

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

DISSERTAÇÃO

**MODIFICAÇÃO TÉRMICA E SEUS EFEITOS NAS
PROPRIEDADES DA MADEIRA DE *Pinus caribaea* var.
caribaea, *Khaya ivorensis* E *Corymbia citriodora*.**

FAGNER PINHEIRO DA CONCEIÇÃO

2021



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

**MODIFICAÇÃO TÉRMICA E SEUS EFEITOS NAS PROPRIEDADES
DA MADEIRA DE *Pinus caribaea* var. *caribaea*, *Khaya ivorensis* e
*Corymbia citriodora***

FAGNER PINHEIRO DA CONCEIÇÃO

Sob a Orientação do Professor
Alexandre Miguel do Nascimento

E Coorientação da Professora
Rosilei Aparecida Garcia

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

Seropédica, RJ
Fevereiro de 2021

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central/Seção de processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada com
os dados fornecidos pelo autor.

C744m Conceição, Fagner Pinheiro da, 1992-
Modificação térmica e seus efeitos nas
propriedades da madeira de Pinus caribaea var.
caribaea, Khaya ivorensis e Corymbia citriodora /
Fagner Pinheiro da Conceição. - Araruama, 2021.
61 f.: il.

Orientador: Alexandre Miguel do Nascimento.
Coorientadora: Rosilei Aparecida Garcia.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade
Federal
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação
em Ciências Ambientais e Florestais, 2021.

1. Molhabilidade. 2. Estabilidade dimensional.
3. Dureza Janka. 4. ATR. 5. DRX. I. Nascimento,
Alexandre Miguel do, 1961-, orient. II. Garcia,
Rosilei Aparecida, 1975-, coorient. III
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Programa de Pós Graduação em Ciências Ambientais e
Florestais. IV. Título.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal
de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de
Nível Superior - Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

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

FAGNER PINHEIRO DA CONCEIÇÃO

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

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 26 / 02 / 2021

Alexandre Miguel do Nascimento. Prof. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Djeison Cesar Batista. Prof. Dr. UFES

Roberto Carlos da Costa Lelis. Prof. Dr. UFRRJ



Emitido em 2023

TERMO Nº 790/2023 - PPGCAF (12.28.01.00.00.00.27)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 12/07/2023 08:52)

ALEXANDRE MIGUEL DO NASCIMENTO

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DeptPF (12.28.01.00.00.00.30)

Matricula: ###70#7

(Assinado digitalmente em 12/07/2023 15:57)

ROBERTO CARLOS COSTA LELIS

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

IF (12.28.01.26)

Matricula: ###192#4

(Assinado digitalmente em 12/07/2023 08:55)

DJEISON CESAR BATISTA

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.707-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: **790**, ano: **2023**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **11/07/2023** e o código de verificação: **990ad78379**

DEDICATÓRIA

Dedico esta obra a todes que enfrentam problemas psicológicos durante a pós-graduação.

AGRADECIMENTOS

A Deus por todo o auxílio nesta caminhada.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, que foi minha casa por sete anos e que tanto contribuiu para a minha formação, não apenas profissional, mas como ser humano.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais e Florestais e à CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos meus pais, Marli Pinheiro da Conceição e Luís da Conceição que durante toda a minha vida me incentivaram a estudar e seguir meus sonhos.

Ao meu orientador, Alexandre Miguel do Nascimento, que tanto me ajudou e me acalmou em momentos turbulentos. Serei eternamente grato por sua compreensão e levarei seus ensinamentos para a vida.

À minha coorientadora, Rosilei Aparecida Garcia, pelos esclarecimentos e ensinamentos.

Às professoras Natália Dias de Souza e Renata Nunes Oliveira, que tanto me auxiliaram nas análises.

Ao COOPE e ao CETEM da UFRJ pelo auxílio em análises que tornaram este trabalho mais completo.

Aos colegas de laboratório, Daiana Souza, Francisco Laudares, Rogério Santos, Aécio Dantas e Jessica Grama.

Aos amigos, que se tornaram minha família e que iluminaram meus dias quando tudo parecia perdido, especialmente: Ygor Egídio de Oliveira, Carlos Alvez, Caroline Almeida, Juçara Garcia, Stephany Guilherme, Pedro Vaz, Danielle Sampaio, Letícia Oliveira, Marcelo Barboza, Raphael Oliveira e Jennifer Ferreira.

RESUMO

CONCEIÇÃO, Fagner Pinheiro da. **Modificação Térmica e seus Efeitos nas Propriedades da madeira de *Pinus caribaea* var. *caribaea*, *Khaya ivorensis* e *Corymbia citriodora***. 2021. 61p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2021.

Pode-se utilizar a modificação térmica para melhorar algumas propriedades da madeira somente com o uso de calor. Com isto, o objetivo deste trabalho foi verificar os efeitos da modificação térmica nas propriedades físicas, químicas e de dureza Janka nas espécies *Pinus caribaea* var. *caribaea*, *Khaya ivorensis* e *Corymbia citriodora*. Para tanto, o material foi processado nas temperaturas de 160 °C, 180 °C e 200 °C, analisando-se também o controle. Após o processo, as propriedades físicas (densidade, umidade de equilíbrio, taxa de absorção de água e retratibilidade) foram avaliadas pela norma 7190/97 da ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. A dureza Janka foi a única propriedade mecânica analisada. Foi determinado o teor de extrativos e foram avaliadas por espectroscopia na faixa do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR, em equipamento Perkin-Elmer Spectrum 100 no modo ATR. Para quantificar a cristalinidade da celulose as amostras foram analisadas utilizando Difrátômetro de Raios-X – DRX com equipamento Bruker-AXS D8 Advance Eco. Conforme os resultados, as madeiras foram afetadas diferentemente quanto as propriedades físicas estudadas. A densidade aparente altera na temperatura maior igual a 180°C e o teor de umidade de equilíbrio acima ou igual a 160°C. A taxa de absorção só foi afetada pelo tratamento térmico nas madeiras de folhosas. As retrações da madeira de pinus e Khaya se diferenciaram nos tratamentos com 180°, para o *C. citriodora* já na temperatura de 160°C. Rachaduras visíveis foram notadas na madeira de *C. citriodora* especialmente nas amostras cortadas tangencialmente. Dureza da madeira melhorou na temperatura de 160°C, menos para o *C. citriodora* devido ao efeito das rachaduras. A madeira de pinus apresentou menor ângulo de contato e maior espalhamento da gota séssil, com maiores ângulos nas superfícies oxidadas e modificadas termicamente aumentando com a elevação da temperatura do processo, quando gotejado da direção tangencial (plano radial), e inverso ocorrendo quando gotejado na direção radial (plano tangencial). Quanto a cristalinidade da celulose maiores valores percentuais foram obtidos nas folhosas na temperatura de 200°C e na conífera a 160°C. Algumas amostras apresentaram degradação e consequente redução da cristalinidade, consequência da degradação de extrativos ou de cadeias hemicelulósicas e celulósicas pequenas. A espécie *Corymbia citriodora* foi a mais afetada pela temperatura de tratamento térmico em ambas as direções, radial e tangencial.

Palavras-chave: molhabilidade, estabilidade dimensional, dureza Janka, ATR e DRX.

ABSTRACT

CONCEIÇÃO, Fagner Pinheiro da. **Thermal Modification and its Effects on the Properties of *Pinus caribaea* var. *caribaea*, *Khaya ivorensis* and *Corymbia citriodora***. 2021. 61p. Dissertation (Master in Environmental and Forestry Sciences). Forestry Institute, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2021.

Thermal modification can be used to improve some wood properties only with the use of heat. With that, the objective of this work was to verify the effects of the thermal modification in the physical, chemical and Janka hardness properties in the species *Pinus caribaea* var. *caribaea*, *Khaya ivorensis* and *Corymbia citriodora*. For this, the material was processed at temperatures of 160 °C, 180 °C and 200 °C, also analyzing the control. After the process, the physical properties (density, equilibrium moisture, water absorption rate and shrinkage) were evaluated by ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS standard 7190/97. Janka hardness was the only mechanical property analyzed. The extractive content was determined and evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy – FTIR, in a Perkin-Elmer Spectrum 100 equipment in ATR mode. To quantify the cellulose crystallinity, the samples were analyzed using X-Ray Diffractometer - XRD with Bruker-AXS D8 Advance Eco equipment. According to the results, the woods were affected differently regarding the physical properties studied. The apparent density changes at a temperature greater than 180°C and the equilibrium moisture content above or equal to 160°C. The absorption rate was only affected by the heat treatment in the hardwoods. The retractions of pine and Khaya wood were different in treatments with 180°, for *C. citriodora* already at a temperature of 160°C. Visible cracks were noticed in the wood of *C. citriodora* especially in samples cut tangentially. Wood hardness improved at 160°C, less for *C. citriodora* due to the effect of cracks. Pine wood presented a lower contact angle and greater sessile droplet scattering, with higher angles on the oxidized and heat-treated surfaces increasing with increasing process temperature, when dripping from the tangential direction (radial plane), and the opposite occurring when dripping into the radial direction (tangential plane). As for cellulose crystallinity, higher percentage values were obtained in hardwoods at 200°C and in conifers at 160°C. Some samples showed degradation and consequent reduction in crystallinity, a consequence of the degradation of extractives or small hemicellulose and cellulosic chains. *Corymbia citriodora* was the most affected by the heat treatment temperature in both radial and tangential directions.

Keywords: wettability, dimensional stability, Janka hardness, ATR and XRD.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Médias de densidade aparente, densidade básica e densidade anidra das madeiras de <i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i> , <i>K. ivorensis</i> e <i>C. citriodora</i> para diferentes temperaturas de modificação térmica	11
Tabela 2: Médias da umidade de equilíbrio e taxa de absorção de água das madeiras de <i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i> , <i>K. ivorensis</i> e <i>C. citriodora</i> para diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	12
Tabela 3: Valores dos coeficientes de correlação entre o Teor de umidade de equilíbrio, Taxa de absorção de água com a densidade aparente para as espécies de <i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i> , <i>K. ivorensis</i> e <i>C. citriodora</i> submetidos a diferentes temperaturas de modificação térmica.....	13
Tabela 4: Médias percentuais das retrações radial, tangencial, volumétrica e do coeficiente de anisotropia para a madeira de <i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i> , <i>K. ivorensis</i> e <i>C. citriodora</i> para diferentes temperaturas de modificação térmica.....	15
Tabela 5: Quantificação de rachaduras de topo no plano transversal das amostras de <i>Corymbia citriodora</i> , considerando a frequência, comprimento médio das rachaduras de topo e comprimento total para diferentes temperaturas de tratamento térmico em amostras denominadas radiais e tangenciais.....	16
Tabela 6: Médias de dureza Janka (kgf.cm ⁻²) para as espécies de <i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i> , <i>K. ivorensis</i> e <i>C. citriodora</i> submetidos a diferentes temperaturas de modificação térmica nas direções transversais - radial e tangencial	18
Tabela 7: Valores dos coeficientes de correlação entre a dureza Janka (kgf.cm ⁻²) e a densidade aparente para as espécies de <i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i> , <i>K. ivorensis</i> e <i>C. citriodora</i> submetidos a diferentes temperaturas de modificação térmica e em diferentes direções de carregamento	19
Tabela 8: Variação do volume da gota séssil após a deposição sobre a superfície da madeira de <i>Pinus caribaea</i> , <i>K. ivorensis</i> e <i>C. citriodora</i> em função das diferentes temperaturas de modificação térmica, dos planos radial-longitudinal e tangencial-longitudinal e sob efeito da oxidação da superfície.....	24
Tabela 9: Coeficientes de correlação de Pearson entre as médias dos ângulos da gota e seus diâmetros, em função do tipo de madeira, dos tratamentos térmicos, dos planos de deposição da gota e dos tipos de superfícies	28
Tabela 10: Teor de extrativos da madeira modificada e natural termicamente para espécies <i>Pinus caribaea</i> var. <i>caribaea</i> , <i>Khaya ivorensis</i> e <i>Corymbia citriodora</i>	29
Tabela 11: Bandas de FTIR encontradas e seus modos de vibração.....	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Regime de Molhamento	6
Figura 2: Amostra sendo ensaiada no goniômetro (esquerda) e análise da gota pelo equipamento (direita).10	
Figura 3: Corpos de prova de <i>Corymbia citriodora</i> modificados termicamente a 160°C antes (esquerda) e após (direita) o processo de interação com a água.....	16
Figura 4: Seção transversal dos corpos de prova para a identificação de rachaduras de topo.	17
Figura 5: Ângulo de contato médio das espécies <i>Pinus caribaea</i> var. <i>caribaea</i> , <i>Khaya ivorensis</i> e <i>Corymbia citriodora</i> em função das diferentes temperaturas de modificação térmica nos planos radial-longitudinal e tangencial-longitudinal sob efeito da oxidação da superfície.	20
Figura 6: Imagens de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) da madeira de <i>Corymbia citriodora</i> , plano longitudinal-radial com zoom de 100x (A) e 400x (B), e longitudinal-tangencial com zoom de 100x (C) e 400x (D).....	22
Figura 7: Imagens de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) da madeira de <i>Khaya ivorensis</i> , plano longitudinal-radial com zoom de 100x (A) e 400x (B), e longitudinal-tangencial com zoom de 100x (C) e 400x (D).....	22
Figura 8: Imagens de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) da madeira de <i>Pinus caribaea</i> var. <i>caribaea</i> , plano longitudinal-radial com zoom de 100x (A) e 400x (B), e longitudinal-tangencial com zoom de 100x (C) e 400x (D).	23
Figura 9: Comportamento do ângulo de contato médio da espécie <i>Pinus caribaea</i> ao longo do tempo para diferentes temperaturas de modificação térmica em função do tipo de plano da oxidação da superfície.....	25
Figura 10: Comportamento do ângulo de contato médio da espécie <i>K. ivorensis</i> ao longo do tempo para diferentes temperaturas de modificação térmica em função do tipo de superfície e da ação da oxidação....	26
Figura 11: Comportamento do ângulo de contato médio da espécie <i>C. citriodora</i> ao longo do tempo para diferentes temperaturas de modificação térmica em função do tipo de superfície analisada e da ação da oxidação.	27
Figura 12: Difratoograma das amostras da madeira de <i>C. citriodora</i> , dos planos radial-longitudinal(a) e tangencial-longitudinal(b) em função dos diferentes tratamentos térmicos onde NT é madeira natural.	30
Figura 13: Difratoograma das amostras da madeira de <i>K. ivorensis</i> , dos planos radial-longitudinal (a) e tangencial-longitudinal (b) em função dos diferentes tratamentos térmicos onde NT é madeira natural.	30
Figura 14: Difratoograma das amostras da madeira de <i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i> , dos planos radial-longitudinal (a) e tangencial-longitudinal (b) em função dos diferentes tratamentos térmicos onde NT é madeira natural.	30
Figura 15: Cristalinidade das três madeiras estudadas de amostras provenientes dos planos radial-longitudinal e tangencial-longitudinal em função dos diferentes tratamentos térmicos.	31
Figura 16: Espectros da madeira natural de <i>C. citriodora</i> , das amostras com e sem extrativos, retiradas dos planos radial-longitudinal (a) e tangencial- longitudinal (b).....	33
Figura 17: Espectros da madeira natural de <i>K. ivorensis</i> , das amostras com e sem extrativos, retiradas dos planos radial-longitudinal (c) e tangencial- longitudinal (d).....	33
Figura 18: Espectros da madeira natural de <i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i> , das amostras com e sem extrativos, retiradas dos planos radial-longitudinal (e) e tangencial- longitudinal (f).	33
Figura 19: Espectros da madeira modificada de <i>C. citriodora</i> , retiradas dos planos radial-longitudinal (a) e tangencial- longitudinal (b).....	34
Figura 20: Espectros da madeira modificada de <i>K. ivorensis</i> , retiradas dos planos radial-longitudinal (a) e tangencial- longitudinal (b).....	34
Figura 21: Espectros da madeira modificada de <i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i> , retiradas dos planos radial-longitudinal (a) e tangencial- longitudinal (b).	35

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo Geral	1
1.2. Objetivos Específicos	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. As Espécies	3
2.2. Modificação Térmica e seus Efeitos na Madeira	3
2.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	4
2.4. Difração de Raios X (DRX)	5
2.5. Ângulo de Contato	5
3. MATERIAL E MÉTODOS	7
3.1. Preparo do Material	7
3.2. Modificação Térmica	7
3.3. Propriedades Físicas	7
3.3.1. Determinação das densidades básica e aparente	7
3.3.2. Determinação da umidade de equilíbrio	7
3.3.3. Estabilidade dimensional	8
3.3.4. Taxa de absorção de água	8
3.3.5. Intensidade de rachaduras de topo	8
3.4. Composição Química	8
3.4.1. Madeira livre de extrativos	8
3.4.2. Análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada (ATR/FTIR)	9
3.4.3. Análise de difração de raios-X (DRX)	9
3.5. Avaliação da molhabilidade	9
3.6. Determinação da Dureza Janka	10
3.7. Análise Estatística	10
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	11
4.1. Propriedades Físicas	11
4.1.1. Densidade	11
4.1.2. Teor de umidade de equilíbrio e taxa de absorção de água	12
4.1.3. Estabilidade dimensional	14
4.2. Quantificação de Rachaduras de Topo	16
4.3. Dureza Janka	17
4.4. Molhabilidade	19

4.4.1 Ângulo contato médio em função da oxidação da superfície.	19
4.4.2 Ângulo contato médios em função da oxidação da superfície e do tempo.	24
4.5. Teor de Extrativos	28
4.6. Cristalinidade da Celulose	29
4.7. Análise por FTIR	31
5. CONCLUSÕES	36
6. BIBLIOGRAFIA.....	37
ANEXOS.....	42

1. INTRODUÇÃO

A madeira é um material altamente versátil e por isso é empregada das mais diversas maneiras pelo ser humano. Porém, algumas características deste material o tornam limitado para se utilizar em determinados ambientes, como é o caso de locais com grande amplitude térmica e de umidade relativa, pois a instabilidade dimensional da madeira pode acarretar defeitos no produto.

O ambiente de emprego da madeira, seja externo ou interno, também tem forte influência em suas propriedades sejam físicas, químicas ou mecânicas. A condição ideal é ter madeiras que tenham boas propriedades físicas, mecânicas e estéticas, o que não é comum e faz com que estes tipos de madeira tenham alta demanda e preço elevado de mercado. A madeira de espécies exóticas de plantios comerciais é abundante no Brasil e com poucas restrições legais de colheita e comercialização. Por outro lado, nem todas têm as melhores propriedades físicas e mecânicas.

A modificação térmica é um dos processos industriais que vem sendo realizado para melhorar algumas propriedades da madeira, tais como: aumento da estabilidade dimensional, redução da higroscopicidade e aumento da resistência à degradação causada por fungos ou insetos. Esses benefícios são decorrentes das alterações químicas causadas pela ação do calor (BATISTA *et al.* 2011, SIVONEN *et al.* 2002, ÖZGENÇ *et al.* 2017, MODES *et al.* 2017, SILVA *et al.* 2015). Em alguns casos, o processo altera a cor da madeira, gerando maior atratividade aos produtos (HILL *et al.* 2021).

Normalmente, quanto maior a temperatura aplicada, maiores as reduções na resistência mecânica da madeira modificada termicamente. Por outro lado, o módulo de elasticidade relativo (módulo de elasticidade dividido pela massa específica) pode ser aumentado a temperaturas mais baixas. Hill (2006) afirma que ocorre redução da dureza, do módulo de ruptura na flexão estática e da resistência à abrasão, também podendo ocorrer defeitos como rachaduras e afrouxamento dos nós.

Por causa da alteração dos polímeros principais, o processo acaba afetando também as propriedades da superfície, que afetam diretamente a aplicação de adesivos, vernizes, pinturas etc. (HILL *et al.* 2021, CRUZ, 2006). Assim, trabalhos têm sido realizados que associam a modificação térmica a aspectos e características da superfície da madeira, tais como a adesão (CRUZ, 2006), alteração da cor (CALONEGO, 2017), padronização da cor entre cerne e alburno (LOPES *et al.*, 2014), molhabilidade (HUANG *et al.*, 2012), e associação entre molhabilidade e envelhecimento (SOARES *et al.*, 2011).

A molhabilidade, determinada pela medição do ângulo de contato formado entre uma gota séssil e a superfície da madeira, é um método simples, barato e rápido. É um ensaio que pode ser usado como um indicador das alterações químicas e físicas causadas por tratamentos térmicos, pelo intemperismo natural, artificial ou acelerado (KALNINS *et al.*, 1992, SIVONEN *et al.*, 2002).

Considerando-se a abundância, facilidade de obtenção e comercialização, além do rápido crescimento, foram escolhidas madeiras de reflorestamento para este estudo. Optou-se por duas folhosas e uma conífera: *Corymbia citriodora*, *Pinus caribaea* var. *caribaea* e *Khaya ivorensis*.

1.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi verificar o efeito da modificação térmica em algumas propriedades físicas, na composição química e na dureza Janka da madeira de *Corymbia citriodora*, *Pinus caribaea* var. *caribaea* e *Khaya ivorensis*...

1.2. Objetivos Específicos

Verificar se a densidade é influenciada pela modificação térmica da madeira.

