou uma correlação negativa com a resistência ao cisalhamento ( $r = -0,57$ ), a densidade das juntas ( $r = -0,47$ ), o teor de umidade das juntas ( $r = -0,53$ ) e o ângulo ( $r = -0,19$ ) (Tabela 9). Observa-se que novamente o teor de umidade foi o fator que apresentou a correlação mais alta com a porcentagem de falhas.

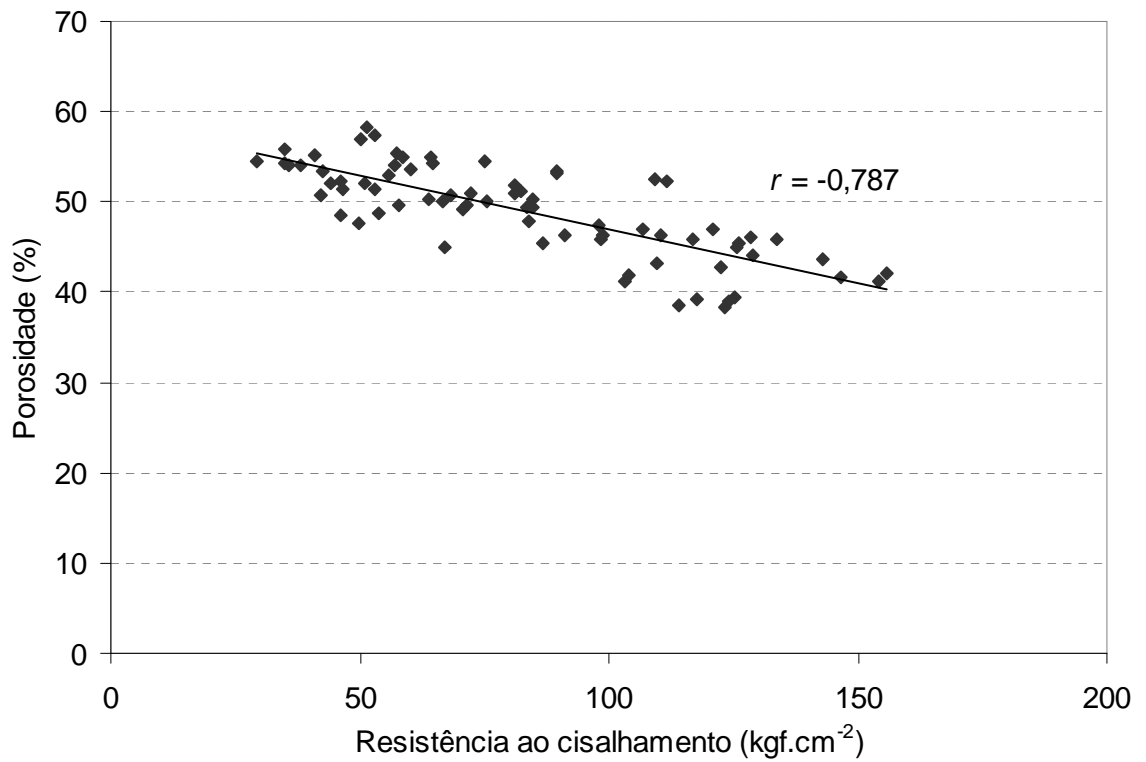
A porosidade da madeira também apresentou uma correlação com a resistência ao cisalhamento e a porcentagem de falhas na madeira. Na Tabela 11, observa-se que a correlação entre porosidade e resistência ao cisalhamento é moderada ( $r = -0,57$ ) quando as duas espécies são incluídas na análise. Entretanto, quando esta correlação é observada para cada espécie individualmente, nota-se que esta correlação torna-se mais forte, com coeficientes de  $-0,609$  e  $-0,787$  para as madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*, respectivamente (Figura 20).