Verificar se o teor de umidade é influenciado pela modificação térmica da madeira;

Verificar se a modificação térmica altera a taxa de absorção;
Quantificar as rachaduras ocasionadas pela modificação térmica da madeira;
Verificar se modificação térmica da madeira altera as características de molhabilidade;
Verificar se ocorre alteração na dureza Janka após a modificação térmica da madeira;
Verificar, utilizando a técnica de FTIR e a análise química tradicional, se há alteração da constituição química da madeira após a modificação térmica da madeira;
Verificar, utilizando a técnica de DRX, se a modificação térmica provoca alteração na cristalinidade da celulose.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. As Espécies

De acordo com a Indústria Brasileira de Árvores (2020), o setor de árvores plantadas é de suma importância por promover desenvolvimento econômico, social e ambiental contribuindo com a geração de renda e com a adaptação e mitigação das mudanças climáticas e na provisão de serviços ecossistêmicos. Ainda segundo a mesma em 2019, a área total de árvores plantadas foi de 9,0 milhões de hectares, sendo desse total 77% formado pelo cultivo de eucalipto (6,97 milhões de hectares) e 18% pelo cultivo de pinus (1,64 milhão de hectares).

A espécie *Pinus caribaea* é adaptada ao clima equatorial e tropical e possui três variedades: *caribaea*, *bahamensis* e *hondurensis*. A variedade *caribaea* é cubana e possui crescimento mais lento que as demais variedades e também com fuste bem retilíneo o que facilita sua trabalhabilidade apesar de seu elevado teor resinífero (CHUDNOFF, 1984). A sua densidade básica fica em torno de 418 kg.m^{-3} (TRIANOSKI et al., 2013). Como seus principais usos pode-se citar o emprego na arborização, parques e jardins, na laminação, em particulados e na serraria (MARTO, 2009).

Khaya ivorensis vulgarmente chamado de mogno africano por ter sua origem no continente africano, possui madeira de boa qualidade e grande potencial econômico para o uso em pisos, movelaria, construção civil e naval e decoração de ambientes internos e externos, painéis e laminados (ARNOLD, 2004, PINHEIRO et al., 2011, DIAS et al., 2012). Sua densidade é classificada como média (471 kg.m^{-3}) por Carvalho et al. (2010).

Corymbia citriodora é natural da região norte e central da Austrália que equivale, no Brasil à região que se estende de Santa Catarina ao sul da região Centro-Oeste (CABI Forest Compendium, 2014). De acordo com IPT (1997) a sua madeira é de alta densidade (867 kg.m^{-3}) e possui boa trabalhabilidade quanto as suas características de furação, acabamento, lixamento e aplainamento. Seus usos são múltiplos, carvão vegetal, cercas, dormentes, serraria, lenha, postes, mourões (GOLFARI et al., 1978; BOLAND et al., 2006, REIS et al., 2013).

2.2. Modificação Térmica e seus Efeitos na Madeira

Visando amenizar a anisotropia pode-se utilizar algum tratamento térmico, o objetivo deste é melhorar as propriedades da madeira somente com o uso de calor. Dependendo da duração e da temperatura no processo de tratamento térmico, a madeira apresenta melhorias na estabilidade dimensional. Há também a redução no teor da umidade de equilíbrio e melhoria nas propriedades de inchamento (MODES, 2010).

De acordo com Batista (2019) a modificação térmica é o processo que utiliza elevadas temperaturas ($140^{\circ}\text{C} - 260^{\circ}\text{C}$), com diferentes equipamentos e meios de transmissão de calor (água, vapor de água, nitrogênio e óleo vegetal), com o objetivo de causar alterações na composição química da madeira que irão resultar em melhoria de algumas propriedades (cor, estabilidade dimensional e resistência à biodeterioração).

Segundo Unsal e Ayrilmis (2005) o tratamento térmico gera um decréscimo da densidade aparente da madeira este fato pode ser explicado pela maior estabilidade dimensional e pela diminuição de sua higroscopicidade.

As hemiceluloses e as regiões amorfas da celulose são os polímeros mais susceptíveis à degradação (entre 160 e 280°C) e são os mais higroscópicos, dessa forma a madeira tratada termicamente apresenta uma proporção maior de celulose cristalina em comparação com a madeira não tratada o que pode contribuir para a melhoria de suas características mecânicas (FENGEL e WEGENER, 1984; SCHNIEWIND, 1985; FIGUEROA, 2009; BRITO et al., 2006).

Quanto às propriedades mecânicas ocorre um incremento dos módulos apenas na parte inicial do aquecimento, seguido por uma redução dos mesmos, além disso ocorre redução da dureza, módulo de ruptura e da resistência à abrasão também podendo promover defeitos como rachaduras e fendilhamentos e nós soltos (HILL, 2006)

Segundo Modes *et al.* (2017) mesmo que o menor conteúdo de umidade de equilíbrio possa gerar um efeito positivo nas propriedades mecânicas da madeira tratada, esse efeito é muitas vezes superado pela degradação dos componentes químicos.

2.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Devido à interação de moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética durante os processos vibracionais, a espectroscopia no infravermelho fornece evidências da presença de múltiplos grupos funcionais em estruturas orgânicas, onde as ligações químicas possuem frequências específicas que vibram em níveis de energia definidos. Essas frequências são determinadas pela forma da molécula, seus níveis de energia e a massa dos átomos que a compõem (SILVEIRA, 2010). O princípio de medição é baseado no fato de que a radiação infravermelha é absorvida por ligações moleculares como C-H, O-H, N-H, C=O, C-C, entre outras. As ligações covalentes que compõem as moléculas orgânicas estão em constante movimento axial e angular. A radiação infravermelha faz com que átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos vibrem com amplitude aumentada em torno das ligações covalentes que os ligam. O processo é quantificado e o espectro vibracional é exibido como uma série de bandas, onde as mudanças nos níveis de energia vibracional correspondem a uma série de mudanças nos níveis de energia vibracional, fazendo com que as linhas se sobreponham, resultando nas bandas observadas no espectro, que podem ser expressos em números de onda, utilizando unidades recíprocas centímetro (cm^{-1}) ou micrômetro (μm) (SILVEIRA, 2010). A região espectral do infravermelho possui radiação com números de onda na faixa de $12800\text{-}10\text{ cm}^{-1}$, que é dividida em infravermelho próximo ($12800\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$), infravermelho médio ($4000\text{ a }200\text{ cm}^{-1}$) e infravermelho distante ($200\text{ a }10\text{ cm}^{-1}$) (CUNHA, 2006).

Diferentes ligações moleculares e grupos funcionais presentes em polissacarídeos, proteínas, lipídios, hidrocarbonetos aromáticos e outros compostos produzem absorbância em números de onda específicos no espectro (NELSON e COX, 2014). Todos os compostos em uma amostra formam um espectro específico, como uma impressão digital, o que torna improvável que dois compostos diferentes tenham o mesmo espectro no infravermelho (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

A Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) combinada com a análise multivariada permite a análise da madeira sem um longo processo de preparação de amostra e constitui uma fonte de informação para avaliação rápida da composição química de amostras de madeira (CHEN *et al.*, 2010), uma vez que tem sido usado como uma importante ferramenta analítica de rotina para pesquisas em química da lignina desde o início da década de 1950 (FAIX, 1992). Para detectar interações intermoleculares específicas em polímeros, o FTIR é uma ferramenta poderosa para estudar as mudanças observadas nos grupos hidroxila, carbonila e éter, fornecendo evidências diretas de interações específicas entre os componentes. No entanto, devido à estrutura complexa e natureza amorfa da lignina, é difícil estudar essas interações e examinar esse complexo sistema de ligações de hidrogênio em macromoléculas por comparação com compostos modelo (KUBO e KADLA, 2005). A região de interesse no espectro IR da lignina está entre $4000\text{ e }700\text{ cm}^{-1}$ (SALIBA *et al.*, 2001), e os picos de absorção são caracterizados principalmente pela comparação com dados tabulares (TAI *et al.*, 1990; YANG e YING, 2011). Neste método de interpretação, os compostos modelo são usados como padrões ou correlacionados com alguns picos de absorção. Desta forma, a atribuição

dos picos de absorção de IR de lignina foi determinada pela comparação dos espectros de IR de alguns de seus modelos (TAI *et al.*, 1990).

2.4. Difração de Raios X (DRX)

Por meio da técnica de difração de raios X obtém-se um padrão de interferência que pode ser usado para determinação da porcentagem da parte cristalina da madeira ao se comparar os sinais cristalinos, que são mais agudos, com os amorfos, que são mais largos (HOWELL *et al.*, 2009).

As regiões cristalinas e amorfas são influenciadas estruturalmente, tanto intermolecular quanto intramolecular, pelas ligações de hidrogênio. Estas ligações ocorrem de diferentes formas influenciando no grau de polimerização da celulose, gerando diferentes formas cristalinas: I, II, III e IV. Todas estas formas são detectáveis por meio de padrões em difratogramas, mas as formas mais comuns são as dos tipos I e II (DIMITRIU, 2005; ZUGENMAIER, 2008; MOON *et al.*, 2011).

A forma natural da celulose, conhecida como celulose I ou celulose nativa, apresenta uma estrutura complexa e com duas formas cristalinas diferentes e simultâneas, a celulose I_α e I_β, que encontram-se na madeira em diferentes proporções de acordo com a origem da celulose. A celulose que possui grandes quantidades da fase I_α é a produzida por organismos, tais como bactérias e algas, enquanto que a celulose produzida por madeiras e algodão é constituída basicamente pela fase I_β (MOON *et al.*, 2011; MORGADO, 2009).

A técnica de difração de raios X é utilizada para caracterizar a microestrutura de materiais cristalinos, pois quando um feixe de raios X é difratado por uma amostra obtém-se informações sobre a estrutura que compõe o material, o arranjo atômico e os elementos da geometria cristalina que permitem obter a porcentagem das áreas cristalinas da madeira em relação às áreas amorfas. (MORGADO, 2009; LENGOWSKI, 2012; AWADEL-KARIM *et al.*, 1999).

2.5. Ângulo de Contato

A propriedade que analisa a interação entre um líquido e uma superfície sólida, por meio da mensuração do ângulo de gota, é denominada molhabilidade. O interesse do estudo dessa propriedade na madeira é a melhoria em processos de colagem, de aplicação de produtos de superfície e em acabamentos, além de ajudar a compreender a ação do intemperismo natural ou artificial (STANGERLIN *et al.*, 2013).

Ao se depositar um líquido sobre uma superfície sólida parâmetros que permitem estimar a molhabilidade da mesma podem ser obtidos, tais quais ângulo de contato líquido/sólido, trabalho de adesão e energia livre de superfície (CRUZ, 2006).

O ângulo de contato de contato sobre uma superfície sólida e exposta ao ar é o que define a molhabilidade (WALINDER, 2000). Características hidrofóbicas e hidrofílicas de uma superfície sólida podem ser obtidas a partir do ângulo de contato (TORRES, 2011).

Variadas são as técnicas utilizadas para avaliação da molhabilidade, dentre as quais tem-se o método *telescope-goniometer* o que mensura diretamente a tangente do ângulo em três pontos de contato no perfil de uma gota sessil por meio do método DSA (*drop shape analyzer*), equipamento mais preciso e atual (LOPES *et al.*, 2018).

Ao se observar uma gota em equilíbrio sobre uma superfície sólida e plana pode-se notar os regimes de molhamento completo e parcial: o primeiro se dá quando o líquido espalha-se de maneira uniforme sobre a superfície sólida formando então um ângulo de contato nulo, $\theta=0$; o molhamento parcial ocorre quando forma-se angulação, ou seja, quando $\theta>0$, porém se a angulação for igual ou superior a 90° diz-se que a superfície é não-molhante, como esquema mostrado na Figura 1 (STAMM, 2008).



Figura 1: Regime de Molhamento

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Preparo do Material

O material utilizado neste trabalho foi proveniente de nove árvores, três de cada espécie estudada. Os indivíduos de *Pinus caribaea* var. *caribaea* e de *Corymbia citriodora* foram obtidos de plantios no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), localizados no município de Seropédica-RJ, e a idade aproximada era de, respectivamente, 25 anos e 60 anos. O material de *Khaya ivorensis* foi obtido de indivíduos com aproximadamente 33 anos e que foram plantados de forma isolada no mesmo campus da UFRRJ e na Embrapa Agroecologia, também em Seropédica - RJ.

Os corpos de prova, radiais e tangenciais, foram confeccionados de pranchas radiais, que foram levados para uma câmara climatizada a 20°C e 65% de umidade relativa (UR) até atingirem a umidade de equilíbrio. Para a produção dos corpos de prova, foram utilizadas quatro ripas de 25 x 55 x 350 mm (espessura x largura x comprimento) por tratamento. Os tratamentos foram resultantes da combinação dos fatores espécie (3), plano de corte (2) e temperatura de processo (4 com controle).

3.2. Modificação Térmica

A modificação térmica foi realizada em escala laboratorial, em uma mufla elétrica, da marca Linn Elektro Therm, com dimensões internas de 60 x 60 x 70 cm e equipada com um sistema de controle de temperatura. O processo foi realizado em quatro etapas: 1) aquecimento do material da temperatura ambiente até 100°C durante 120 minutos para eliminação completa da água; 2) aumento da temperatura de 100°C até a temperatura de modificação térmica desejada (160°C, 180°C ou 200°C) durante 60 min; 3) permanência na temperatura de modificação térmica por 150 minutos; e 4) resfriamento do material.

Após o processo, as ripas foram climatizadas a 20°C e 65% UR até atingirem a umidade de equilíbrio. Em seguida, as ripas foram aplainadas para a padronização final da espessura em 20 mm.

3.3. Propriedades Físicas

3.3.1. Determinação das densidades básica e aparente

As densidades básica e aparente foram determinadas de acordo com a NBR 7190 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997) antes e após a madeira ser modificada termicamente. A densidade básica é a razão entre a massa anidra e o volume saturado (Equação 1) e a densidade aparente é a razão entre a massa e o volume em uma determinada umidade (Equação 2). A condição do ambiente foi de 20°C e 65% UR.

$$\rho_{bas} = \frac{m_s}{V_{sat}} \quad \rho_{ap} = \frac{m_{TU\%}}{V_{TU\%}} \quad (1) \text{ e } (2)$$

Em que: ρ_{bas} é a densidade básica; m_s é a massa anidra; V_{sat} é o volume saturado; ρ_{ap} é a densidade aparente; $m_{TU\%}$ é a massa em um determinado teor de umidade; $V_{TU\%}$ é o volume em uma determinada umidade.

3.3.2. Determinação da umidade de equilíbrio

A umidade de equilíbrio foi determinada de acordo com a NBR 7190 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997) de acordo com a Equação 3. Os corpos de prova foram acondicionados em sala climatizada (20°C e 65% UR) para entrarem em equilíbrio com o meio. Uma vez em equilíbrio, foram levados para estufa a 103 ± 2 °C até peso constante para obtenção da massa anidra.

$$UE(\%) = \frac{m_i - m_s}{m_s} \times 100 \quad (3)$$

Em que: $UE(\%)$ é a umidade de equilíbrio da madeira; m_i é a massa inicial em condição climatizada; m_s é a massa anidra.

3.3.3. Estabilidade dimensional

A estabilidade dimensional foi determinada de acordo com a NBR 7190 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997) e, para tanto, as suas dimensões foram aferidas na umidade de equilíbrio, na condição saturada e, por fim, na condição anidra. Deste modo, as retrações tangencial, radial, longitudinal, volumétrica e coeficiente de anisotropia foram determinados.

3.3.4. Taxa de absorção de água

A taxa de absorção de água foi determinada após um período de imersão por 24 horas. Antes da imersão, as amostras em equilíbrio (20°C e 65% UR), tiveram suas massas aferidas em balança analítica com precisão em duas casas decimais e após as 24h de imersão. Para o cálculo da taxa de absorção de água foi utilizada a Equação 4.

$$t = 100 \times \frac{m_f - m_i}{m_f} \quad (4)$$

Em que: t é a taxa de absorção de água das amostras (%); m_f é a massa das amostras após imersão em água (g); m_i é a massa inicial das amostras em equilíbrio com o ambiente (g).

3.3.5. Intensidade de rachaduras de topo

Para a quantificação das rachaduras de topo, as amostras tiveram uma de suas superfícies transversais e longitudinais digitalizadas com a utilização de um scanner. As imagens então foram analisadas e as rachaduras de topo quantificadas em relação à área da superfície. Das rachaduras de topo foram determinadas as frequências, comprimento de cada fissura, o comprimento médio (somatório dos comprimentos das rachaduras de topo dividido pela frequência).

As avaliações foram feitas apenas na madeira modificada termicamente de *Corymbia citriodora*, que foi a única que apresentou esse defeito.

3.4. Composição Química

3.4.1. Madeira livre de extrativos

A análise química da madeira foi realizada de acordo com o método de Abreu *et al.* (2006). As amostras foram usinadas manualmente utilizando uma lima de aço para que se formasse uma amostra composta homogênea que representasse cada tratamento.

A fração utilizada foi a que atravessou a peneira número 16 internacional (malha 40 ASTM) e ficou retida na peneira número 24 internacional (malha 60 ASTM). A amostra então foi seca ao ar, teve seu teor de umidade aferido e o equivalente a 10 g de material anidro foi transferido para cartuchos de papel filtro identificados e, por fim, levados para o tubo de extração, de maneira que a serragem não atingisse a extremidade superior do sifão.

Para a determinação do teor de extrativos, não foi levada em consideração a temperatura da modificação térmica, mas apenas o efeito da mesma. Deste modo a divisão foi entre madeira não modificada (natural) e madeira modificada (160°C, 180°C e 200°C). Fez-se a extração no Soxhlet seguindo a seguinte ordem: ciclohexano, acetato de etila e metanol, durante 12 h para cada extração.

Após este período, a solução (solvente mais os extrativos) foi colocada em um balão e levada para um Rotavapor, até que a maior parte do solvente evaporasse. O restante da solução foi transferido para um frasco de vidro até a completa evaporação do solvente ao ar. A pesagem foi realizada para cada frasco, e a soma dos três (ciclohexano, acetato de etila e metanol) em relação ao peso da amostra inicial resultou no teor de extrativos totais (em porcentagem).

3.4.2. Análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier no modo de reflexão total atenuada (ATR/FTIR)

Para analisar as alterações moleculares, utilizou-se a análise ATR/FTIR com material extraído (item 3.4.1) e não extraído, em um equipamento Perkin-Elmer Spectrum 100, na faixa de números de onda entre 3800 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , 32 *scans*/amostra e resolução de 4 cm^{-1} . Para o material não extraído, procedeu-se a raspagem de lâminas de micrótomo, de modo a retirar tecido dos planos longitudinal radial e longitudinal tangencial. O material usado na análise foi suficiente para preencher um tubo do tipo Eppendorf de 2 ml. Os resultados foram exportados e posteriormente plotados no programa Origin-Pro® 8, onde foi possível obter seus espectros para análise e comparação.

3.4.3. Análise de difração de raios-X (DRX)

Para verificar as alterações na cristalinidade da celulose, as amostras foram analisadas utilizando difratômetro de raios-X Bruker-AXS D8 Advance Eco, com radiação Cu α (40 kV/25 mA), na faixa angular 2θ entre 5° e 70° , com *step size* de $0,01^\circ$ e detector sensível à posição LynxEye XE. Os resultados foram exportados e posteriormente plotados no programa Origin-Pro® 8, onde foi possível obter seus espectros para análise e comparação.

3.5. Avaliação da molhabilidade

A análise do ângulo de contato foi realizada utilizando-se a metodologia da gota séssil, com um equipamento DSA 100 - Drop Shape Analyzer, versão 1.92 de KRÜSS GmbH, utilizando-se água destilada como líquido de teste em temperatura ambiente de 25°C . Esta foi aplicada com uma seringa dosadora de volume de $500\text{ }\mu\text{l}$, com agulha de $0,5\text{ mm}$ de diâmetro, distância de 6 mm entre a agulha e a superfície e o volume de gota de $50\text{ }\mu\text{l}$.

Para avaliar o efeito da oxidação da superfície da madeira, as amostras tiveram a superfície usinada com lâmina de micrótomo, de modo que as primeiras medições foram realizadas imediatamente após a usinagem (superfície não oxidada) e outra medição após quatro horas de oxidação (superfície oxidada), sendo que a oxidação ocorreu em ambiente com temperatura de 25°C e 65 UR. Cada amostra radial e tangencial recebeu seis gotas, sendo três na superfície oxidada e três na superfície não oxidada. Durante as leituras foram registradas as seguintes informações: ângulo de contato, diâmetro da base da gota, volume da gota e área de contato da gota com a superfície.

As leituras foram diferentes entre as espécies: a cada 2 segundos durante 60 segundos para *Pinus caribaea* var. *caribaea* no plano longitudinal tangencial; a cada 4 segundos durante 60 segundos para *Pinus caribaea* var. *caribaea* no plano longitudinal radial; e a cada 8 segundos durante 120 segundos para *C. citriodora* e *K. ivorensis*.

As medições foram posteriormente exportadas para o *software* Microsoft Office EXCEL para análise dos dados. O ambiente onde o experimento foi efetuado, sempre esteve numa temperatura de 25°C e 65 % de UR.