A porcentagem de falhas apresentou uma correlação positiva com a porosidade ( $r = 0,53$ ), isto é, a porcentagem de falhas na madeira aumentou com o aumento da porosidade, indicando uma maior penetração do adesivo. Os resultados apresentados na Tabela 10 mostram que a termorretificação aumentou a porosidade da madeira, facilitando assim a penetração do adesivo na madeira. A Figura 21 mostra a correlação entre porosidade e porcentagem de falhas na madeira para as espécies de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*, individualmente.

A: *Corymbia citriodora*

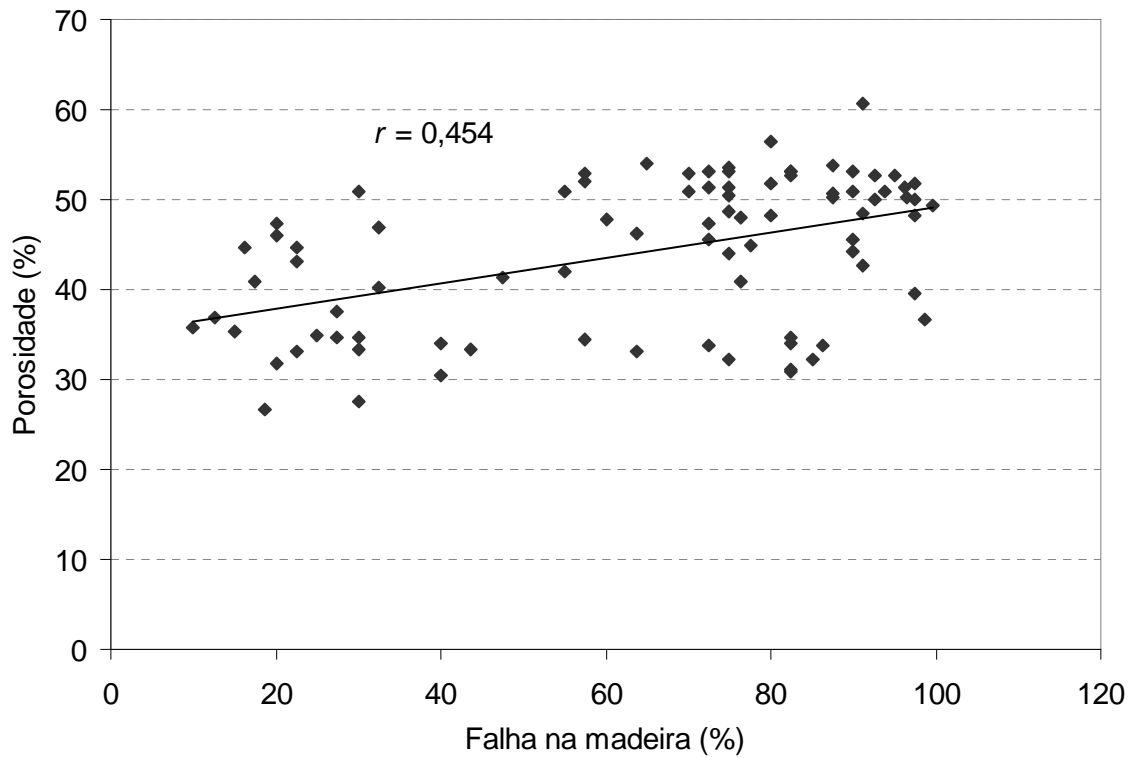


B: *Eucalyptus pellita*

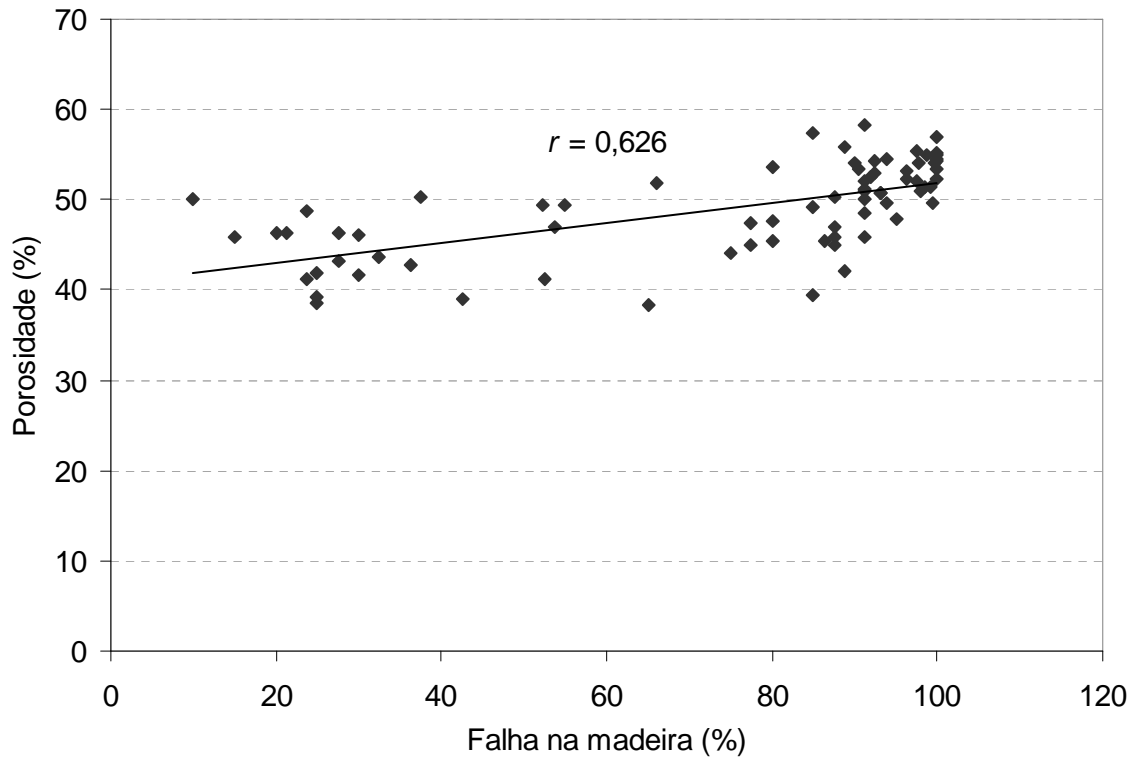


**Figura 20.** Correlação entre a porosidade da madeira e a resistência ao cisalhamento das juntas de madeira de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*.

A: *Corymbia citriodora*



B: *Eucalyptus pellita*



**Figura 21.** Correlação entre a porosidade da madeira e a porcentagem de falhas nas madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*.



Os resultados obtidos para a porosidade das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* termorretificadas corroboram com as observações feitas por Awoyemi & Jones (2011) e Boonstra et al. (2006). Awoyemi & Jones (2011) estudaram o efeito da termorretificação a 220°C durante 1 e 2 horas na anatomia da madeira de *Thuja plicata* (conífera) e verificaram que após o tratamento a parede dos traqueídeos, o tecido dos raios e as pontuações areoladas aspiradas foram degradadas. A degradação das pontuações ampliou as aberturas nas paredes celulares. Esses fatores contribuíram para o aumento do volume de vazios ou porosidade e conseqüentemente para a redução da densidade da madeira. Boonstra et al. (2006), ao avaliar o efeito da termorretificação na anatomia das madeiras de *Fagus sylvatica*, *Populus* sp, *Simaruba amara*, *Betula pendula/pubescense*, *Alnus glutinosa/incana* e *Fraxinus excelsior*, observaram que as madeiras apresentaram células colapsadas e fibras deformadas após o tratamento. As madeiras apresentaram rompimentos evidenciados por rachaduras próximas aos raios e pequenas fissuras nos traqueídeos.

Nas Figuras 20 e 21, observa-se que os maiores coeficientes de correlação da porosidade com a resistência ao cisalhamento e a porcentagem de falhas foram encontrados para a madeira de *Eucalyptus pellita*, a qual apresentou a maior perda de massa após os tratamentos termorretificadores (Tabela 2 e Figura 15). A perda de massa está associada à perda de água, volatilização dos extrativos e degradação da parede celular (GUEDIRA, 1988; BRITO et al., 2008; AWOYEMI & JONES, 2011).

## 5 CONCLUSÕES

A termorretificação diminuiu a densidade aparente e o teor de umidade de equilíbrio das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*.

A termorretificação causou perda de massa para as madeiras estudadas, sendo esta crescente com o aumento da temperatura e mais acentuada para a madeira de *Eucalyptus pellita*.

A termorretificação alterou a cor original da madeira de ambas as espécies, principalmente para o *Eucalyptus pellita*, criando novos padrões de cor.

A resistência ao cisalhamento da madeira sólida e das juntas coladas de ambas as espécies estudadas foi severamente afetada pelos tratamentos termorretificadores devido à queda na densidade e principalmente no teor de umidade da madeira.

O adesivo resorcinol-tanino 80:20 apresentou o melhor desempenho para as madeiras não termorretificadas de ambas as espécies, entretanto, após a termorretificação, o tipo de adesivo não afetou a resistência ao cisalhamento.

As juntas de madeiras termorretificadas apresentaram altas porcentagens de falha na madeira devido à maior porosidade e maior penetração do adesivo.

A acidez da madeira termorretificada afetou a resistência ao cisalhamento e apresentou uma forte correlação com o teor de umidade de equilíbrio devido à degradação das hemiceluloses.

As temperaturas de termorretificação de 180 e 200°C são extremamente severas para as espécies de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita*. Portanto, recomenda-se estudos visando a aplicação de temperaturas de termorretificação mais baixas, próximas à 160°C, as quais podem agregar uma maior estabilidade dimensional as madeiras dessas espécies além de aumentar sua porosidade, facilitando a penetração do adesivo na sua estrutura densa, sem causar perdas mecânicas severas.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHAJJI, A.; DIOUF, P. N.; ALOUI, F.; ELBAKALI, I.; PERRIN, D.; MERLIN, A.; GEORGE, B. Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives. **Wood Science and Technology**, v. 43, p. 69-83, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 143. Standard methods of testing small clear specimens of timber. ASTM Standards, 1994. p. 24-65. Annual book.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 3110. Standard specification for adhesives used in nonstructural glued lumber products. ASTM Standards, 1994. p. 184-192. Annual book.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 905. Standard test method for strength properties of adhesive bonds in shear by compression loading. ASTM Standards, 1994. p. 20-26. Annual book.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 2395. Standard test methods for specific gravity of wood and wood-based materials. ASTM Standards, 1999. p. 350-357. Annual book.
- 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.
- AKYILDIZ, M. H.; ATES, S.; OZDEMIR, H. Technological and chemical properties of heat-treated Anatolian black pine wood. **Jornal of Biotechnology**, v. 8, n. 11, p. 2565-2572, 2009.
- ANDRADE, E. N. **O eucalipto**. São Paulo: Chácaras e Quintais, 1939. 122p.
- AWOYEMI, L.; JONES, I. P. Anatomical explanations for the changes in properties of western red cedar (*Thuja plicata*) wood during heat treatment. **Wood Science and Technology**, v. 45, p. 261-267, 2011.
- AYADI, N.; LEJEUNE, F.; CHARRIER, F.; CHARRIER, B.; MERLIN, A. Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 61, n. 3, p. 221-226, 2003.
- 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.
- BOLLAND, D. J.; BROOKER, M. H.; CHIPPENDALE, G. M. **Forest trees of Australia**. 4. ed. Melbourn: CSIRO, 1994. 703p.
- BOONSTRA, M. J.; ACKER, J. van; KEGEL, E.; STEVENS, M. Optimisation of a two-stage heat treatment process: durability aspects. **Wood Science and Technology**, v. 41, p. 31-57, 2007.