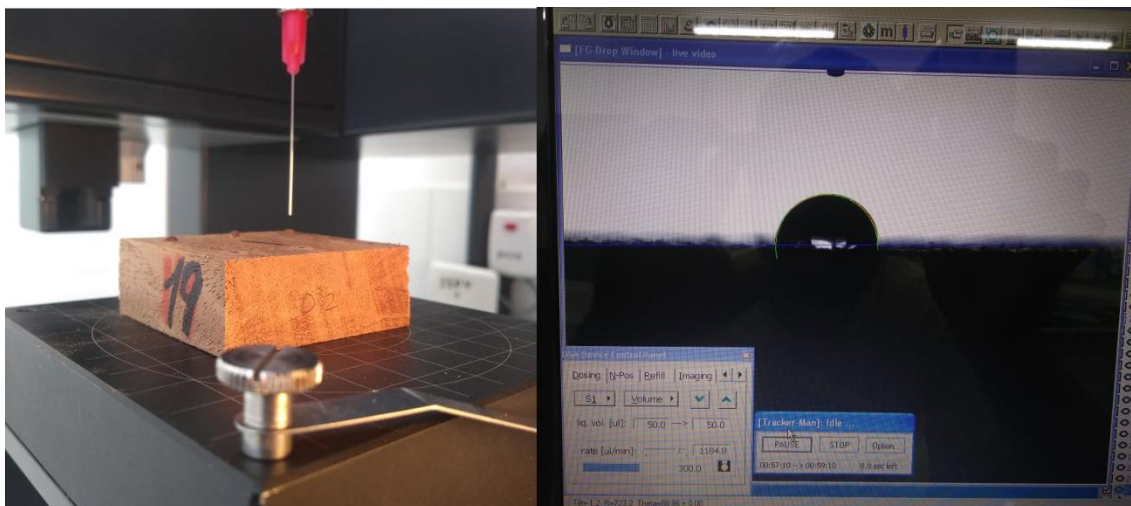


Figura 2: Amostra sendo ensaiada no goniômetro (esquerda) e análise da gota pelo equipamento (direita).

3.6. Determinação da Dureza Janka

A dureza Janka foi determinada de acordo com a NBR 7190 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997), na qual uma esfera de aço penetra na madeira causando uma deformação de 1 cm². O ensaio foi realizado em máquina universal de ensaios da marca Contenco, com capacidade para 30 toneladas, com célula de carga 2000 kgf. A carga foi aplicada na direção dos raios (plano longitudinal tangencial) e perpendicular aos raios (plano longitudinal radial).

3.7. Análise Estatística

As análises estatísticas foram realizadas com o *software* Statística 7, em nível de 95% de confiança para todos os testes. Os testes paramétricos realizados foram: Brown-Forsythe, para homogeneidade de variância; Kolmogorov-Smirnov, para verificação da normalidade dos dados; análise de variância (ANOVA) em arranjo fatorial ou *one-way* ANOVA; teste de Tukey, para comparação múltipla entre as médias, com correção para repetições desiguais, quando necessário.

Os testes não-paramétricos foram: Kruskal-Wallis, para realização da análise de variância de um fator em postos ou de Mann-Whitney; teste de Dunn, para comparação múltipla entre as medianas dos postos. Também foram realizadas análises de correlação de Pearson.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Propriedades Físicas

Os quadros com os resumos das análises estatísticas estão no Anexo (parte 1) nas tabelas 1, 2 e 3, onde se apresenta os resultados de normalidade por Kolmogorov-Smirnov, teste de heterocedasticidade das variâncias pelo método de Brown-Forsythe e o teste de Kruskal-Wallis para cada variável testada. Os dados estudados neste item não tiveram variâncias homogêneas, logo foi aplicado o teste de Kruskal-Wallis.

4.1.1. Densidade

Na tabela 1 tem-se os valores de densidade aparente, no respectivo teor de umidade de equilíbrio, densidade básica e densidade da madeira anidra. Observa-se que a densidade básica da madeira natural foi de 0,497 g.cm⁻³, 0,619 g.cm⁻³ e 0,798 g.cm⁻³, respectivamente para as madeiras de pinus, mogno-africano e citriodora. De forma geral, nota-se que os valores de densidade aparente reduzem à medida que a temperatura de modificação térmica é aumentada, sendo que as diferenças aparecem a partir de 180 graus. Também pode se observar que a redução de densidade aparente na temperatura de 200 graus foi de 8%, 15% e 6%, respectivamente, para as madeiras de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis* e *C. citriodora*.

Tabela 1: Médias de densidade aparente, densidade básica e densidade anidra das madeiras de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis* e *C. citriodora* para diferentes temperaturas de modificação térmica

Tratamento	D _a	D _b	D ₀
<i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i>			
NT	0,602 ^{ab} [41,1]	0,497 ^{ab} [37,6]	0,554 ^{ab} [38,9]
160°C	0,618 ^a [50,7] ³	0,514 ^a [49,6] ³	0,578 ^a [49,9] ⁴
180°C	0,563 ^b [31,6] -6	0,479 ^{ab} [32,3] -4	0,527 ^{ab} [31,7] -5
200°C	0,552 ^b [26,2] -8	0,476 ^b [30,2] -4	0,522 ^b [29,1] -6
média	0,584	0,492	0,546
<i>K. ivorensis</i>			
NT	0,748 ^a [34,8]	0,619 ^a [32,4]	0,697 ^a [33,5]
160°C	0,727 ^{ab} [29,8] -3	0,614 ^{ab} [30,1] -1	0,686 ^{ab} [29,9] -2
180°C	0,647 ^b [18,2] -14	0,537 ^b [16,5] -13	0,596 ^b [16,5] -14
200°C	0,634 ^b [15,3] -15	0,543 ^b [16,3] -12	0,598 ^b [15,5] -14
Média	0,689	0,579	0,645
<i>C. citriodora</i>			
NT	1,046 ^a [38,6]	0,798 ^b [15,1]	1,004 ^a [31,1]
160°C	1,028 ^a [31,7] -2	0,831 ^a [30,9] ⁴	1,012 ^a [34,1] ¹
180°C	0,967 ^b [12,8] -8	0,812 ^{ab} [22,0] ²	0,955 ^b [12,3] -5
200°C	0,981 ^b [15,0] -6	0,816 ^{ab} [23,5] ²	0,968 ^b [15,2] -4
média	1,005	0,814	0,983

Em que: D_a é a densidade aparente da madeira no teor de umidade de equilíbrio da mesma, em g.cm⁻³; D_b é a densidade básica da madeira, em g.cm⁻³; D₀ é a densidade da madeira na condição anidra, em g.cm⁻³. Valores entre colchetes são as médias dos postos, obtidos pelo teste de Kruskal-Wallis, ao nível de 5% de significância. Letras minúsculas distintas mostram diferença estatística, pelo teste de Dunn, ao nível de 5% de significância. Valores sobrescritos representam a diferença percentual entre a madeira natural e as que receberam tratamento térmico.

Carvalho *et al.* (2017) também observaram a redução da densidade básica em seu estudo com a madeira das espécies *Eucalyptus urophylla* e *Pinus oocarpa* em um gradiente de temperatura que variou de 40°C a 200°C, sobretudo quando submetidos a temperaturas mais elevadas destacando ainda que a partir de 160°C a madeira começa a perder material orgânico por já se encontrar livre de umidade, e que, a partir de 200°C as diferenças entre as densidades foram detectadas para as duas madeiras estudadas. Lima (2019) estudando a madeira de *Khaya*

ivorensis modificada termicamente a 180°C e 200°C também observou redução da densidade aparente em decorrência da modificação térmica.

Carrasco *et al.* (2016) ao estudarem híbridos de *Eucalyptus grandis* com *Eucalyptus urophylla* encontraram uma redução de 13% da densidade aparente ao se relacionar a madeira não modificada com a modificada a 200°C além disso a redução da densidade se mostrou intensificada a partir de 180°C. Neste estudo as reduções de densidade aparente para pinus, mogno e Corymbia foram de 6,5%, 13,5%, 7,6%, respectivamente, na temperatura de 180°C.

4.1.2. Teor de umidade de equilíbrio e taxa de absorção de água

Os quadros com os resumos das análises estatísticas estão no Anexo (parte 2) nas tabelas 4, 5, 7, onde se apresenta os resultados de normalidade por Kolmogorov-Smirnov, teste de heterocedasticidade das variâncias pelo método de Brown-Forsythe e o teste de Kruskal-Wallis para cada variável testada. Na tabela 7 tem se um resumo sobre atendimento ou não dos requisitos para aplicação da Análise de Variância, no campo paramétrico. Os dados estudados, neste item, não tiveram distribuição normal ou não tiveram variâncias homogêneas, simultaneamente, logo foi escolhido o teste de Kruskal-Wallis.

Na Tabela 2 encontram-se os valores de umidade de equilíbrio e de taxa de absorção de água. Nota-se que ocorreu redução da umidade de equilíbrio em decorrência do aumento da temperatura de modificação térmica, sendo que esta redução foi de 31%, 25% e 34%, respectivamente, para a madeira de pinus, mogno e *C. citriodora*, ao se comparar a madeira natural com a madeira modificada a 200°C. Carvalho *et al.* (2017) estudando *Eucalyptus urophylla* e *Pinus oocarpa*; Huller *et al.* (2017) estudando madeira de *Eucalyptus cloeziana* expostas a temperaturas finais de 160°C a 210°C; Ferreira *et al.* (2019) estudando madeira de *Hymenolobium petraeum* Ducke expostas as temperaturas finais de 180°C e 200°C; Santos e Silva (2021) estudando a madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* modificada termicamente a 160°C e 200°C encontraram a mesma tendência de redução do Teor de Umidade de Equilíbrio em decorrência da modificação térmica.

Tabela 2: Médias da umidade de equilíbrio e taxa de absorção de água das madeiras de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis* e *C. citriodora* para diferentes temperaturas de tratamento térmico

Tratamento	Umidade de equilíbrio (%)	Taxa de absorção (%)
<i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i>		
NT	12,9 ^a (0,367)	31,8 _a [42,6]
160 °C	10,3 ^b (0,561) -20	28,3 _a [30,8] -11
180 °C	9,9 ^b (0,648) -23	31,7 _a [38,9] -0,4
200 °C	7,8 ^b (1,298) -31	31,4 _a [37,9] -1
Média	10,52	30,80
<i>K. ivorensis</i>		
NT	12,8 ^a [41,5]	12,7 ^a [20,6]
160 °C	10,2 ^b [23,5] -20	12,0 ^a [15,2] -6
180 °C	10,1 ^b [21,0] -21	16,7 ^b [31,7] 27
200 °C	9,4 ^b [9,8] -25	15,1 ^b [29,1] 19
Média	10,65	14,02
<i>C. citriodora</i>		
NT	12,0 ^a (0,131)	8,3 ^{ab} [23,6]
160 °C	10,1 ^b (0,536) -16	6,8 ^a [9,2] -18
180 °C	8,1 ^c (0,694) -33	10,6 ^b [27,1] 28
200 °C	7,9 ^c (0,694) -34	10,1 ^b [26,8] 21
média	9,50	8,94

Valores sobre escrito são as médias dos postos, obtidos pelo teste de Kruskal-Wallis, ao nível de 5% de significância. Letras minúsculas distintas mostram diferença estatística, pelo teste de Dunn, ao nível de 5% de significância.

Já para a taxa de absorção de água nota-se que para as três espécies o menor valor absoluto foi obtido para a madeira modificada a 160°C, mesmo quando este valor não foi significativo estatisticamente. Para taxa de absorção observa-se que para as madeiras de folhosas, em temperaturas acima de 160°C revelaram diferenças estatísticas com aumento do nível de absorção de água na forma líquida. O mesmo não aconteceu com madeira de conífera.

As razões apresentadas a seguir podem explicar os menores valores da taxa de absorção de água para os três tipos de madeira estudadas, apesar da não diferença estatística.

A temperatura de transição vítrea, ou temperatura de plastificação, é a passagem de um estado organizado e rígido (vítreo) de um polímero para um estado desordenado no qual as cadeias possuem mobilidade maior (polímero plastifica). Essa plastificação como a celulose, hemicelulose e a lignina, dão origem ao comportamento plástico ao material (SALMEN, 1982).

Em geral, pode-se afirmar que, para celulose, a temperatura de transição vítrea se situa entre 200°C e 250°C. Para a hemicelulose, é observada na faixa entre 150°C e 220°C e, para a lignina, na faixa entre 125°C e 200°C (BACK, 1982; SALMEN, 1982).

No processo de modificação térmica, ocorrem mudanças químicas na lignina e na hemicelulose, e a madeira modificada torna-se menos higroscópica (SHI *et al.*, 2007), pois há uma redução do número de grupos hidroxílicos (OH-) que são substituídos por grupos hidrofóbicos O-acetil, que criam ligações cruzadas entre as fibras reduzindo significativamente a possibilidade da água de penetrar na madeira (PONCSÁK *et al.*, 2006). As hemiceluloses degradam-se primeiro (entre 160°C e 260°C) devido ao baixo peso molecular e estrutura ramificada, que facilitam a degradação quando comparada à celulose e lignina (FENGEL e WEGENER, 1984).

Para melhor entender os resultados da umidade na madeira modificada termicamente, foi feito a análise de correlação de Pearson que se encontra na tabela 3. Na parte superior da tabela tem-se a análise de correlação entre a densidade e o teor de umidade de equilíbrio e na parte inferior a correlação da densidade e a taxa de absorção de água.

Tabela 3: Valores dos coeficientes de correlação entre o Teor de umidade de equilíbrio, Taxa de absorção de água com a densidade aparente para as espécies de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis* e *C. citriodora* submetidos a diferentes temperaturas de modificação térmica

Tratamentos	Coeficientes de correlações de Pearson – Teor de Umidade			
	<i>Pinus caribaea</i>	<i>K. ivorensis</i>	<i>C. citriodora</i>	Todas as madeiras
NT	<u>0,32</u>	<u>-0,04</u>	<u>0,04</u>	-0,73
160°C	<u>-0,24</u>	-0,78	<u>-0,33</u>	<u>-0,29</u>
180°C	0,70	<u>0,42</u>	<u>-0,05</u>	-0,72
200°C	<u>0,16</u>	<u>0,25</u>	<u>0,47</u>	<u>-0,27</u>
Todos	<u>0,29</u>	0,44	0,72	<u>-0,12</u>
Tratamentos	Coeficientes de correlações de Pearson - Taxa de absorção			
	<i>Pinus caribaea</i>	<i>K. ivorensis</i>	<i>C. citriodora</i>	Todas as madeiras
NT	-0,82	-0,99	-0,68	-0,85
160°C	-0,56	-0,99	-0,79	-0,76
180°C	<u>0,45</u>	-0,95	-0,60	-0,71
200°C	<u>0,31</u>	-0,84	<u>-0,51</u>	-0,70
Todos	-0,40	-0,92	-0,66	-0,75

Obs. Valores sublinhados não são significativos ao nível de 5% de significância.

Considerando o teor de umidade de equilíbrio, para cada espécie, independentemente da temperatura de modificação térmica, observa-se que os valores dos coeficientes de correlação “r” foram significativos para a madeira de *K. ivorensis* e *C. citriodora*, respectivamente 0,44 e 0,72 indicando uma maior captura do vapor de água atmosférica devido a maior quantidade da fração parece destas duas espécies, que apresentam maior densidade aparente. Para *Pinus caribaea* o único coeficiente de correlação positivo e significativo foi para a madeira modificada a 180°C, para *K. ivorensis* foi de -0,78 para madeira modificada a 180°C e para madeira de *C. citriodora* nenhum coeficiente foi significativo.

Quando se considera cada madeira, agrupando todos os tratamentos, os coeficientes significativos são -0,73 e -0,72 para as madeiras natural e modificadas a 180°C. Devido a maior amplitude das densidades relação inversas entre a densidade e o teor de umidade sempre ocorrem, sendo significativos apenas para as duas situações citadas anteriormente. Isto pode ser explicado pelo tempo que as madeiras ficaram em exposição com o ambiente, mesmo tempo, em que madeiras de menores densidade dentro do intervalo de tempo determinado, conseguiram uma maior eficiência na captura de vapor de água atmosférico.

Considerando a taxa de absorção, para cada espécie, independentemente do tratamento térmico, observa-se que os valores dos coeficientes de correlação “r” foram todos significativos e negativos para todas as madeiras, respectivamente -0,40, -0,92 e -0,66 para *Pinus caribaea*, *K. ivorensis* e *C. citriodora*. Maiores densidades capturam menor quantidade de água no estado líquido, devido a menor porosidade/permeabilidade o que pode se observar nas diferenças entre os valores de obtidos para *Pinus Caribaea* e *K. ivorensis*. Apesar da madeira de *C. citriodora* possuir a maior densidade aparente obteve um coeficiente intermediário entre as duas espécies.

Para madeira de pinus acima de 160°C há uma perda da correlação negativa, indicando alguma alteração química substancial, única conífera do grupo. Para as duas madeiras de folhosas os coeficientes de correlação são sempre negativos e tendem a reduzir o valor de “r” à medida que se aumenta a temperatura de tratamento. O mesmo pode ser observado quando se considerada todas as espécies dentro do mesmo nível de tratamento térmico, redução do valor de “r” à medida que se aumenta a temperatura de tratamento.

4.1.3. Estabilidade dimensional

Os quadros com os resumos das análises estatísticas estão no Anexo (parte 3) nas tabelas 8, 9 e 10, onde se apresenta os resultados de normalidade por Kolmogorov-Smirnov, teste de heterocedasticidade das variâncias pelo método de Brown-Forsythe e o teste de ANOVA (one way), respectivamente, para cada variável testada. Os dados estudados, neste item, tiveram distribuição normal e variâncias homogêneas, simultaneamente, logo foi escolhido o teste de ANOVA de uma única entrada.

Os resultados das retrações radiais, tangenciais, volumétricas e coeficiente de anisotropia, das madeiras de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis* e *C. citriodora* estão apresentados na Tabela 4, para diferentes temperaturas de tratamento térmico assim como o material destinado como controle.

Tabela 4: Médias percentuais das retrações radial, tangencial, volumétrica e do coeficiente de anisotropia para a madeira de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis* e *C. citriodora* para diferentes temperaturas de modificação térmica

<i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i>				
Trat.	β_R	β_T	β_V	CA
NT	4,1a (0,837)	6,5a (0,456)	10,6a (0,928)	1,6 (0,387)
160°C	4,7a (0,439)	6,0a (0,135)	10,7a (0,405)	1,3 (0,132)
180°C	3,4b (0,770)	5,2b (0,351)	8,6b (0,851)	1,5 (0,338)
200°C	4,4a (0,759)	5,9a (0,563)	10,3a (1,242)	1,3 (0,135)
Média	4,1	5,9	10,0	1,4
<i>K. ivorensis</i>				
NT	4,7a (0,123)	6,7a (0,453)	11,4a (0,491)	1,4 (0,094)
160°C	4,5a (0,343)	5,9b (0,509)	10,4a (0,498)	1,3 (0,216)
180°C	3,4b (0,702)	5,7b (0,321)	9,1b (0,896)	1,7 (0,296)
200°C	3,8b (0,351)	6,0b (0,339)	9,8b (0,277)	1,6 (0,227)
Média	4,1	6,1	10,2	1,5
<i>C. citriodora</i>				
NT	9,9a (0,278)	12,0a (0,218)	21,9a (0,363)	1,2a (0,046)
160°	8,7b (0,404)	9,5b (0,354)	18,2b (0,620)	1,1ab (0,051)
180°	8,7b (0,482)	7,4c (0,809)	16,1c (1,123)	0,8c (0,058)
200°	8,8b (0,541)	8,1bc (1,113)	16,9bc (0,998)	0,9bc (0,165)
Média	9,0	9,2	17,6	1,0

Em que: β_R é a retração radial em porcentagem; β_T é a retração tangencial em porcentagem; β_V é a retração volumétrica em porcentagem; CA é o coeficiente de anisotropia. Valores entre parênteses são os desvios padrões. Médias seguidas por distintas letras minúsculas, mostram diferença estatística, pelo teste de Tukey, ao nível de 5% de significância.

Nos resultados apresentados para madeira de pinus, fica evidente que o tratamento térmico a 180°C reduz os índices de retração radial, tangencial e volumétrica de forma significativa. Para madeira de *K. ivorensis*, as diferenças ocorrem acima da temperatura de 160°C e na madeira de *C. citriodora*, as diferenças são notadas para todas as temperaturas de tratamento utilizadas e para todos os índices de retração estudados.

Oliveira *et al.*, 2010, encontraram para madeira natural de *C. citriodora*, com 16 anos de idade, índices percentuais de retração radial, tangencial, volumétrica e coeficiente de anisotropia iguais a 7,1%, 10,0%, 18,3% e 1,4, respectivamente. Valores inferiores numericamente aqui encontrados para madeira com aproximadamente 60 anos de idade. Segundinho *et al.* (2019) observaram para madeira de *C. citriodora*, com idade entre 15-20 anos retração volumétrica de 16,2%, valor pouco inferior ao encontrado por Oliveira *et al.*, 2010 e inferior ao encontrado neste trabalho. Menezes *et al.* (2014) estudaram os índices de inchamento, radial, tangencial, volumétrica e o coeficiente de anisotropia, para madeira de *C. citriodora* modificadas e não modificadas termicamente, mostrando nos resultados diferenças estatística para madeira natural e modificadas termicamente nas temperaturas de 160°C e 180°C, sendo o coeficiente de anisotropia igual a 1,56 para madeira natural e 1,28 e 1,24 para aquelas modificadas em 160°C e 180°C.