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

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

BOURGOIS, J.; GUYONNET, R. Charaterization and analysis of torrified wood. **Wood Science and Technology**, v. 22, n. 2, p. 143-155, 1988.

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 Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP, 1992.

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

BRITO, J. O.; SILVA, F. G.; LEÃO, M. M.; ALMEIDA G. Chemical composition changes in eucalyptus and pinus woods submitted to heat treatment. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 8545-8548, 2008.

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

CAMARGOS, J. A. A. **Colorimetria quantitativa aplicada na elaboração de um catálogo de cores de madeiras tropicais**. 1999. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 1999.

CHRISTIANSEN, A. W. Effect of overdrying of yellow-poplar veneer on physical properties and bonding. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 52, p. 139-149, 1994.

COSTA, T. D. L. **Resistência de composições adesivas expostas a condições de serviço externo e interno**. 2006. 54 f. Dissertação (Mestrado em ciências ambientais e Florestais) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2006.

DOMBRO, D. B. ***Eucalyptus pellita*: Amazonia Reforestation's red mahogany**. Planeta Verde Reforestación S.A., 2010. 8 p.

DUBEY, M. K. **Improvements in stability, durability and mechanical properties of radiata pine wood after heat-treatment in a vegetable oil**. 2010. 191 p. Tese (Doctor Philosophy in Forestry) University of Canterbury, New Zealand, 2010.

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

ESTEVEVES, B.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Improvement of technological quality of eucalypt wood by heat treatment in air at 170-200°C. **Forest Products Journal**, v. 57, n. ½, p. 47-52, 2007a.

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

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

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood – chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, 1984.

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

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

FINNFOREST. **ThermoWood® - Durable and environmentally sound solution**. Finnforest, 8 p., 2010.

FOLLRICH, J.; MÜLLER, U.; GINDL, W. Effects of thermal modification on the adhesion between spruce wood (*Picea abies* Karst.) and a thermoplastic polymer. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 64, p. 373-376, 2006.

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

GARCIA, R. A.; CARVALHO, A. M.; LATORRACA, J. V. F.; MATOS, J. L. M.; SANTOS, W. A.; SILVA, R. F. M. Nondestructive evaluation of heat-treated *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden wood using stress wave method. **Wood Science and Technology**, v. 46, p. 41-52, 2012.

GARROTE, G.; DOMINGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 57, n. 3, p. 191-202, 1999.

GAVRILOVIĆ-GRMUŠA, I.; MILJKOVIĆ, J.; ĐIPOROVIĆ-MOMČILOVIĆ, M. Penetration of urea-formaldehyde adhesives in wood tissue. Part I: radial penetration of UF adhesives into beech. **Biblid**, n. 98, p. 39-48, 2008.

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.

GIEBELER, E. Dimensional stabilization of wood by moisture heat pressure treatment. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 41, n. 3, p. 87-94, 1983.

GONZÁLEZ-PENA, M. M.; HALE, M. D. C. Colour in thermally modified wood of beech, Norway spruce and Scots pine. Part 1: Colour evolution and colour changes. **Holzforschung**, v. 63, p. 385-393, 2009.

GOUVEIA, F. N. **Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétricas de madeiras tropicais**. 2008. 130 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008.

GRIGSBY, W.; WARNES, J. Potential of tannin extracts as resorcinol replacements in cold cure thermoset adhesives. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 62, n. 6, p. 433-438, 2004.

GUEDIRA, F. **Pyrolyse lente de la biomasse: comportement comparé des tourteux d'olives, de la bagasse de canne à sucre et de la sciure de bois (*Pin maritime*)**. 1988. 122p. Tese (Doutorado) – Université Mohamed V, Maroc, 1988.

GUNDUZ, G.; KORKUT, S.; AYDEMIR, D.; BEKAR, I. The density, compression strength and surface hardness of heat treated hornbeam (*Capinus betulus*) wood. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, v. 11, n. 1, p. 61-70, 2009.