Os valores de C.A (coeficiente de anisotropia) da madeira de *C. citriodora* modificadas acima de 160°C foram inferiores a 1. Isto pode ser explicado pela quantidade e intensidade de rachaduras de topo, nas seções transversais dos corpos de prova, de modo a gerar resultado inesperado (ver Figura 3). Anjos (2014), estudando o efeito do tratamento térmico no inchamento da madeira de 3 espécies nativas, maçaranduba, roxinho e cupiúba, observou que as rachaduras da direção radial e tangencial, foram nítidas nas espécies de maior densidade (maçaranduba e roxinho) e que a presença destas, afetou os resultados de inchamento lineares e volumétrico.



Figura 3: Corpos de prova de *Corymbia citriodora* modificados termicamente a 160°C antes (esquerda) e após (direita) o processo de interação com a água.

4.2. Quantificação de Rachaduras de Topo

Na tabela 5 estão registradas as quantificações das rachaduras de topo da madeira de *C. citriodora*, em função do tipo de amostras e dos tratamentos térmicos.

Tabela 5: Quantificação de rachaduras de topo no plano transversal das amostras de *Corymbia citriodora*, considerando a frequência, comprimento médio das rachaduras de topo e comprimento total para diferentes temperaturas de tratamento térmico em amostras denominadas radiais e tangenciais

Tratamentos	Frequência		Comprimento – mm							
	R	T	Valor médio				Somatório			
			R			T	R			T
160°C	9	6	8,2	[21,2]	ab A	12,3	[35,8]	a A	110,8	49,2
180°C	22	57	10,5	[36,4]	bc B	19,9	[74,6]	b A	437,9	595,8
200°C	28	61	10,9	[43,5]	c B	24,7	[72,2]	b A	692,1	664,2
Total	59	124	-			-			-	-
Média	-	-	7,4			14,2			-	-

Em que: R e T são as amostras denominadas radiais e tangenciais, respectivamente. Valores entre colchetes são as médias dos postos obtidos pelo teste de Kruskal -Wallis. Letras minúsculas distintas, numa mesma coluna, mostram diferenças estatísticas pelo teste de Dunn, ao nível de 5%. Letras maiúsculas distintas mostram diferenças significativas entre amostras radiais e tangenciais, num mesmo nível de temperatura para a média do comprimento das rachaduras de topo.

A presença de rachaduras de topo foi mais frequente nas amostras tangenciais (124) e estas aumentam a partir da temperatura de 160°C. Além de mais frequentes, o comprimento médio das rachaduras de topo são maiores nas amostras tangenciais (14,2 mm) aumentando significativamente com o aumento da temperatura. Nas temperaturas de 180°C e 200°C aparecem diferenças significativas entre os comprimentos médios das rachaduras de topo entre as amostras radiais e tangenciais.

Fica evidente que o aumento gradual da temperatura aumenta também a frequência das rachaduras de topo e os seus comprimentos médios.

Isto pode ser observado na Figura 4 que traz, como exemplo ilustrativo, as rachaduras de topo que são notadas apenas nas amostras de *C. citriodora* modificadas termicamente, tanto as amostras radiais e tangenciais.

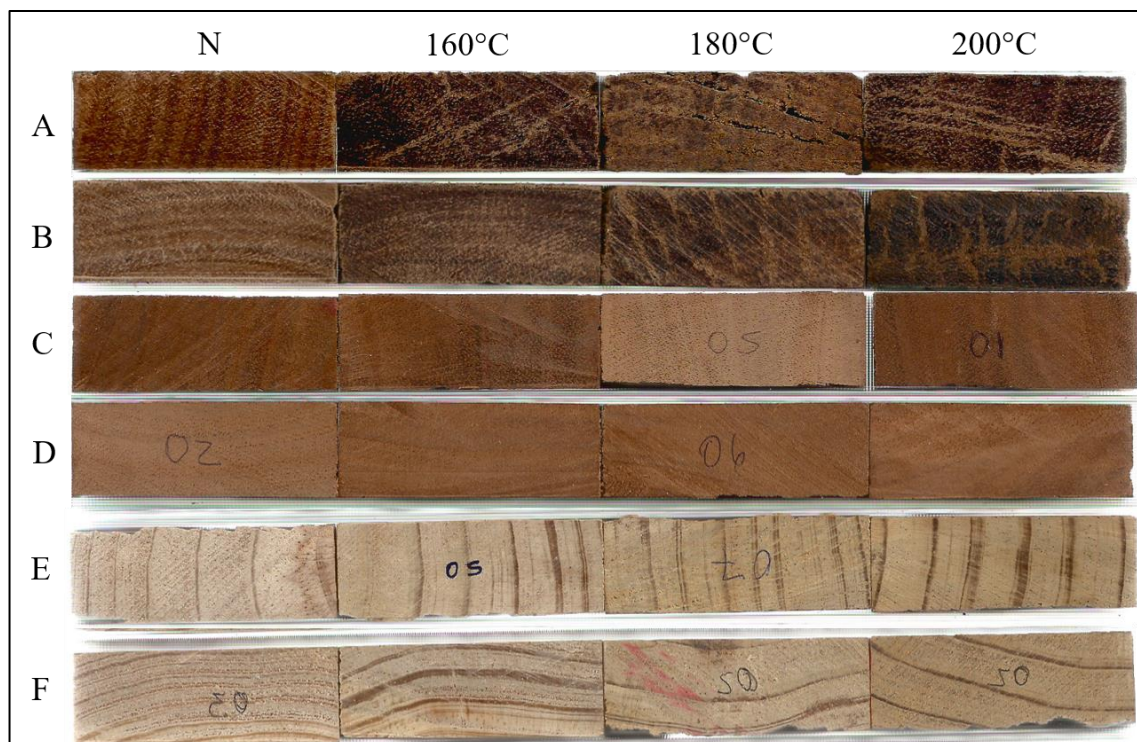


Figura 4: Seção transversal dos corpos de prova para a identificação de rachaduras de topo.

Em que: N é a madeira não modificada termicamente; 160°C, 180°C e 200°C são as madeiras modificadas a estas determinadas temperaturas; A são as madeiras radiais de *Corymbia citriodora*.; B são as madeiras tangenciais de *Corymbia citriodora*; C são as madeiras radiais de *Khaya ivorensis*; D são as madeiras tangenciais de *Khaya ivorensis*; E são as madeiras radiais de *Pinus caribaea* var. *caribaea*; F são as madeiras tangenciais de *Pinus caribaea* var. *caribaea*.

4.3. Dureza Janka

Os quadros com os resumos das análises estatísticas estão no Anexo (parte 4) nas tabelas 11 e 12, onde se apresenta os resultados de normalidade por Kolmogorov-Smirnov, teste de heterocedasticidade de variâncias Cochran e Bartlett, respectivamente, para a variável testada. Na tabela 13 tem se um resumo sobre atendimento ou não dos requisitos para aplicação da Análise de Variância, no campo paramétrico. A madeira de *Pinus caribaea* e *Khaya ivorensis*, atenderam os pressupostos da ANOVA, e foi utilizada a de dupla entrada com análise da interação (ver tabela 14, anexo parte 4).

A madeira de *C. citriodora*, não atendeu os pressupostos paramétrico e então foi aplicado o teste de Kruskal Wallis para comparação entre diferenças da média dos postos dos diferentes tratamentos, para cada espécie e o teste de Mann-Whitney para comparar média dos postos entre diferentes direções de carregamento, dentro de cada espécie (ver tabela 15, anexo parte 4)

Ao analisar a madeira não modificada termicamente (Tabela 6) observa-se que a madeira natural de *C. citriodora* possui maior resistência. Esse fato pode ser explicado pela diferença de densidade entre as espécies estudadas. Porém, ao ser modificada termicamente, a espécie teve seus valores de resistência reduzidos drasticamente, uma vez que as temperaturas elevadas fragilizaram sua estrutura, com surgimento de rachaduras de topo nas células de raios, como pode ser visto na Figura 4, parte A160°C, A180°C, A200°C, B180°C e B200°C.

Tabela 6: Médias de dureza Janka (kgf.cm-2) para as espécies de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis* e *C. citriodora* submetidos a diferentes temperaturas de modificação térmica nas direções transversais - radial e tangencial

<i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i>			
Tratamentos	Radial	Tangencial	Média
NT	390 (49,6)	326 (56,8)	358 ^b (101,1)
160	502 (48,5)	356 (62,2)	429 ^a (111,3)
180	368 (27,8)	283 (47,1)	326 ^b (77,8)
200	416 (49,1)	289 (40,7)	353 ^b (79,1)
média	419 A	313 B	366
<i>K. ivorensis</i>			
NT	675 ^{aA} (44,0)	495 ^{abB} (43,5)	585 ^b (101,37)
160	747 ^{aA} (97,0)	583 ^{aB} (68,6)	665 ^a (126,43)
180	403 ^{bB} (75,0)	571 ^{aB} (52,5)	487 ^c (135,30)
200	456 ^{bB} (96,1)	450 ^{bB} (64,0)	453 ^c (77,93)
média	570	525	547
<i>C. citriodora</i>			
NT	919 ^{aA} [19,5]	934 ^{aA} [20,5]	927
160	396 ^{bA} [14,5]	335 ^{bA} [9,8]	365
180	180 ^{bB} [4,5]	335 ^{bA} [9,7]	257
200	248 ^{bB} [8,5]	297 ^{bB} [7,7]	273
°média	436	475	455

Valores entre colchetes são as médias dos postos obtidos pelo teste de Kruskal- Wallis. Letras minúsculas distintas, numa mesma coluna, mostram diferenças estatísticas pelo teste de Dunn, ao nível de 5% e letras maiúsculas entre amostras radiais e tangenciais. No caso de *C. citriodora*, diferenças entre letras maiúsculas revelam diferenças obtidas pelo teste de Mann-Whitney. Números sobre escritos são os desvios padrão.

As espécies *P. caribaea* var. *caribaea* e *K. ivorensis* possuem um comportamento similar entre si como um ganho de resistência para a madeira modificada a 160°C, mesmo que este ganho não tenha sido significativo.

Modes, *et al.* (2017) notaram redução na massa específica aparente e perda de massa com o aumento da temperatura ao tratar termicamente madeira de pinus e eucalipto, justificado pela degradação dos componentes químicos de alto peso molecular. Em relação a dureza, observou-se aumento significativo da resistência para o tratamento a 160°C. Houve aumento da dureza quando madeira modificada a 160°C, e comparada ao controle (natural). Isso foi observado neste trabalho para as madeiras *P. caribaea* var. *caribaea* e *K. ivorensis*.

A correlação entre densidade e dureza da madeira pode ver vista na tabela 7. Nesta tabela os coeficientes de correlação foram categorizados em função do tipo de madeira e dos tratamentos térmicos aplicados, assim como a direção de carregamento. Correlações positivas e significativas foram encontras para a madeira de *Pinus caribaea* e *K. ivorensis*, maior para madeira de *Khaya ivorensis*. Madeira de *C. citriodora* apresentou o menor coeficiente de correlação e quando considerado os coeficientes para os diferentes tratamentos, nenhuma deles foi significativo. Os maiores coeficientes de correlação, para madeira de *K. ivorensis*, foram observadas para a madeira natural e modificada a 180°C. Para madeira de *Pinus caribaea*, maior coeficiente de correlação ocorreu na condição de tratamento a 160°C. Quando considerado a direção de carregamento, a madeira de *K. ivorensis* apresentou, na direção radial, maior índice do que a outra direção.

Tabela 7: Valores dos coeficientes de correlação entre a dureza Janka (kgf.cm^{-2}) e a densidade aparente para as espécies de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis* e *C. citriodora* submetidos a diferentes temperaturas de modificação térmica e em diferentes direções de carregamento

Tratamentos	Coeficientes de correlações de Pearson			
	<i>Pinus Caribaea</i>	<i>K. ivorensis</i>	<i>C. citriodora</i>	Todas as madeiras
NT	0,84	0,94	<u>0,56</u>	0,98
160°C	0,90	0,76	<u>0,34</u>	<u>-0,11</u>
180°C	0,69	0,95	<u>0,57</u>	<u>-0,21</u>
200°C	0,79	0,68	<u>0,41</u>	<u>-0,37</u>
Todos	0,78	0,85	0,69	<u>0,29</u>

Direção do ensaio	Madeiras			
	<i>Pinus Caribaea</i>	<i>K. ivorensis</i>	<i>C. citriodora</i>	Todas as madeiras
Radial	0,70	0,90	0,68	<u>0,23</u>
Tangencial	0,68	0,77	0,72	0,34

Obs. Valores sublinhados não são significativos ao nível de 5% de significância

4.4. Molhabilidade

4.4.1 Ângulo contato médio em função da oxidação da superfície.

Na Figura 5 são apresentados os ângulos médios da gota de contato séssil com as superfícies das madeiras de *Pinus caribaea*, *K. ivorensis* e *C. citriodora* que passaram por processo de oxidação e por tratamento térmico. Observa-se que a madeira de pinus apresentou os menores valores de ângulo de contato quando comparada as outras e a oxidação acarretou num aumento do ângulo médio, tanto no plano radial quanto no plano tangencial (gotejamento na direção dos raios).

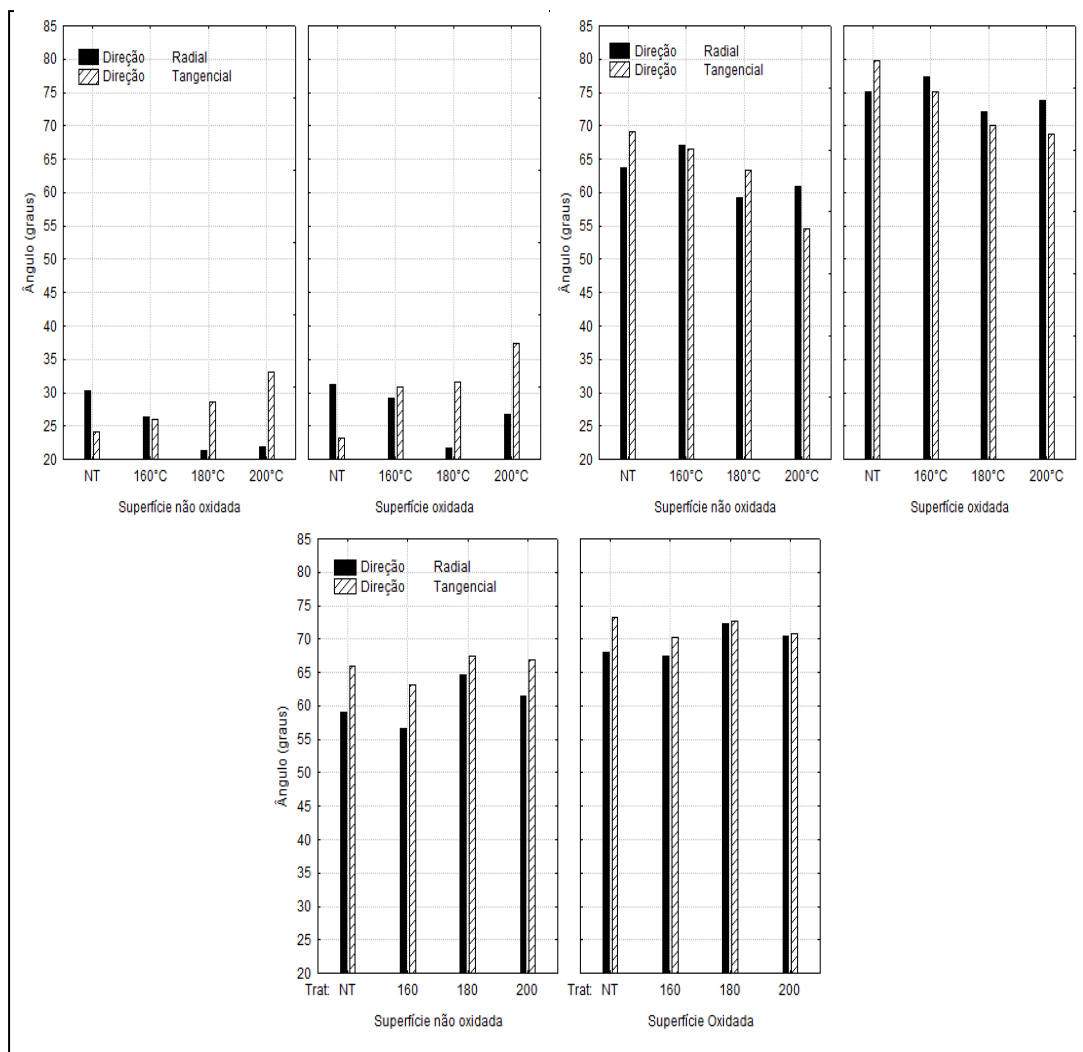


Figura 5: Ângulo de contato médio das espécies *Pinus caribaea* var. *caribaea*, *Khaya ivorensis* e *Corymbia citriodora* em função das diferentes temperaturas de modificação térmica nos planos radial-longitudinal e tangencial-longitudinal sob efeito da oxidação da superfície.

Observa-se que no gotejamento na direção dos raios (plano tangencial-longitudinal), os valores dos ângulos tendem a reduzir à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, válido para superfície oxidada e não oxidada, ocorrendo os menores valores na temperatura de 180°C. No gotejamento na direção tangencial (plano radial-longitudinal), os valores dos ângulos tendem a aumentar à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, válido para superfície oxidada e não oxidada, ocorrendo os maiores valores na temperatura de 200°C.

A madeira de *K. ivorensis*, assim com a madeira de *Pinus caribaea*, sempre apresentaram maiores valores de ângulo de contato nas superfícies oxidadas e os ângulos de contatos médios reduzem à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, oposto da madeira de conífera, para o gotejamento da direção tangencial independentemente do tipo de superfície. No gotejamento paralelo aos raios (direção radial) o menor valor do ângulo de contato ocorreu na temperatura de 180°C.

Na madeira de *Corymbia citriodora* e na superfície não oxidada os ângulos gotejados radialmente sempre foram maiores que aqueles gotejados tangencialmente.

Cruz (2006) estudando o efeito envelhecimento e do tratamento térmico de madeira de pinus e eucaliptos em adesivo Ureia formaldeído, observou que envelhecimento devido a ação da luz inibe a molhabilidade, pois reduz a polaridade da superfície. Esta redução pode estar

associada à oxidação da superfície, potencializada pela foto-oxidação da lignina com a exposição à luz e com eventual alteração nos extrativos. Observou também que o fator tratamento térmico foi significativo e que todos levaram a uma redução da tensão superficial da madeira gerando uma pior molhabilidade em relação à madeira natural. O efeito do tratamento térmico foi diferente para o pinho e para o eucalipto.

Kalnins *et al.* (1992), estudando “redcedar” observaram um aumento na molhabilidade devido ao intemperismo, com a redução do ângulo de contato médio. Já a molhabilidade da madeira de pinho diminuiu, até duas semanas de exposição, com aumento a partir deste tempo.

Huang *et al.* (2012) observaram que o intemperismo aumenta a molhabilidade de das três madeiras estudadas (pinheiro-bravo, choupo e bétula) e modificadas por métodos hidrotérmicos. Mudanças na molhabilidade, durante o intemperismo artificial, diferem de acordo com o tratamento térmico aplicado e tipos de madeiras, e são provavelmente devido à combinação das estruturas anatômicas e mudanças químicas superficiais.

Brisolari (2008) tratando termicamente madeiras de pinus e eucaliptos observou aumento na hidrofobicidade das madeiras de coníferas e folhosas, pelo aumento do ângulo de contato, correlacionado positivamente com o aumento da temperatura. O efeito do envelhecimento pela exposição da superfície, até 120 dias, reduziu a molhabilidade das madeiras.

Soares *et al.* (2011) estudando a molhabilidade de madeiras de *Pinus elliottii* e *Araucária angustifolia* modificadas termicamente e envelhecidas concluíram que o aumento da temperatura de tratamento aumenta o ângulo de contato para as duas madeiras e que o envelhecimento da madeira até 12 meses tende a reduzir o ângulo de contato com o passar do tempo.

No plano radial, a modificação térmica diminuiu gradativamente o ângulo de contato médio com o aumento da temperatura. No plano radial há maior exposição de pontuações areoladas, as quais provavelmente sofreram uma degradação com a exposição ao calor. Estudos realizados por Awoyemi e Jones (2011) com a madeira de *Thuja plicata* modificada termicamente a 200°C durante 1h e 2h, mostraram uma degradação nas pontuações areoladas ocasionando a formação de cavidades nessas regiões, fenômeno que os autores denominaram de desaspiração das pontuações, e aumentando a permeabilidade das células (traqueídeos axiais). Isso pode explicar o aumento da molhabilidade no plano radial com a modificação térmica devido a maior penetração de água por capilaridade nessas cavidades. (Figuras 6, 7 e 8)

No plano tangencial, a modificação térmica ocasionou um efeito inverso no ângulo de contato médio quando comparada à plano radial, ou seja, o ângulo de contato médio aumentou gradativamente com o aumento da temperatura. No plano tangencial há uma maior exposição da parede celular, onde ocorrem as modificações químicas (degradação das hemiceluloses e redução dos grupos hidroxílicos, responsáveis pela absorção de água). Portanto, no plano radial observa-se o efeito da degradação anatômica na molhabilidade enquanto no plano tangencial observa-se o efeito da modificação química na molhabilidade.

Variação do volume da gosta séssil entre 4 segundos e 20 segundos após a deposição sobre a superfície da madeira de *Pinus caribaea* em função das diferentes temperaturas de modificação térmica nos planos radial-longitudinal e tangencial-longitudinal sob efeito da oxidação da superfície.

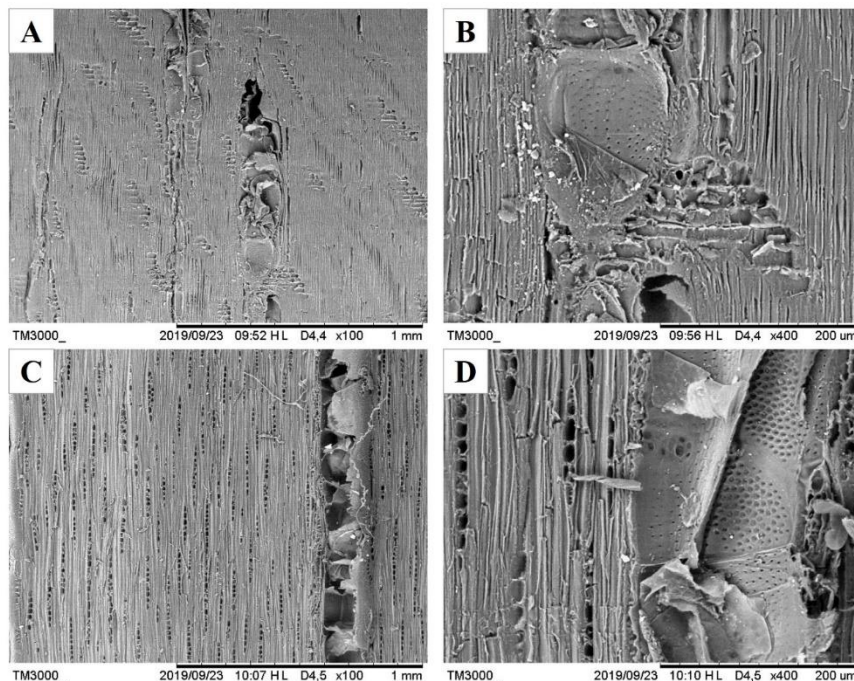


Figura 6: Imagens de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) da madeira de *Corymbia citriodora*, plano longitudinal-radial com zoom de 100x (A) e 400x (B), e longitudinal-tangencial com zoom de 100x (C) e 400x (D).

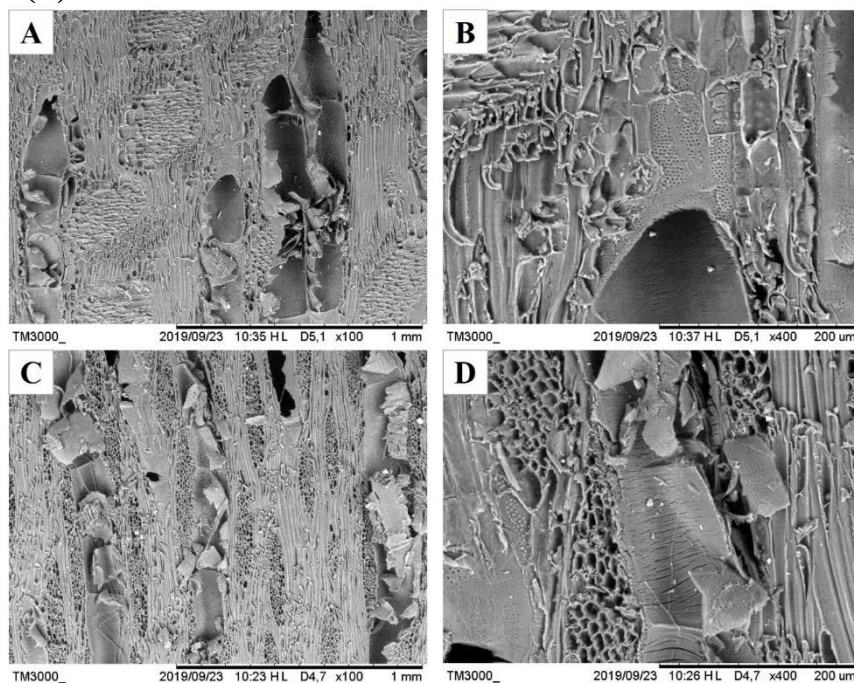


Figura 7: Imagens de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) da madeira de *Khaya ivorensis*, plano longitudinal-radial com zoom de 100x (A) e 400x (B), e longitudinal-tangencial com zoom de 100x (C) e 400x (D).

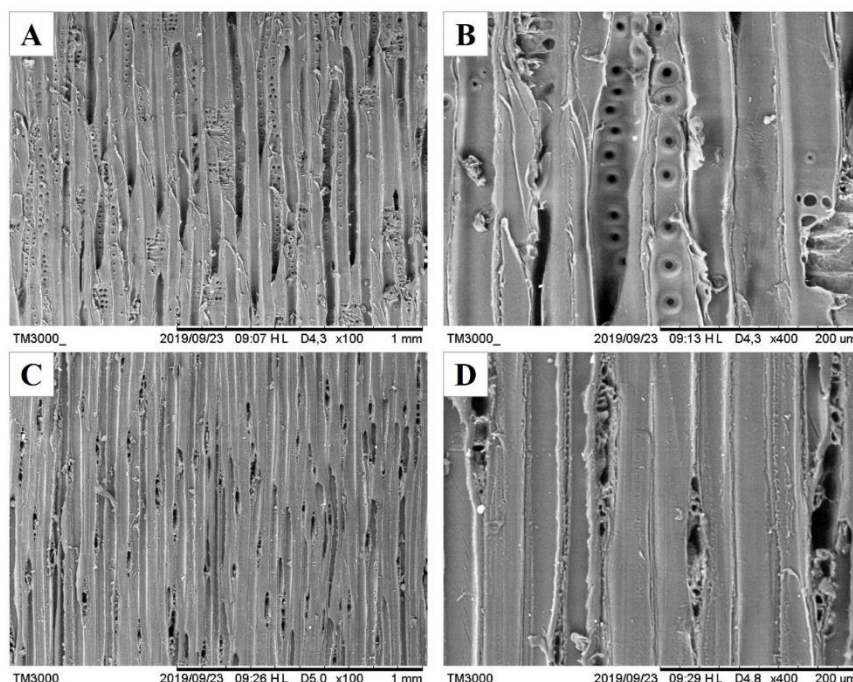


Figura 8: Imagens de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) da madeira de *Pinus caribaea* var. *caribaea*, plano longitudinal-radial com zoom de 100x (A) e 400x (B), e longitudinal-tangencial com zoom de 100x (C) e 400x (D).

Na tabela 8 tem-se a variação do volume da gota entre o período de 4 e 20 segundos e 8 e 40 segundos, para a madeira de conífera e as folhosas, respectivamente.

Para madeira de pinus, fica evidente que a variação de volume foi superior nas faces tangenciais (gota depositada na direção dos raios), chegando em média a 51% nas superfícies oxidada e não oxidadas e menores valores nos planos radiais. Considerando a madeira com superfície não oxidada e tangencial, observa-se que o menor valor de variação volumétrica ocorreu na madeira modificada a 160°C, com 29% de variação e máxima variação (82%) na madeira modificada a 200°C. Variação negativa baixa foi encontrada no plano radial da madeira natural de pinus, nas superfícies com e sem oxidação. O tratamento térmico no plano radial a 160°C amplia muito a variação do volume da gota quando comparado a madeira natural, aumentando a absorção de água pela superfície.

Para madeira de *K. ivorensis* observa-se que a variação do volume da gota nas superfícies oxidadas foi menor, dando mais estabilidade ao ângulo e ao espalhamento dela. Maior variação ocorreu no plano tangencial não oxidado e tratado a 200°C. Valores de variação da gota, quando comparado a madeira de pinus foram menores.

Para madeira de *C. citriodora* observa-se que a variação do volume da gota nas superfícies oxidadas foi menor, dando mais estabilidade ao ângulo e ao espalhamento dela. Maiores valores de variação do volume da gota ocorreram nas superfícies não oxidadas e modificada na temperatura de 160°C.

Tabela 8: Variação do volume da gota séssil após a deposição sobre a superfície da madeira de *Pinus caribaea*, *K. ivorensis* e *C. citriodora* em função das diferentes temperaturas de modificação térmica, dos planos radial-longitudinal e tangencial-longitudinal e sob efeito da oxidação da superfície

<i>Pinus caribaea</i>				
Tratamentos	Variação de volume da gota séssil entre 4 e 20 segundos (%)			
	Superfície Não oxidada		Superfície Oxidada	
	Tangencial	Radial	Tangencial	Radial
NT	44%	-2%	45%	-3%
160°	29%	101%	49%	74%
180°	52%	27%	86%	84%
200°	82%	27%	24%	27%
Média	51%	38%	51%	46%
<i>K. ivorensis</i>				
Tratamentos	Variação de volume da gota séssil entre 8 e 40 segundos (%)			
	Superfície Não oxidada		Superfície Oxidada	
	Tangencial	Radial	Tangencial	Radial
NT	15%	10%	10%	6%
160°	14%	8%	9%	4%
180°	12%	16%	12%	11%
200°	19%	14%	13%	9%
Média	15%	12%	11%	8%
<i>C. citriodora</i>				
Tratamentos	Variação de volume da gota séssil entre 8 e 40 segundos (%)			
	Superfície Não oxidada		Superfície Oxidada	
	Tangencial	Radial	Tangencial	Radial
NT	16%	16%	10%	15%
160°	21%	24%	13%	17%
180°	13%	15%	12%	12%
200°	19%	16%	14%	16%
Média	17%	18%	12%	15%

4.4.2 Ângulo contato médios em função da oxidação da superfície e do tempo.

Nas Figuras 9, 10 e 11 são apresentados os resultados dos ângulos de contato da gota séssil em contato com as superfícies das madeiras de *Pinus caribaea*, *K. ivorensis* e *C. citriodora* em função do tempo de contato, para os diferentes tratamentos térmicos, planos de corte (A e B), e das superfícies oxidadas e não oxidadas (C e D).

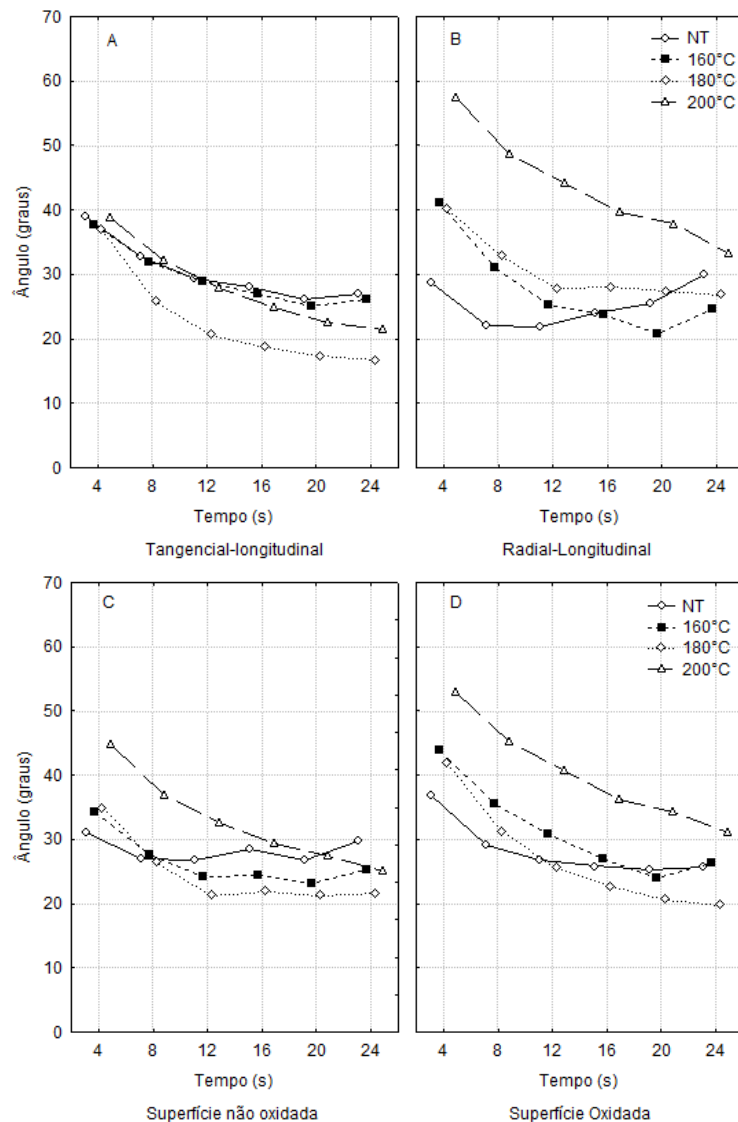


Figura 9: Comportamento do ângulo de contato médio da espécie *Pinus caribaea* ao longo do tempo para diferentes temperaturas de modificação térmica em função do tipo de plano da oxidação da superfície.

Na Figura 9, comparando-a com as demais, observa-se os menores ângulos de contato encontrados oscilando aproximadamente entre 17 e 40 graus e entre 20 e 60 graus, nos planos tangencial e radial, respectivamente. Fica evidente que a gota deposita no plano tangencial (na direção dos raios) tem os menores ângulos de contato. No plano tangencial, as diferenças entre os ângulos para os diferentes tratamentos térmicos são menores com destaque para madeira modificada a 180°C que altera mais rapidamente o ângulo original, alcançando os menores valores. No plano radial as diferenças entre os ângulos dos diferentes tratamentos são destacáveis. Observa-se que o tratamento na temperatura de 200°C apresentou ao longo tempo, sempre os maiores resultados de ângulos. Ainda na Figura 8 (C e D) observa-se que a oxidação da superfície resulta em maiores ângulos de contato especialmente quando a madeira é modificada a 200°C.

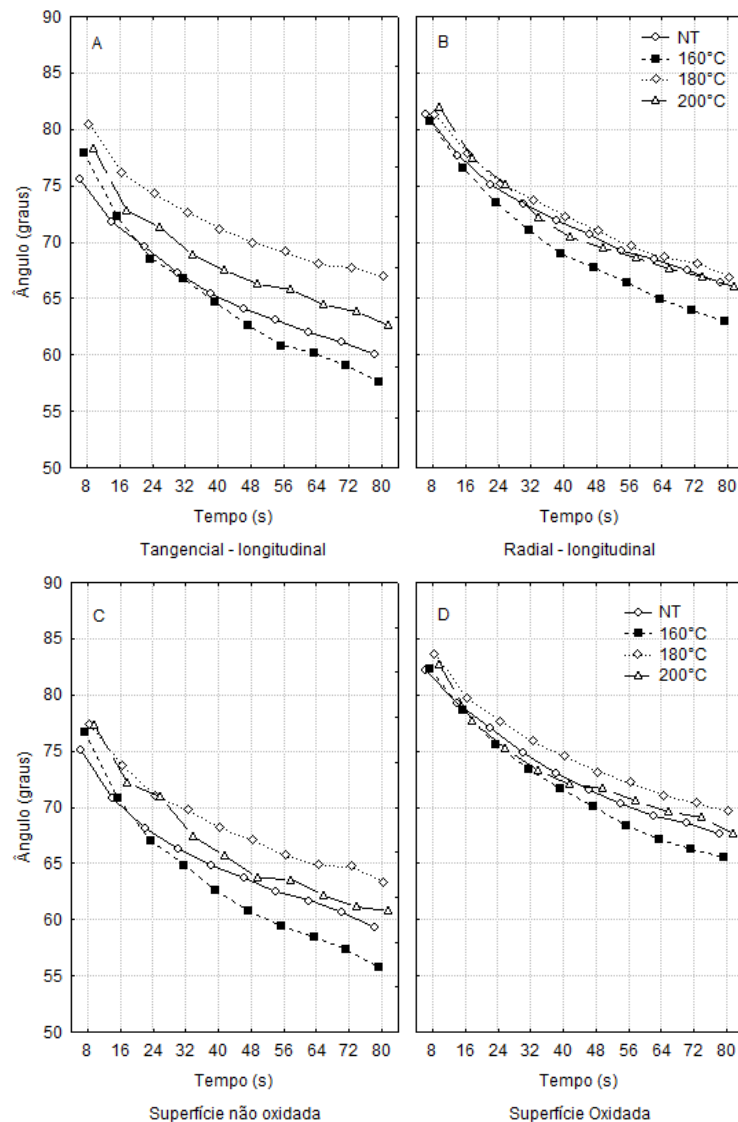


Figura 10: Comportamento do ângulo de contato médio da espécie *K. ivorensis* ao longo do tempo para diferentes temperaturas de modificação térmica em função do tipo de superfície e da ação da oxidação.

Na Figura 10 observa-se ângulos de contato encontrados oscilando aproximadamente entre 57 e 80 graus e entre 63 e 82 graus, nos planos tangencial e radial, respectivamente. Fica evidente que, o distanciamento entre as curvas dos diferentes tratamentos térmicos aplicados é maior, e que o comportamento da curva da madeira natural e modificada a 160°C são muito similares, apresentando este último, os menores valores de ângulo com o tempo. Na superfície radial, os ângulos são ligeiramente superiores e se destaca a madeira modificada a 160°C, apresentando sempre os menores ângulos. O efeito das diferentes temperaturas do tratamento térmico, foi menos expressivo no plano radial, quanto ao ângulo da gota sésil.

Ainda na Figura 10 (C e D) observa-se que a oxidação da superfície resulta em maiores ângulos de contato especialmente quando a madeira é modificada a 180°C e os menores ângulos foram obtidos na madeira modificada na temperatura de 160°C.

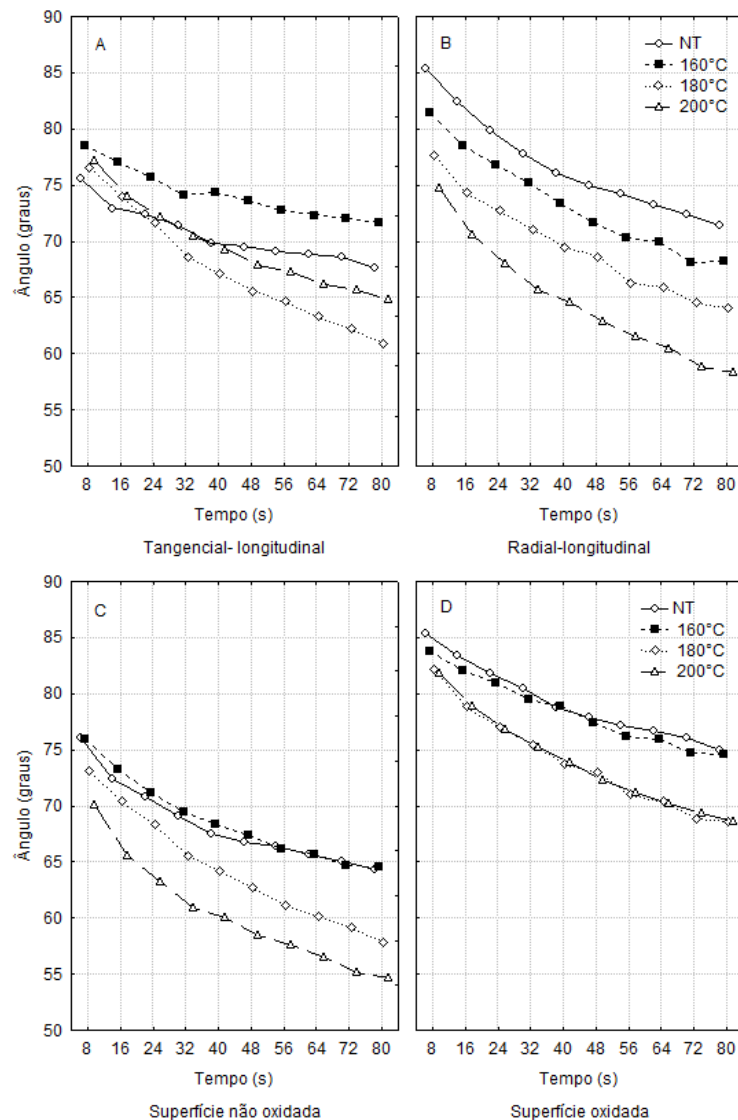


Figura 11: Comportamento do ângulo de contato médio da espécie *C. citriodora* ao longo do tempo para diferentes temperaturas de modificação térmica em função do tipo de superfície analisada e da ação da oxidação.

Na Figura 11 observa-se ângulos de contato encontrados oscilando aproximadamente entre 61 e 78 graus e entre 58 e 86 graus, nos planos tangencial e radial, respectivamente, com maior amplitude no plano radial.

Na madeira de *C. citriodora* e plano tangencial, os maiores ângulos de contato foram obtidos na madeira modificada a 160°C e os menores a 180°C. ângulos da madeira modificada a 160°C oscilaram pouco com o passar do tempo, e o inverso ocorreu na madeira modificada a 180°C. No plano radial observa-se que os tratamentos térmicos apresentam curvas mais distanciadas entre si e que à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico há uma redução substancial do ângulo de contato. Supõe-se que o aumento da temperatura de tratamento reduz a tensão superficial da madeira, gerando menores ângulos de contato e melhor espalhamento da gota. O comportamento do ângulo da gota séssil é distinto nos diferentes planos de corte e é afetada de forma distinta para as diferentes temperaturas de tratamentos.

Ainda na Figura 11 (C e D) observa-se que a oxidação da superfície resulta em maiores ângulos de contato. Madeiras modificada a 180° e 200°C apresentaram sempre os menores ângulos de contato em ambas as superfícies. Na superfície não oxidada as curvas não são

sobrepostas apresentando a madeira modificada a 200°C os menores valores de ângulo. Sobreposição das curvas ocorre na superfície oxidada.