GUNDUZ, G.; AYDEMIR, D.; KORKUT, S. The effect of heat treatment on some mechanical properties and color changes of Uludag Fir wood. **Drying Technology**, v. 28, p. 249-255, 2010.

HASS, P.; WITTEL, F. K.; MENDOZA, M.; HERRMANN, H. J.; NIEMZ, P. Adhesive penetration in beech wood: experiments. **Wood Science and Technology**, v. 46, p. 243-256, 2012.

HILL, K. D.; JOHNSON, L. A. S. Systematic studies in eucalyptus. 7. A revision of the bloodwoods genus *Corymbia* (Myrtaceae). **Telopea**, v. 6, p. 173-505, 1995.

HILL, C. **Wood modification-chemical, thermal and other processes**. England: John Wiley & Sons Press, 2006.

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

INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS – IPEF. <http://www.ipef.br/identificacao/cief/lista.asp>. Acessado em 30/05/2012.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO – IPT. **Madeira: uso sustentável na construção civil**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas/ SVMA: SindusCon-SP, 2003. 59 p.

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

KIM, S.; KIM, H. J. Evaluation of formaldehyde emission of pine and wattle tannin-based adhesives by gas chromatography. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 62, n. 2, p. 101-106, 2004.

KOCAEFE, D.; PONCSÁK, S.; DORÉ, G.; YOUNSI, R. Effect of heat treatment on the wettability of white ash and softmaple by water. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 66, n. 5, p. 355-361, 2008

KOL, H. S.; OZBAY, G.; ALTUN, S. Shear strength of heat treated tali (*Erythrophleum ivorense*) and iroko (*Chlorophora excelsa*) woods, bonded with various adhesives. **BioResources**, v. 4, n. 4, p. 1545 -1554, 2009.

KOLLMANN, F.; FENGEL, D. Changes in the chemical composition of wood by thermal treatment. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 23, n. 12, p. 461-468, 1965.

KOLLMANN, F.; SCHNEIDER, A. On the sorption-behaviour of heat stabilized wood. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 21, n. 3, p. 77-85, 1963.

KORKUT, D. S.; KORKUT, S.; DILIK, T. Effect of heat treatment on some mechanical properties of laminated window profiles manufactured using two types of adhesives. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 9, n. 4, p. 454-463, 2008.

KONICA MINOLTA SENSING Inc. **Comunicação precisa da cor**. 1998. 57 p.

KRETSCHMANN, D. E.; GREEN, D. W. Modeling moisture content-mechanical property relationships for clear southern pine. **Wood and Fiber Science**, v. 28, n. 3, p. 320-337, 1996.

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.

LELIS, R. C. C. **Zur Bedeutung der Kerninhaltsstoffe obligatorisch verkernter Nadelbaumarten bei der Herstellung von feuchtbeständigen und biologisch resistenten Holzspanplatten, am Beispiel der Douglasie (*Pseudotsuga menziesii* Mirb. Franco)**. 1995. 256p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universität Göttingen, Göttingen, 1995.

LEPAGE, E. S. Química da madeira. In: LEPAGE, E. S. **Manual de preservação de madeiras**. 2. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1986. p.69-98.

LIMA, J. T.; BRESSE, M. C.; CAHALAN, C. M. Variation in wood density mechanical properties in *Eucalyptus* clones. In: THE FUTURE OF EUCALYPTUS FOR WOOD PRODUCTS. 2000, Launceston, Tasmania. **Proceedings...** Launceston: IUFRO.

LORENZI, H.; SOUZA, H. M. de; TORRES, M. A. V.; BACHER, L. B. **Árvores exóticas no Brasil: madeireiras, ornamentais e aromáticas**. São Paulo: Instituto Plantarum, 2003, 368 p.

MACLEAN, J. D. **Preservative treatment of wood by pressure methods**. Washington, D.C.: Ag. Hdbk. No. 40. U.S. Dept. of Agriculture. 1952, 160 p.