Na tabela 9 tem-se os coeficientes de correlações entre o ângulo de contato e o diâmetro da gota nas superfícies das madeiras, em função do tipo de plano de corte, da oxidação da superfície e das temperaturas de tratamento.

Tabela 9: Coeficientes de correlação de Pearson entre as médias dos ângulos da gota e seus diâmetros, em função do tipo de madeira, dos tratamentos térmicos, dos planos de deposição da gota e dos tipos de superfícies

Tratamentos	Madeira de <i>Pinus caribaea</i>				
	Plano		Superfície		
	tangencial	radial	não oxidada	oxidada	Todas
NT	-0,32	- 0,62	-0,56	-0,44	-0,51
160°	-0,53	- 0,46	-0,49	-0,46	-0,48
180°	-0,47	- 0,24	-0,30	-0,49	-0,41
200°	-0,28	- 0,28	-0,54	-0,42	-0,49
Todas	-0,49	- 0,46	-0,49	-0,46	-0,48
Tratamentos	Madeira de <i>K. ivorensis</i>				
	Plano		Superfície		
	tangencial	radial	não oxidada	oxidada	Todas
NT	-0,92	-0,87	-0,89	-0,90	-0,90
160°	-0,86	-0,89	-0,85	-0,89	-0,88
180°	-0,81	-0,92	-0,84	-0,94	-0,88
200°	-0,85	-0,84	-0,78	-0,87	-0,84
Todas	-0,86	-0,89	-0,84	-0,91	-0,88
Tratamentos	Madeira de <i>C. citriodora</i>				
	Plano		Superfície		
	tangencial	radial	não oxidada	oxidada	Todas
NT	- 0,81	-0,89	-0,83	-0,86	-0,85
160°	- 0,85	-0,90	-0,86	-0,88	-0,88
180°	- 0,87	-0,76	-0,79	-0,85	-0,81
200°	- 0,79	-0,90	-0,89	-0,67	-0,82
Todas	- 0,82	-0,87	-0,85	-0,81	-0,84

Nível de significância de 5%.

O diâmetro da gota dá a noção do espalhamento da mesma sobre a superfície. Percebe-se uma correlação sempre negativa entre o ângulo e o diâmetro, ângulos menores implicam num melhor espalhamento da gota. A madeira de *Pinus caribaea* apresentou os menores coeficientes de correlação entre as madeiras estudadas, mas todos foram significativos, na média geral abaixo de $r = -0,50$. As madeiras de folhosas apresentaram coeficiente de correlação geral próximos e acima $r = -0,80$. O que pode explicar o baixo coeficiente de correlação entre o diâmetro da gota e o volume para madeira de pinus, é o que foi observado ao manusear o goniômetro, pois as gotas aplicadas sobre a superfície apresentavam um formato mais elíptico do que circular, tendendo a se espalhar mais na direção longitudinal do que na transversal, fato este que não foi observado para as madeiras de folhosas.

4.5. Teor de Extrativos

Na tabela 10 tem-se os valores dos teores de extrativos obtidos para as madeiras estudadas, modificadas e não modificada termicamente. O resultado do teor de extrativos da

madeira modificada é a média das madeiras modificadas nas temperaturas de 160°C 180°C e 200°C.

Tabela 10: Teor de extrativos da madeira modificada e natural termicamente para espécies *Pinus caribaea* var. *caribaea*, *Khaya ivorensis* e *Corymbia citriodora*

Espécie	Teor de extrativos (%)							
	Madeira não modificada				Madeira modificada			
	CH	AE	ME	Total	CH	AE	ME	Total
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>caribaea</i>	0,75	0,40	<u>1,50</u>	2,65	<u>1,77</u>	0,50	0,85	3,12
<i>Khaya ivorensis</i>	1,13	0,65	<u>1,24</u>	3,01	0,25	0,52	<u>2,66</u>	3,44
<i>Corymbia citriodora</i>	1,35	0,46	<u>1,97</u>	3,78	1,34	0,54	<u>3,87</u>	5,76

Em que: As siglas representam os extratores utilizados; Ciclo Hexano (CH); Acetato de Etila (AE); Metanol (ME).

Observa-se que o teor de extrativos foi maior em todas as madeiras modificadas, quando comparadas a madeira natural, tendo a madeira de *C. citriodora* o maior teor de extrativos, seguido pela madeira *K. ivorensis* e depois por *Pinus caribaea*.

O metanol foi o solvente que mais retirou extrativos na madeira natural e também nas madeiras modificadas, com exceção da madeira de pinus, onde o ciclo hexano teve maior capacidade de extração. Nas madeiras de folhosas, observa-se também que houve praticamente uma duplicação dos valores dos teores de extrativos obtidos da condição da madeira natural para condição modificada.

Nota-se que para todas as espécies o teor de extrativos foi superior para a madeira modificada termicamente. Esteves, Graça e Pereira (2008), ao avaliarem a madeira de *Eucalyptus globulus* encontraram o mesmo comportamento e disseram que o mesmo ocorre em decorrência do surgimento de novos compostos advindos da degradação térmica da hemicelulose e da lignina. Silva *et al.* (2015), encontraram que a madeira sem tratamento de *C. citriodora* apresentou maior valor de teor de extrativos, quando comparada as madeiras modificadas e com *Pinus taeda* foi observado que as madeiras modificadas apresentaram maior teor de extrativos do que a testemunha.

4.6. Cristalinidade da Celulose

Observa-se nas amostras de *Corymbia citriodora* retiradas nos planos tangenciais e radiais (Figura 12), que o tratamento térmico permite aumento do pico principal dessas amostras, indicando provável aumento do grau de cristalinidade da madeira.

Maior pico foi para a linha verde (200°C), tanto para as amostras retirada no plano radial-longitudinal e tangencial-longitudinal, havendo diferenças entre a madeira natural e a modificada a 200 °C com maior intensidade nas amostras retiradas no plano tangencial-longitudinal.

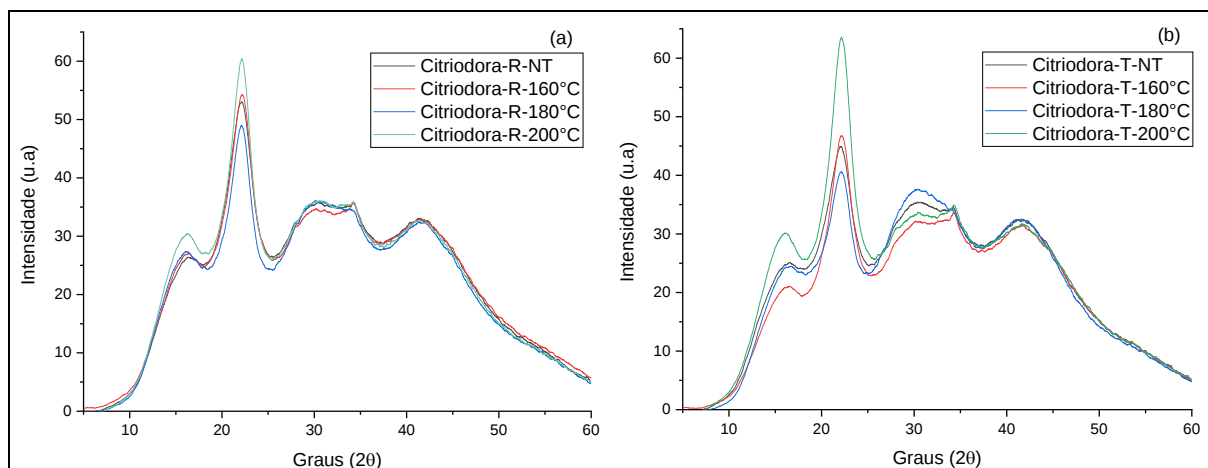


Figura 12: Difrátograma das amostras da madeira de *C. citriodora*, dos planos radial-longitudinal(a) e tangencial-longitudinal(b) em função dos diferentes tratamentos térmicos onde NT é madeira natural.

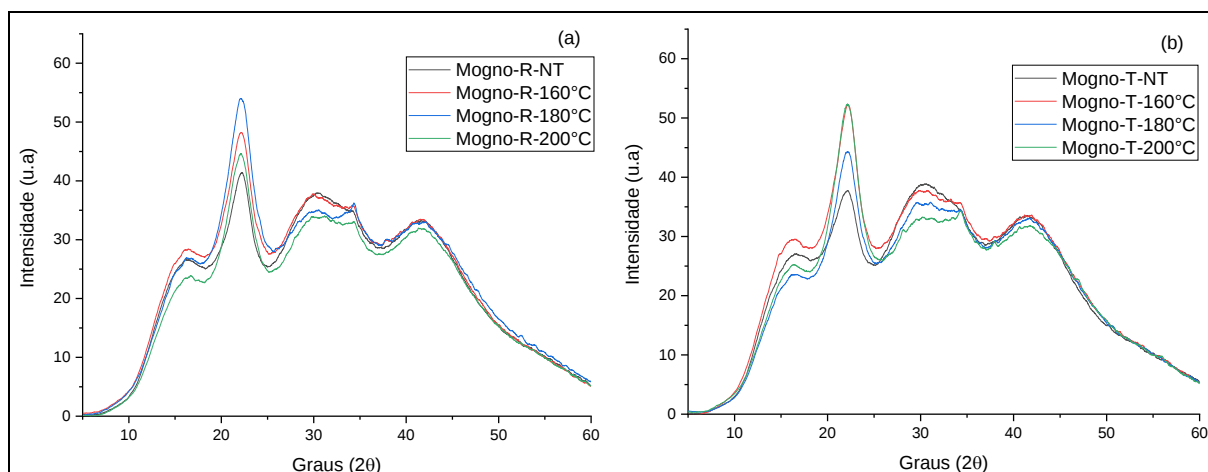


Figura 13: Difrátograma das amostras da madeira de *K. ivorensis*, dos planos radial-longitudinal (a) e tangencial-longitudinal (b) em função dos diferentes tratamentos térmicos onde NT é madeira natural.

Na Figura 13 observa-se que o maior pico foi para a linha azul (180 ° C) nas amostras radiais. Nas amostras tangenciais o maior pico ocorreu para as madeiras modificadas a 160°C e 200°C. Para *Khaya ivorensis*, ocorre um perfil similar aquele das amostras *Corymbia citriodora*.

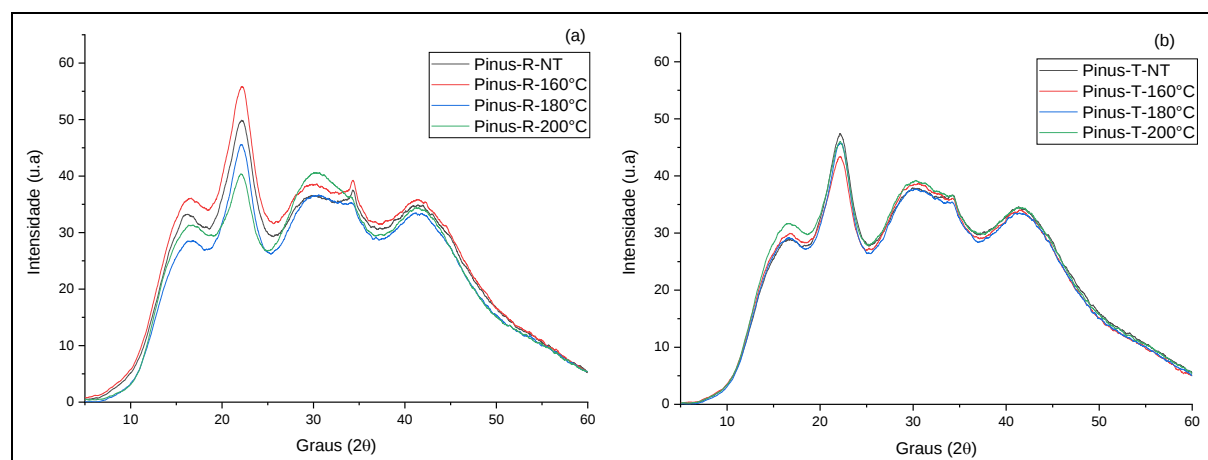


Figura 14: Difrátograma das amostras da madeira de *P. caribaea* var. *caribaea*, dos planos radial-longitudinal (a) e tangencial-longitudinal (b) em função dos diferentes tratamentos térmicos onde NT é madeira natural.

Diferentemente dos comportamentos anteriores, a espécie *Pinus caribaea* (Figura 14), quando amostras são provenientes dos planos radial-longitudinal (a) mostra aumento de cristalinidade a 160°C, seguido de degradação em maiores temperaturas. No plano tangencial-longitudinal (b), há pequena mudança, mas indicativo da degradação térmica no polímero.

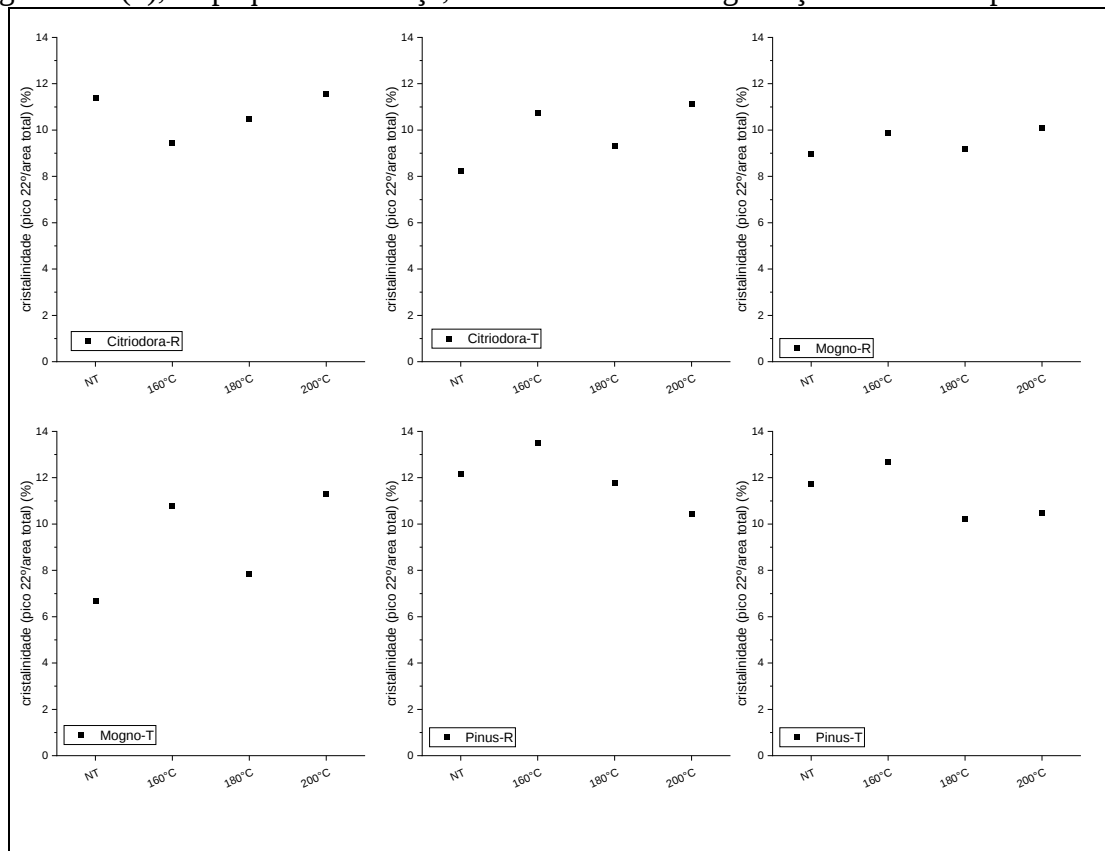


Figura 15: Cristalinidade das três madeiras estudadas de amostras provenientes dos planos radial-longitudinal e tangencial-longitudinal em função dos diferentes tratamentos térmicos.

Todas as amostras apresentaram pico em $20\sim 22^\circ$, indicativo da presença de anéis glicosídicos da celulose I (plano cristalográfico (002), bem como os picos em $20\sim 16^\circ$ e 34° , relativos as difrações dos planos cristalográficos (110) e (101) da celulose I). A parte amorfa dos gráficos de madeiras seriam relativas ao teor de hemiceluloses e ligninas (GONULTAS *et al.* 2018). Em adição, algumas amostras apresentaram degradação e consequente redução da cristalinidade, Figura 15.

Tal resultado poderia ser consequência da degradação de extrativos (NAUMANN *et al.* 2007), ou de cadeias hemicelulósicas e celulósicas pequenas e amorfas (PASTORE *et al.* 2008). A comparação dos difratogramas indica que a espécie *Corymbia citriodora* é a mais afetada pela temperatura de tratamento térmico em ambas as direções, radial e tangencial (AMPARADO, 2006). O aumento de cristalinidade pode ser justificado pela degradação da celulose amorfa, que diminui a acessibilidade da água aos grupos hidroxila da espécie, que resulta em diminuição do teor de umidade (ESTEVES *et al.* 2013).

4.7. Análise por FTIR

As amostras naturais e avaliadas apresentaram as bandas de FTIR apresentadas na Tabela 11. A amostra *Corymbia citriodora* (Figura 16 a e b) apresentou redução da intensidade das bandas de FTIR pós remoção de extrativos, enquanto as amostras *Pinus caribaea* e *K. ivorensis*, apresentaram comportamento oposto, nos planos radial-longitudinal como no plano tangencial-longitudinal, respectivamente nas Figuras 17 c e d e Figura 18 e f.

Com a remoção de extrativos, é esperado quase nenhuma mudança na posição de bandas, por exemplo, no estudo de espécies *Eucalyptus pellita* e *Pinus taeda*, com a remoção de

extrativos há pequenos deslocamentos nas bandas em 1730-1740 cm^{-1} , como também observado no presente trabalho no zoom da imagem Figura 16 e 18 (a, b, e, f), relativa ao estiramento de C=O em cetonas não conjugadas e grupo éster de carboidratos e de ácidos carboxílicos; 1315-1330 cm^{-1} , devido ao anel siringílico (estiramento C=O) e de estruturas condensadas; e 1240-1265 cm^{-1} , referente ao anel guaicílico com contribuição do estiramento de C=O (AMPARADO, 2006).

Sivonen *et al.* (2002) estudando a estrutura química de *Pinus sylvestris* sob efeito de tratamento térmico, pela técnica do espectroscópica de RMN, que as mudanças mais notáveis foram o aumento da cristalinidade relativa da celulose e a destruição e desacetilação das hemiceluloses. As mudanças na lignina foram a redução do teor de metoxila, com aumento da intensidade na região aromática. Estas alterações foram mais marcantes para tratamentos acima de 200°C.

Tabela 11: Bandas de FTIR encontradas e seus modos de vibração

<i>C. citriodora</i> (cm^{-1})		<i>K. ivorensis</i> (cm^{-1})		<i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i> (cm^{-1})		Modo de vibração – Gonultas <i>et al.</i> (2018), Naumann <i>et al.</i> (2007), Pastore <i>et al.</i> (2008)
Radial	Tangencial	Radial	Tangencial	Radial	Tangencial	
3343	3346	3337	3342	3342	3340	$\nu(\text{O-H})$ de água, álcoois, fenóis.
	2894	2898		2893	2899	$\nu(\text{CH}_2)$
2904			2905			
1730	1723	1735	1733	1723	1727	$\nu(\text{C=O})$ de xilanas - hemicelulose
1593	1597	1603	1598	1598	1598	Vibração aromática do esqueleto da lignina
1459	1504	1504	1506	1505	1507	$\nu(\text{C=C})$ de anel aromático da lignina
	1457	1455	1457			$\delta(\text{CH})$ de lignina, carboidratos
1424	1422	1422	1425	1418	1421	
1368	1366	1367	1365	1367	1367	Flexão CH_2 em celulose e hemicelulose
1322	1323	1317	1322	1319	1319	Vibração C-H em celulose e vibração C-O em derivados de siringila
1235	1232	1236	1236	1263	1260	Anel de siringil e $\nu(\text{C-O})$ em lignina e xilano
1157	1154			1149	1152	Vibração C-O-C em celulose e hemicelulose
1029	1033	1032	1031	1024	1029	Vibração C-O em celulose e hemicelulose
896	897	895	895	890	889	$\delta(\text{CH})$ na celulose

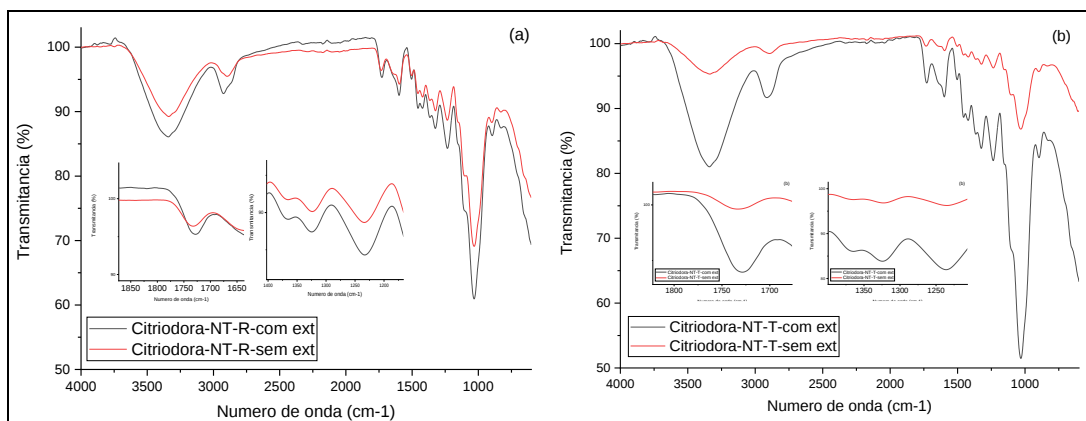


Figura 16: Espectros da madeira natural de *C. citriodora*, das amostras com e sem extrativos, retiradas dos planos radial-longitudinal (a) e tangencial- longitudinal (b).