MANNINEN, A. M.; PASANEN, P.; HOLOPAINEN, J. K. Comparing the VOC emissions between air-dried and heat-treated Scots pine wood. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 11, p. 1763-1768, 2002.

MARRA, G. G. The role of adhesion and adhesives in products industry. In: WOOD ADHESIVES RESEARCH, APPLICATION AND NEEDS. 1980, Washington. **Proceedings...** Washington: USDA-PFL, 1980. p. 1-8.

MAZELA, B.; ZAKRZEWSKI, R.; GRZES KOWIAK, W.; COFTA, G.; BARTKOWIAK, M. Resistance of thermally modified wood to basidiomycetes. **Wood Technology**, v. 7, n. 1, p. 253-262, 2004.

MELO, A.V.; MANTILLA CARRASCO, E. V. M. Análise de adesivos em madeira laminada colada. In: IX ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRA E EM ESTRUTURA DE MADEIRA, 2004, Cuiabá. **Anais...** Cuiabá: UFMT, 2004.

MILITZ, R. Heat treatment technologies in Europe: scientific background and technological state-of-art. In: CONFERENCE ON ENHANCING THE DURABILITY OF LUMBER AND ENGINEERED WOOD PRODUCTS, 2002, Kissimmee, Orlando. **Proceedings...** Madison: Forest Products Society, Madison, US, 2002. 19 p.

MIRZAEI, G.; MOHEBBY, B.; TASOOJI, M. The effect of hydrothermal treatment on bond shear strength of beech wood. **European Journal of Wood and Wood Products**, (Online), 2012. doi: 10.1007/s001007-012-0608-9.

NASCIMENTO, A. M.; LELIS, R. C. C.; COSTA, D. L.; OLIVEIRA, C. S. Comportamento de ligações adesivas em madeira de reflorestamento. **Floresta Ambiente**, Seropédica, v. 9, n. 1, p. 54-62, 2002.

OLIVEIRA, R. M. **Utilização de técnicas de caracterização de superfícies em madeiras tratadas termicamente**. 2009. 127 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

OYARCE, C. D. B. **Modification of wood color via electroheating technology**. 2006. 56 f. Dissertação (Master of Science) – University of Idaho, Idaho.

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

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

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

PIZZI, A. Natural phenolic adhesive I: Tannin. In: **Handbook of adhesive technology**. New York: Marcel Dekker, p. 347-358, 1994.



PRADO, J. N. País avança em plantios de coníferas e exóticas. **Revista da Madeira**, n. 110, 2008.

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.

PONCSÁK, S.; SHI, S. Q.; KOCAEFE, D.; MILLER, G. Effect of thermal treatment of wood lumbers on their adhesive bond strength and durability. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 21, n. 8, p. 745-754, 2007.

QUIQUI, M. E.; MARTINS, S. S.; SHIMIZU, Y. J. Avaliação de espécies e procedências de Eucalyptus para o Noroeste do Estado do Paraná. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 23, n. 5, p. 1173-1177, 2001.

RAPP, A. O. Review on heat treatments of wood. In: SPECIAL SEMINAR: ENVIRONMENTAL OPTIMIZATION OF WOOD PROTECTION, 2001. Antibes, France. **Proceedings...** Antibes, France: COST ACTION E 22, 2001, 68 p.

RAPP, A. O.; SAILER, M. Oil heat treatment of wood in Germany – state of the art. In: RAPP, A. O. Review on heat treatments of wood. In: SPECIAL SEMINAR: ENVIRONMENTAL OPTIMIZATION OF WOOD PROTECTION, 2001. Antibes, France. **Proceedings...** Antibes, France: COST ACTION E 22, 2001, 68 p.

REPELLIN, V.; GUYONNET, R. Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. **Holzforschung**, Berlin, v. 59, p. 28-34, 2005.

RILLING, E. A. G. **Madeira modificada com calor - TMT (Thermally Modified Timber)**. TWBrazil, 2009, 7 p.