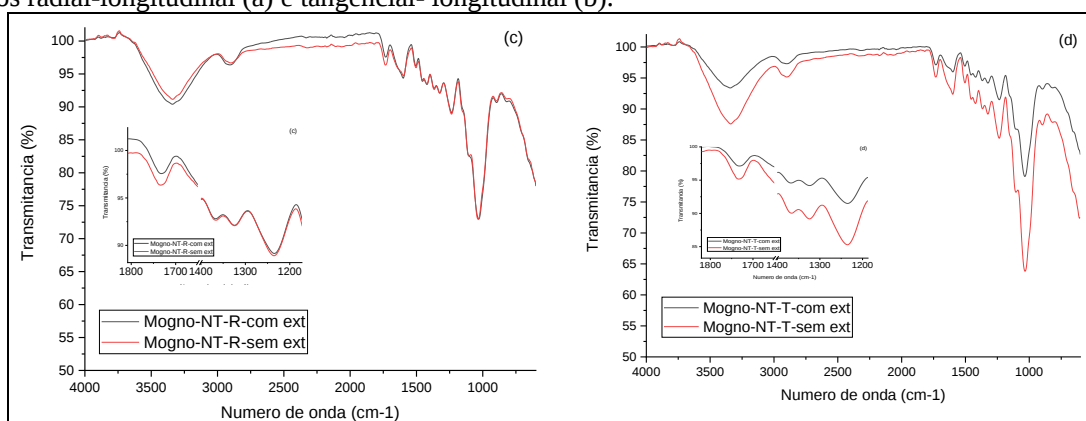


Figura 17: Espectros da madeira natural de *K. ivorensis*, das amostras com e sem extrativos, retiradas dos planos radial-longitudinal (c) e tangencial- longitudinal (d).

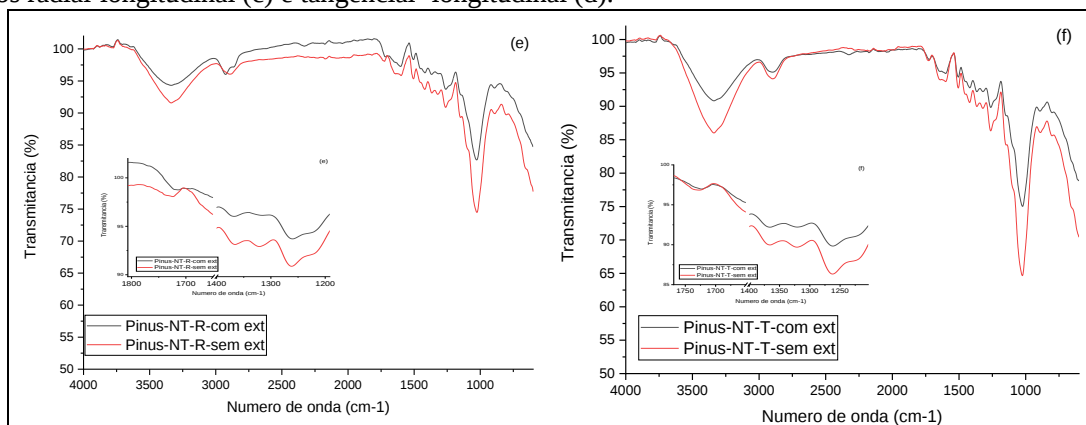


Figura 18: Espectros da madeira natural de *P. caribaea* var. *caribaea*, das amostras com e sem extrativos, retiradas dos planos radial-longitudinal (e) e tangencial- longitudinal (f).

As amostras modificadas termicamente apresentaram bandas em posições similares as amostras naturais, Tabela 11, embora a intensidade das bandas tenha variado consideravelmente. A amostra radial de *C. citriodora*, Figura 19 a, apresentou bandas menos intensas nas amostras modificadas termicamente, provavelmente devido à desidratação, modificação da cristalinidade da celulose e degradação, que ocorre em diversas etapas (ESTEVES *et al.* 2013).

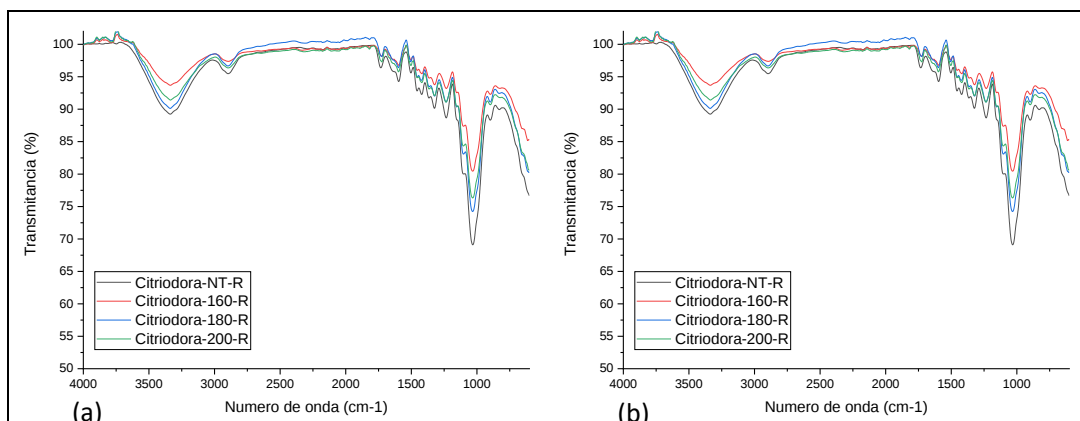


Figura 19: Espectros da madeira modificada de *C. citriodora*, retiradas dos planos radial-longitudinal (a) e tangencial- longitudinal (b).

Amostras tangenciais de *C. citriodora* e *K. ivorensis*, Figuras 19 e 20b, apresentaram diminuição de bandas nas amostras modificadas à 160°C, enquanto as amostras modificadas em maiores temperaturas apresentaram bandas mais intensas. Ao estudar Eucalipto tratado termicamente, com perfil indiretamente similar, a diminuição da banda em 1730 cm⁻¹ no início do aquecimento é devido à quebra de grupos acetil ou acetoxi em xilano, enquanto o aumento de intensidade em tratamentos mais severos seria relativo ao aumento de grupos carbonila ou carboxila na lignina ou em carboidratos por oxidação (ESTEVES *et al.* 2013).

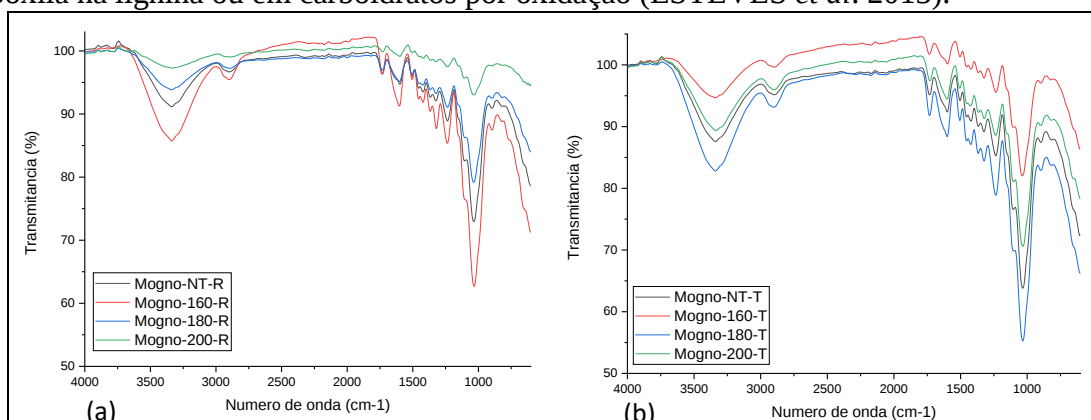


Figura 20: Espectros da madeira modificada de *K. ivorensis*, retiradas dos planos radial-longitudinal (a) e tangencial- longitudinal (b).

Amostras tangenciais de *P. caribaea* var. *caribaea* e *K. ivorensis*, Figuras 20 e 21 b, apresentaram bandas intensas para as amostras modificadas a 180°C e menos intensas nas modificadas a 160°C e/ou 200°C. Ao tratar eucalipto em temperaturas entre 140°C e 260°C, foram observadas diminuição de intensidade de bandas devido à degradação de hemiceluloses, de extrativos e lignina, bem como eliminação de açúcares. Em contrapartida, a intensidade de bandas poderia aumentar devido a contribuição de grupos fenólicos, de estruturas aromáticas da lignina siringílica (FRANÇA, 2019)

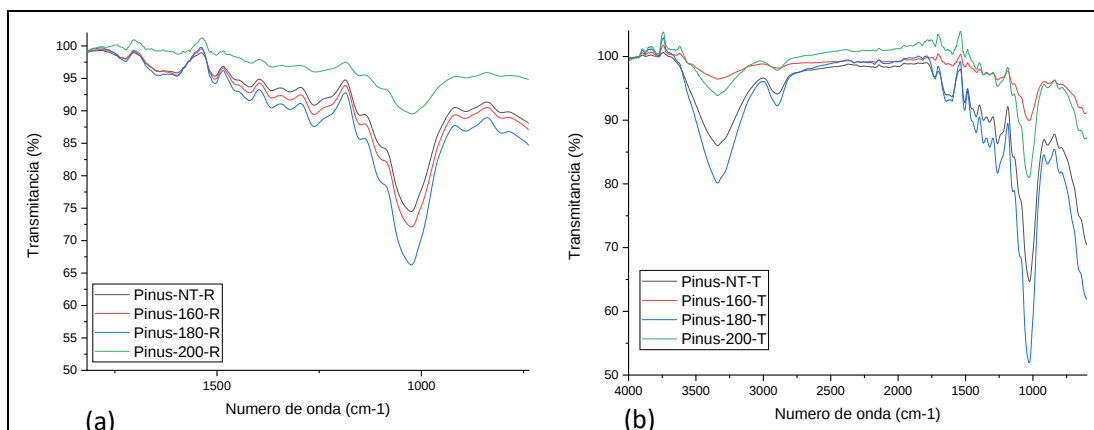


Figura 21: Espectros da madeira modificada de *P. caribaea* var. *caribaea*, retiradas dos planos radial-longitudinal (a) e tangencial- longitudinal (b).

Kubovský *et al.* (2020) ao estudarem madeira de carvalho modificada termicamente, pag. 9, observaram o seguinte:

A predominância da degradação da lignina é evidente em temperaturas mais baixas, temperaturas mais altas causam principalmente reações de condensação e aumentos de peso molecular. A degradação das hemiceluloses resultou na desacetilação e o ácido acético liberado catalisa a hidrólise das cadeias de polissacarídeos. Este processo é mais evidente na temperatura de 180 °C levando a uma diminuição do peso molecular e aumento da polidispersividade.

5. CONCLUSÕES

A modificação térmica reduziu a densidade aparente da madeira de todas as espécies a partir de 180 °C assim como a higroscopicidade da madeira modificada termicamente, mesmo na menor temperatura testada (160 °C)

Por outro lado, o efeito da absorção de água foi dependente da espécie, em que não houve efeito do processo para o pinus e houve efeito para as folhosas a partir de 180 °C.

As rachaduras de topo decorrentes da modificação térmica foram verificadas apenas no eucalipto-citriodora e sua frequência e intensidade aumentaram com a temperatura, e, foram mais intensas nas peças denominadas tangenciais do que nas radiais.

A dureza Janka aumentou a 160 °C em relação ao controle, decrescendo em seguida com o efeito do aumento da temperatura que não foi notado na madeira de *C. citriodora*, devido ao efeito das rachaduras nos corpos de prova. Dessa forma, os resultados dessa espécie são inconclusivos.

Menor ângulo de contato e maior espalhamento da gota séssil se deu na madeira de pinus, com maiores ângulos nas superfícies oxidadas e com efeito positivo e direto entre o ângulo médio a as temperaturas de tratamento, quando gotejado da direção tangencial (plano radial), e inverso ocorrendo quando gotejado na direção radial (plano tangencial).

Quanto à cristalinidade da celulose, maiores valores percentuais foram obtidos nas folhosas na temperatura de 200 °C e na conífera a 160°C.

Algumas amostras apresentaram degradação e consequente redução da cristalinidade, consequência da degradação de extrativos ou de cadeias hemicelulósicas e celulósicas pequenas. A espécie *Corymbia citriodora* foi a mais afetada pela temperatura em ambas as direções, radial e tangencial.

6. BIBLIOGRAFIA

ABREU, H. S. *et al.* **Métodos de análise em química da madeira**: Métodos de análise química utilizados no Laboratório de Química da Madeira do Departamento de Produtos Florestais do Instituto de Florestas da UFRRJ. Série Técnica Floresta e Ambiente, Seropédica, v. 1, n. 1, p.1-20, jan. 2006. Semestral. Disponível em: <<http://www.if.ufrrj.br/st/ano2006.html>>. Acesso em: 21 jul. 2018.

AMPARADO K. F; **Caracterização química da madeira de Eucalyptus pellita e Pinus taeda com extratos e sem extratos por infravermelho**, Seropédica, RJ: UFRRJ, 2006, pp. 1-32.

ANJOS, F. P. **Efeitos da termorretificação nas propriedades físicas de três espécies madeireiras da Amazônia**. Belém, 2014. 66 p.; il. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal Rural da Amazônia, 2014.

ARNOLD, R. **Khaya senegalensis - current use from its natural range and its potential in Sri Lanka and elsewhere in Asia**. In: Prospects for high-value hardwood timber plantations in the 'dry' tropics of Northern Australia. Proceedings of a Workshop held in Mareeba., Mareeba: Department of Primary Industries and Fisheries 2004, p. 1-8.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 14806**: Madeira serrada de eucalipto. Rio de Janeiro, 2002.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS NBR 7190**: Projeto de estruturas de madeira. Rio de Janeiro, 1997.

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.

BACK, E. L.; SALMÉN, N. L. Glass Transition of Wood Components Hold Implications for Molding and Pulping Processes. **Tappi Journal**, Norgross, EUA, v. 65, n. 7, p. 107-110, 1982

BATISTA, D. C. **Retificação térmica, termorretificação, tratamento térmico, tratamento com calor ou modificação térmica?** Ciência Florestal, Santa Maria, v. 29, n. 1, p.463-480, 4 abr. 2019. Universidade Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/1980509822577>.

BATISTA, D. C.; TOMASELLI, I.; KLITZKE, R. J. EFEITO DO TEMPO E DA TEMPERATURA DE MODIFICAÇÃO TÉRMICA NA REDUÇÃO DO INCHAMENTO MÁXIMO DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 533-540, jul./set. 2011.

BRISOLARI A. **Estudo da molhabilidade em madeiras tropicais ou de reflorestamento por medidas de ângulo de contato e de permeabilidade** [dissertação]. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, Universidade de São Paulo; 2008. 98 p.

BRITO, J. O. et al. **Densidade básica e retratibilidade da madeira de Eucalyptus grandis submetida a diferentes temperaturas de termorretificação.** Cerne, Lavras, v.12, n.2, p.181-188, 2006.

CABI [Forest Compendium] *Corymbia citriodora* (lemon-scented gum), 2014. Acesso em: 15/12/2020. Disponível em: <<https://www.cabi.org/isc/datasheet/22602>>

CALONEGO, F. W. **Caracterização tecnológica da madeira de Schizolobium parahyba (Vell.) Blake modificada termicamente.** 2017. 161 p. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2017.

CARRASCO, E. V. M. et al. **Influência da temperatura na resistência e no módulo de elasticidade em madeira de híbridos de Eucaliptos.** Ciência Florestal, Santa Maria, v. 26, n. 2, p. 389-400, 20 abr./jun. 2016. Universidade Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/1980509822740>.

CARVALHO, A. G. et al. **Método de ressonância para predição das propriedades mecânicas das madeiras de Eucalyptus urophylla e Pinus oocarpa termorretificadas.** Matéria (Rio de Janeiro), [S.L.], v. 22, n. 1, p. 1-8, abr. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170001.0104>.

CARVALHO, A.M., SILVA, B.T.B., LATORRACA, J.V.F. Avaliação da usinagem e caracterização das propriedades físicas da madeira de mogno-africano (*Khaya ivorensis* A. Chev.). **Cerne** 2010; 16: 106-114

CHUDNOFF, M. Tropical timbers of the world. **Agriculture Handbook**, Washington: USDA. 1984. 466 p.

CRUZ, M. M. S. **Estudo da molhabilidade da madeira de pinho pela resina ureia-formaldeído.** 2006. 200 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2006.

ESTEVES, B.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H.. **Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood.** Holzforschung, [s.l.], v. 62, n. 3, p.344-351, 1 maio 2008. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/hf.2008.057>.

ESTEVES, B., VELEZ MARQUES, A., DOMINGOS I., PEREIRA, E. H., **Chemical changes of heat treated Pine and Eucalypt wood monitored by FTIR**, Maderas. Ciencia y tecnología, vol. 15, pp. 245-258, 2013.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultra Structure, Reactions.** Berlim, Walter de Gruyter Publisher, 1984.

FERREIRA, M. D. et al. **Propriedades físicas e mecânicas da madeira de Angelim-pedra submetida a tratamento térmico.** Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração, São Paulo, v. 16, n. 1, p. 3-7, jan./mar. 2019. Editora Cubo. <http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.20191297>.

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

FRANÇA R. F., **Correlação estrutura/propriedades das madeiras termomodificadas de Pinus sp. e Eucalyptus spp**, Curitiba: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2019, pp. 1-89.

GONULTAS, O; CANDAN. Z., **Chemical characterization and ftir spectroscopy of thermally compressed eucalyptus wood panels**. Maderas. Ciencia y tecnología, vol. 20, pp. 431-442, 2018.

HILL, C. **Wood modification: chemical, thermal and other processes**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006. 233p.

HILL, C.; ALTGEN, M.; RAUTKARI, L. Thermal modification of wood—a review: chemical changes and hygroscopicity. **Journal Of Materials Science**, [S.L.], v. 56, n. 11, p. 6581-6614, 7 jan. 2021. Springer Science and Business Media LLC.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-020-05722-z>.

HUANG, X. *et al.* Changes in wettability of heat-treated wood due to artificial weathering. **Wood Science And Technology**, [S.L.], v. 46, n. 6, p. 1215-1237, 31 mar. 2012. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-012-0479-6>.

HULLER, L. A. S. *et al.* **Modificação térmica e propriedades tecnológicas da madeira de Eucalyptus cloeziana**. Pesquisa Florestal Brasileira, Colombo, v. 37, n. 90, p. 183-188, abr./jun. 2017.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório Anual de 2020**. Brasília: Studio 113, 2020. 122 p. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-iba-2020.pdf>>. Acesso em: 14 dez. 2020.

KALNINS, M. A.; KNAEBE, M. T. Wettability of weathered wood. **J. Adhesion Sci. Technol**, Madison, v. 6, n. 12, p. 1325-1330, dez. 1992.

KUBOVSKÝ, I., KACÍKOVÁ, D., KACÍK, F., Structural Changes of Oak Wood Main Components Caused by Thermal Modification, **Polymers**, vol. 12, pp. 1-12, 2020.

LIMA, Ana Carla Bezerra de. **EFEITO DA MODIFICAÇÃO TÉRMICA NAS PROPRIEDADES DA MADEIRA DE MOGNO AFRICANO (*Khaya ivorensis* A. Chev.)**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, ES. Orientador: D.Sc. Juarez Benigno Paes. Coorientador: D.Sc. Djeison Cesar Batista.

LOPES, J. O.; GARCIA, R. A.; NASCIMENTO, A. M. Wettability of the surface of heat-treated juvenile teak wood assessed by drop shape analyzer. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 20, n. 2, p. 249–256, 2018. Disponível em: <http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-221X2018005002801&lng=en&nrm=iso&tlng=en>.

LOPES, J. O.; GARCIA, R. A.; NASCIMENTO, A. M ; LATORRACA, J. V. F. . **Uniformização da cor da madeira jovem de teca pela termorreificação**. Revista Árvore, v. 38, p. 561-568, 2014.

MENEZES, W. M. *et al.* **Modificação térmica nas propriedades físicas da madeira.** Ciência Rural, Santa Maria, v. 44, n. 6, p. 1019-1024, jun. 2014.

MODES, K. S. **Efeito da retificação térmica nas propriedades físico-mecânicas e biológica das madeiras de Pinus taeda e Eucalyptus grandis.** 2010. 99p. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, 2010.

MODES, K. S.; SANTINI, E. J.; VIVIAN, M. A.; HASELEIN, C. R. EFEITO DA TERMORRETIFICAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS MADEIRAS DE Pinus taeda E Eucalyptus grandis. **Ciência Florestal**, [S.L.], v. 27, n. 1, p. 291-302, 31 mar. 2017. Universidad Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/1980509826467>.

NAUMANN, A.; PEDDIREDDI, S; KÜES, U; POLLE, A; **Fourier Transform Infrared Microscopy in Wood**, em FTIR Microscopy, 2007, pp. 179-196.

OLIVEIRA, J. T. S.; TOMAZELLO FILHO, M.; FIEDLER, N. C. Avaliação da retratibilidade da madeira de sete espécies de Eucalyptus. **Revista Árvore**, [S.L.], v. 34, n. 5, p. 929-936, out. 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-67622010000500018>.

ÖZGENÇ, Özlem *et al.* Determination of chemical changes in heat-treated wood using ATR-FTIR and FT Raman spectrometry. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S.L.], v. 171, p. 395-400, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2016.08.026>.

PASTORE, T. C. M; OLIVEIRA, C. C. K; RUBIM; J. C; SANTOS, K. D. O; **Efeito do intemperismo artificial em quatro madeiras tropicais monitorado por espectroscopia de infravermelho (DRIFT)**, Quim. Nova, vol. 31, pp. 2071-2075, 2008.

PONCSÁK, S. *et al.* Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (Betula papyrifera). **Wood Science And Technology**, [S.L.], v. 40, n. 8, p. 647-663, 18 maio 2006. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-006-0082-9>.

SALMEN, L. **Temperature and Water Induced Softening Behaviour of Wood Fiber Based Material.** 1982. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Forest Products, Department Of Paper Technology, The Royal Institute Of Technology, Estocolmo, 1982.

SANTOS, V. B. dos; SILVA, G. C. Efeito da modificação térmica nas propriedades físicas da madeira de Pinus caribaea var. hondurensis Barrett & Golfari. **Caderno de Ciências Agrárias**, [S. l.], v. 13, p. 1–7, 2021. DOI: 10.35699/2447-6218.2021.26590.

SCHNIEWIND, A. P. **Concise Encyclopedia of Wood and Wood-Based Materials.** Nova York: Pergamon Press, 1985. p. 271-273.

SEGUNDINHO, P. G. de A. *et al.* Comparação entre propriedades físicas e mecânicas de madeiras e madeira laminada colada de Corymbia citriodora. **Scientia Forestalis**, [S.L.], v.

47, n. 123, p. 421-429, 30 set. 2019. Instituto de Pesquisa e Estudos Florestais (IPEF). <http://dx.doi.org/10.18671/scifor.v47n123.04>

SHI, J. L.; KOCAEFE, D.; ZHANG, J. Mechanical behaviour of Québec wood species heat-treated using ThermoWood process. **Holz Als Roh- Und Werkstoff**, [S.L.], v. 65, n. 4, p. 255-259, 10 mar. 2007. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00107-007-0173-9>.

SILVA, D. O.; BRIANI, R. V.; PAZZINATTO, M. F.; FERRARI, D.; ARAGÃO, F. A.; AZEVEDO, F. M. Reduced knee flexion is a possible cause of increased loading rates in individuals with patellofemoral pain. **Clinical Biomechanics**, [S.L.], v. 30, n. 9, p. 971-975, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clinbiomech.2015.06.021>.

SILVA, M. R. *et al.* Chemical and Mechanical Properties Changes in Corymbia Citriodora Wood Submitted to Heat Treatment. **International Journal Of Materials Engineering**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 98-104, 1 ago. 2015. Scientific and Academic Publishing. <http://dx.doi.org/10.5923/j.ijme.20150504.04>.

SIVONEN, H. *et al.* Magnetic Resonance Studies of Thermally Modified Wood. **Holzforschung**, [S.L.], v. 56, n. 6, p. 648-654, 5 nov. 2002. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1515/hf.2002.098>.

SOARES, Andrey Coatrini *et al.* Molhabilidade em amostras de Araucaria angustifolia e Pinus elliottii após tratamento térmico e envelhecimento. **Scientia Florestalis**, Piracicaba, v. 39, n. 92, p. 447-456, dez. 2011.

STAMM, M. **Polymer Surfaces and Surfaces**. 1ª ed, 339 p. Alemanha: Springer, 2008.

STANGERLIN, D. M.; COSTA, A. F.; GARLET, A.; PASTORE, T. C. M. Molhabilidade da madeira de três espécies amazônicas submetidas a ensaios de apodrecimento acelerado. **Revista Brasileira de Ciencias Agrárias**, v. 8, n. 2, p. 7, 2013.

TORRES, B. B. M. **Filmes finos do ácido poli 3-tiofeno acético**. 2011. 108f. Dissertação (Mestre em Ciencia e Engenharia de Materiais). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

WALINDER, M. **Wetting phenomena on wood factors influencing measurements of wood wettability**. 2000. 70f. Tese. Departamento de Sistemas de Produção e Tecnologia e Processamento de Madeira, KTH – Instituto Royal de Tecnologia, Estocolmo, Suécia.

ANEXOS

PARTE 1

Densidades aparente, básica e anidra

Tabela 1. Resultados dos testes de distribuição de normalidade para as madeiras de madeira de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis*, *C. citriodora*, nas variáveis densidade aparente no teor de umidade de equilíbrio, densidade básica e a densidade da condição anidra.

Teste normalidade de Kolmogorov-Smirnov					
Espécies	Variável	Casos	D _c	D _{t0,05}	Distribuição
<i>Pinus caribaea</i>	D _a	24	0,1139	0,2756	normal
	D _b	24	0,1074	0,2756	normal
	D ₀	24	0,1099	0,2756	normal
<i>Khaya ivorensis</i>	D _a	22	0,1338	0,2878	normal
	D _b	22	0,1502	0,2878	normal
	D ₀	22	0,1388	0,2878	normal
<i>C. citriodora</i>	D _a	22	0,1244	0,2878	normal
	D ^b	22	0,1096	0,2878	normal
	D ₀	22	0,1148	0,2878	normal

Em que: D_a é a densidade aparente da madeira no teor de umidade de equilíbrio, D_b é a densidade básica da madeira e D₀ é a densidade da madeira na condição anidra, em g.cm⁻³. Hipótese de nulidade (H₀): distribuição observada equivale a distribuição esperada (normal). Hipótese alternativa (H_a): distribuição observada não equivale a distribuição esperada (normal). D_c valor calculado e D_t valor tabelado. Quando D_c<D_t, aceita-se a hipótese de nulidade.

Tabela 2. Resultados do teste de heterocedasticidade para as madeiras de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis*, *C. citriodora*, nas variáveis densidade aparente no teor de umidade de equilíbrio, densidade básica e a densidade da condição anidra.

Teste de heterocedasticidade de Brown-Forsythe			
Espécies	Variável	F	P
<i>Pinus caribaea</i>	D _a	3,62	0,017
	D _b	3,77	0,014
	D ₀	2,90	0,041
<i>Khaya ivorensis</i>	D _a	4,22	0,010
	D _b	5,46	0,003
	D ₀	4,48	0,008
<i>C. citriodora</i>	D _a	3,49	0,023
	D _b	3,86	0,016
	D ₀	2,85	0,050

Em que: D_a é a densidade aparente da madeira no teor de umidade de equilíbrio da mesma, em g.cm⁻³; D_b é a densidade básica da madeira, em g.cm⁻³; D₀ é a densidade da madeira na condição anidra, em g.cm⁻³. Hipótese de nulidade (H₀): variâncias de cada tratamento são homogêneas. Hipótese alternativa (H_a): variâncias de cada tratamento não são homogêneas. P>0,05 aceita-se a hipótese de nulidade, logo variâncias são homogêneas.

Tabela 3. Resultados do teste de variância no campo não paramétrico, para as madeiras de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis*, *C. citriodora*, nas variáveis densidade aparente no teor de umidade de equilíbrio, densidade básica e a densidade da condição anidra.

Teste equivalente ao ANOVA - Kruskal Wallis				
Espécies	Variáveis	Condição	H	P
<i>Pinus caribaea</i>	D _a	H (3, N= 74)	14,10	0,003
	D _b	H (3, N= 74)	9,21	0,027
	D ₀	H (3, N= 74)	10,57	0,014
<i>Khaya ivorensis</i>	D _a	H (3, N= 48)	15,87	0,001
	D _b	H (3, N= 47)	13,89	0,003
	D ₀	H (3, N= 47)	15,94	0,001
<i>C. citriodora</i>	D _a	H (3, N= 48)	29,27	0,000
	D _b	H (3, N= 44)	7,589	0,055
	D ₀	H (3, N= 44)	22,41	0,000

Em que: D_a é a densidade aparente da madeira no teor de umidade de equilíbrio da mesma, em g.cm⁻³; D_b é a densidade básica da madeira, em g.cm⁻³; D₀ é a densidade da madeira na condição anidra, em g.cm⁻³. Probabilidades menor que 0,05 mostram diferenças significativas entre as médias dos postos, pelo teste de Dunn, ao nível de 5% de significância.

PARTE 2

Teor de umidade de equilíbrio (Tue) e taxa de absorção de água (Tab)

Tabela 4. Resultados dos testes de distribuição de normalidade para as madeiras de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis*, *C. citriodora*, nas variáveis teor de umidade de equilíbrio e taxa de absorção de água.

Teste normalidade de Kolmogorov-Smirnov					
Espécies	Variáveis	Casos	D _c	D _{t0,05}	Distribuição
<i>Pinus caribaea</i>	Tue	74	0,1382	0,1569	normal
	Tab	74	0,1748	0,1569	não normal
<i>Khaya ivorensis</i>	Tue	47	0,2769	0,1969	não normal
	Tab	47	0,2769	0,1969	não normal
<i>C. citriodora</i>	Tue	44	0,1383	0,2035	normal
	Tab	44	0,2216	0,2035	não normal

Em que: Teor de umidade de equilíbrio é Tue e taxa de absorção de água é Tab, valores percentuais. Hipótese de nulidade (H₀): distribuição observada equivale a distribuição esperada (normal). Hipótese alternativa (H_a): distribuição observada não equivale a distribuição esperada (normal). D_c valor calculado e D_t valor tabelado. Quando D_c<D_t, aceita-se a hipótese de nulidade. Variáveis com distribuição normal é aplicável ANOVA

Tabela 5. Resultados do teste de heterocedasticidade para as madeiras de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis*, *C. citriodora*, nas variáveis teor de umidade de equilíbrio e taxa de absorção de água.

Teste de heterocedasticidade de Brown-Forsythe			
Espécies	Variável	F	P
<i>Pinus caribaea</i>	Tue	10,29	0,000011
	Tab	0,372	0,773155*
<i>Khaya ivorensis</i>	Tue	5,73	0,002165
	Tab	0,151	0,927969*
<i>C. citriodora</i>	Tue	3,48	0,024539
	Tab	15,47	0,000001

Em que: Teor de umidade de equilíbrio é Tue e taxa de absorção de água é Tab, valores percentuais. Hipótese de nulidade (H₀): variâncias de cada tratamento são homogêneas. Hipótese alternativa (H_a): variâncias de cada tratamento não são homogêneas. P>0,05 aceita-se a hipótese de nulidade, logo variâncias são homogêneas. * aplicável ANOVA paramétrica.

Tabela 6. Verificação do atendimento dos pressupostos para atualização devida de análise de variância no campo paramétrico.

Aplicabilidade de ANOVA paramétrica				Atende aos dois Critérios?
Espécies	Variável	K-S	B-F	
<i>Pinus caribaea</i>	Tue	Sim	Não	Não
	Tab	Não	Sim	Não
<i>Khaya ivorensis</i>	Tue	Não	Não	Não
	Tab	Não	Sim	Não
<i>C. citriodora</i>	Tue	Sim	Não	Não
	Tab	Não	Não	Não

Em que: K-S Teste normalidade de Kolmogorov-Smirnov e B-F Teste de heterocedasticidade de Brown-Forsyth.

Tabela 7. Resultados dos testes de Kruskal Wallis para as madeiras de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis*, *C. citriodora*, nas variáveis teor de umidade de equilíbrio e taxa de absorção de água.

Teste equivalente ao ANOVA - Kruskal Wallis				
Espécies	Variáveis	Condição	H	P
<i>Pinus caribaea</i>	Tue	H (3, N= 74)	14,10	0,003
	Tab	H (3, N= 74)	2,98	0,395
<i>Khaya ivorensis</i>	Tue	H (3, N= 47)	33,05	0,000
	Tab	H (3, N= 47)	10,83	0,013
<i>C. citriodora</i>	Tue	H (3, N= 44)	34,77	0,000
	Tab	H (3, N= 44)	12,60	0,056

Em que: Teor de umidade de equilíbrio é Tue e taxa de absorção de água é Tab, valores percentuais. Probabilidades menor que 0,05 mostram diferenças significativas entre as médias dos postos dos tratamentos, pelo teste de Dunn, ao nível de 5% de significância.

PARTE 3
Estabilidade Dimensional

Tabela 8. Resultados dos testes de distribuição de normalidade para as madeiras de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis*, *C. citriodora*, nas variáveis retração radial, retração tangencial, retração volumétrica, e coeficiente de anisotropia.

Teste normalidade de Kolmogorov-Smirnov					
Espécies	Variáveis	Casos	D _c	D _{t0,05}	Distribuição
<i>Pinus caribaea</i>	β_r	24	0,1344	0,2756	normal
	β_t	24	0,1161	0,2756	normal
	β_v	24	0,1901	0,2756	normal
	Ca	24	0,2212	0,2756	normal
<i>Khaya ivorensis</i>	β_r	24	0,1344	0,2756	normal
	β_t	24	0,1161	0,2756	normal
	β_v	24	0,9460	0,2756	normal
	Ca	24	0,1321	0,2756	normal
<i>C. citriodora</i>	β_r	22	0,1344	0,2878	normal
	β_t	22	0,1161	0,2878	normal
	β_v	22	0,1542	0,2878	normal
	Ca	22	0,1962	0,2878	normal

Em que: β_R é a retração radial, β_T é a retração tangencial, β_V é a retração volumétrica, todos os valores em porcentagem; Ca é o coeficiente de anisotropia. Hipótese de nulidade (H_0): distribuição observada equivale a distribuição esperada (normal). Hipótese alternativa (H_a): distribuição observada não equivale a distribuição esperada (normal). D_c valor calculado e D_t valor tabelado. Quando D_c<D_t, aceita-se a hipótese de nulidade (distribuição normal).

Tabela 9. Resultados do teste de heterocedasticidade para as madeiras de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis*, *C. citriodora*, nas variáveis retração radial, retração tangencial, retração volumétrica, e coeficiente de anisotropia.

Teste de heterocedasticidade de Brown-Forsythe			
Espécies	Variáveis	F	P
<i>Pinus caribaea</i>	β_r	0,84	0,490*
	β_t	1,41	0,269*
	β_v	1,55	0,232*
	Ca	1,15	0,353*
<i>Khaya ivorensis</i>	β_r	1,11	0,368*
	β_t	0,34	0,800*
	β_v	0,41	0,749*
	Ca	0,54	0,658*
<i>C. citriodora</i>	β_r	0,46	0,711*
	β_t	2,08	0,139*
	β_v	1,14	0,360*
	Ca	1,10	0,374*

Em que: β_R é a retração radial, β_T é a retração tangencial, β_V é a retração volumétrica, todos os valores em porcentagem; Ca é o coeficiente de anisotropia. Hipótese de nulidade (H_0): variâncias de cada tratamento são homogêneas. Hipótese alternativa (H_a): variâncias de cada tratamento não são homogêneas. P>0,05 aceita-se a hipótese de nulidade, logo variâncias são homogêneas. * aplicável ANOVA paramétrica.

Tabela 10. Quadro de análise de variância (one way ANOVA) para as variáveis de retrações lineares, volumétrica assim como o coeficiente de anisotropia, para as madeiras de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis*, *C. citriodora*, verificando o efeito dos tratamentos térmicos.

<i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i>				
FV	GL	QM	F	p
β_r	3	1,970448	3,82202	0,025826
Resíduo	20	0,515552		
β_t	3	1,542708	9,260613	0,000481
Resíduo	20	0,166588		
β_v	3	3,975579	4,830253	0,010923
Resíduo	20	0,823058		
Ca	3	0,20729	2,769243	0,010923
Resíduo	20	0,074854		
<i>K. ivorensis</i>				
FV	GL	QM	F	p
β_r	3	2,075434	11,09957	0,000166
Resíduo	20	0,186983		
β_t	3	1,11193	6,512826	0,00298
Resíduo	20	0,170729		
β_v	3	5,207928	15,21581	2,17E-05
Resíduo	20	0,342271		
Ca	3	0,166396	3,422221	0,037031
Resíduo	20	0,048622		
<i>C. citriodora</i>				
FV	GL	QM	F	p
β_r	3	1,807048	9,292318	0,000624
Resíduo	18	0,194467		
β_t	3	24,81043	44,29004	0,00000
Resíduo	18	0,560181		
β_v	3	32,46853	44,60502	0,00000
Resíduo	18	0,727912		
Ca	3	0,165936	17,50617	1,42E-05
Resíduo	18	0,009479		

Em que: FV é a fonte de variação, GL é grau de liberdade; QM é o quadrado médio. β_r é a retração radial, β_t é a retração tangencial, β_v é a retração volumétrica, todos os valores em porcentagem; Ca é o coeficiente de anisotropia. Probabilidades menores ou iguais a 0,05 revelam ao menos uma diferença estatística entre as médias dos tratamentos térmicos, para cada variável estudada.

PARTE 4

Dureza Janka

Tabela 11. Resultados dos testes de distribuição de normalidade para as madeiras de *P. caribaea* var. *caribaea*, *K. ivorensis*, *C. citriodora*, na variável dureza Janka.

Teste normalidade de Kolmogorov-Smirnov					
Variável	Espécies	Casos	D _c	D _{t0,05}	Distribuição
Dureza	<i>Pinus caribaea</i>	50	0,1172	0,1909	normal
	<i>K. ivorensis</i>	47	0,1052	0,1969	normal
	<i>C. citriodora</i>	45	0,2130	0,2012	não normal

Hipótese de nulidade (H₀): distribuição observada equivale a distribuição esperada (normal). Hipótese alternativa (H_a): distribuição observada não equivale a distribuição esperada (normal). D_c valor calculado e D_t valor tabelado. Quando D_c<D_t, aceita-se a hipótese de nulidade (distribuição normal).

Tabela 12. Resultados do teste de heterocedasticidade para as madeiras de *P. caribaea* var. *caribaea* e *K. ivorensis* na variável dureza Janka.

Teste homogeneidade de variâncias Cochran e Bartlett					
<i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i>					
Efeito	Hartley	Cochran	Bartlett	Gl	P
Direção (1)	1,428254	0,588181	0,745211	1	0,387997*
Tratamento (2)	2,875438	0,379679	3,103538	3	0,375936*
Interação (1)x(2)	9,995413	0,292758	8,403433	7	0,298366*
<i>K. ivorensis</i>					
Efeito	Hartley	Cochran	Bartlett	Gl	P
Direção (1)	4,331286	0,812428	10,99724	1	0,000912
Tratamento (2)	3,014356	0,361488	3,537122	3	0,315979*
Interação (1)x(2)	20,57560	0,376521	14,06670	7	0,050008*

Hipótese de nulidade (H₀): variâncias de cada tratamento são homogêneas. Hipótese alternativa (H_a): variâncias de cada tratamento não são homogêneas. P>0,05 aceita-se a hipótese de nulidade, logo variâncias são homogêneas.

* aplicável ANOVA paramétrica.

Tabela 13. Verificação do atendimento dos pressupostos paramétrico para atualização devida de análise de variância.

Aplicabilidade de ANOVA paramétrica				Atende aos dois Critérios?
Espécies	Variável	K-S	C-B	
<i>P. caribaea</i>	Dureza Janka	Sim	Sim	Sim
<i>K. ivorensis</i>	Dureza Janka	Sim	Sim*	Sim
<i>C. citriodora</i>	Dureza Janka	Não	Sim	Não

Em que: K-S Teste normalidade de Kolmogorov-Smirnov e C-B Teste de heterocedasticidade de Cochran e Bartlett. * efeito da direção dos resultados da dureza Janka não tem variância homogênea.

Tabela 14. Quadro de análise de variância (ANOVA interação) para a variável dureza Janka, nas madeiras de *P. caribaea* var. *caribaea* e *K. ivorensis*, verificando o efeito da direção do carregamento, dos tratamentos térmicos e da interação direção x tratamento.

<i>P. caribaea</i> var. <i>caribaea</i>				
FV	GL	QM	F	p
Direção (1)	1	138.603	26,815	0,000
Tratamento (2)	3	24.985	4,833	0,006
Interação (1x2)	3	4.427	0,856	0,471
Resíduo	42	5.168		
<i>K. ivorensis</i>				
Direção (1)	1	24.281	3,336	0,075
Tratamento (2)	3	109.504	15,045	0,000
Interação (1x2)	3	74.985	10,303	0,000
Resíduo	39	7.278		

Em que: FV é a fonte de variação, GL é grau de liberdade; QM é o quadrado médio. Probabilidades menores ou iguais a 0,05 revelam ao menos uma diferença estatística entre as médias das direções de carregamento, tratamentos térmicos e interação.

Tabela 15. Teste não paramétrico de Mann-Whitney para comparação de duas médias, comparando diferenças entre a dureza radial e tangencial, para diferentes níveis de tratamento térmico para madeira de *C. citriodora*.

Tratamentos	radial				Tangencial				U	P (2*1)
	Soma do ranque	Z	P	N	Soma do ranque	Z	P	N		
NT	36,5	-0,40	0,688	6	41,5	- 0,401	0,688	6	15,5	0,699
160°C	25,0	1,22	0,221	4	20,0	1,225	0,221	5	5,0	0,285
180°C	26,0	-2,08	0,037	6	52,0	- 2,082	0,037	6	5,0	0,041
200°C	35,0	-0,64	0,522	6	43,0	- 0,641	0,522	6	14,0	0,588