RODRIGUES, R. Floresta plantada. Folha de São Paulo, 20/06/2009. Disponível em [www.sbs.org.br/destaques\\_florestaplantada.html](http://www.sbs.org.br/destaques_florestaplantada.html). Acessado em 23/05/2012.

RUSCHE, H. Thermal degradation of wood at temperatures up to 200°C – Part I: Strength properties of dried wood after heat treatment. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 31, p. 273-281, 1973.

SALIM, R.; ASHAARI, Z.; SAMSI, H. W.; WAHAB, R.; ALMJURI, 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.

SANDERMANN, W.; AUGUSTIN, H. Chemical investigation on the thermal decomposition of wood – Part III: Chemical investigation on the course of decomposition. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 22, n. 10, p. 377-386, 1964.

SCHULTZ, J.; NARDIN, M. Theories and mechanisms of adhesion In: PIZZI, A. Natural phenolic adhesive I: Tannin. In: **Handbook of adhesive technology**. New York: Marcel Dekker, p. 347-358, 1994.

SERNEK, M.; BOONSTRA, M.; PIZZI, A.; DESPRES, A.; GÉRARDIN, P. Bonding performance of heat treated wood with structural adhesives. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 66, 173-180, 2008.

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

SHIMIZU, Y. J.; CARVALHO, R. E. P. Primeira aproximação na indicação de eucaliptos para a produção de madeira na região de Quaraí, RS. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 40, p. 101-110, 2000.

STAMM A. J.; BURR, H. K.; KLINE, A. A. **Heat stabilized wood (staybwood)**. Rep. Nr. R. 1621. Madison: Forest Products Laboratory, 1946.

STAMM, A. J.; HANSEN, L. A. **Minimizing wood shrinkage and swelling - Effect of heating in various gases**. Madison, Wisconsin: Industrial & Engineering Chemistry, 1937, 5 p.

SUNDQVIST, B.; MORÉN, T. The influence of wood polymers and extractives on wood colour induced by hydrothermal treatment. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 60, n. 5, p. 375-376, 2002.

TEODORO, A. S.; LELIS, R. C. C. Colagem de Madeira sólida com adesivo natural à base de tanino. **Revista Universidade Rural**, v. 25, n. 1, p. 55-59, 2005.

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

TIENNE, D. L. C.; NASCIMENTO, A. M.; GARCIA, R. A.; SILVA D. B. Qualidade de adesão das juntas de madeira de Pinus coladas em condições simuladas de serviço externo e interno **Floresta Ambiente**, Seropédica, v. 18, n. 1, p. 16 -29, 2011.

TJEERDSMA, B. F.; BOONSTRA, M.; MILITZ, H. **Thermal modification of non-durable wood species II**. IRG/WP 98-40124, 1998, 10 p.

TJEERDSMA, B. F.; MILITZ, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 63, n. 2, p. 102 -111, 2005.

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

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

VARGA, D.; VAN DER ZEE, M. Influence of steaming on selected wood properties of four hardwood species. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 66, p. 11-18, 2008.

VICK, C. B. Adhesive Bonding of Wood Materials. In: FOREST PRODUCTS SOCIETY. **Wood handbook: wood as an engineering material**. Madison, WI: USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, 1999. General Technical Report FPL; GTR-113: Pages 9.1-9.24.

VIITANIEMI, P.; JÄMSÄ, S. Modification of Wood with Heat Treatment. VTT Research Report Publications 814, Espoo, Finland, 1994. In: NUOPPONEN, M.; VUORINEN, T.; JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. The Effects of a Heat Treatment on the Behaviour of Extractibles in Softwood Studied by FTIR Spectroscopic Methods. **Wood Science and Technology**, v. 37, p. 109-115, 2003.

VRAZEL, M. E. **The effects of species, adhesive type, and cure temperature on the strength and durability of a structural finger joint**. 2002. 71 p. Dissertação (Master of Science in Forest Products) – Mississippi State University, Mississippi, 2002.

WEILAND, J. J.; GUYONNET, R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 61, p. 216-220, 2003.

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