

NOTA TÉCNICA

Propriedades químicas, mecânicas, térmicas e ópticas da madeira tratada termicamente de *Pinus elliottii* plantada no Brasil

Chemical, mechanical, thermal and optical properties of the heat treated wood of Pinus elliottii planted in Brazil

Römer Schulz, H.¹; A. Pereira Acosta²; K. Techera Barbosa³; D. A. Gatto⁴

Recibido en febrero de 2021; aceptado en julio de 2021

RESUMO

O objetivo deste estudo é a avaliação das propriedades da madeira de *Pinus elliottii*, submetidas a tratamento térmico em três temperaturas (T160 °C, T200 °C e T240 °C) respectivamente, com mesmo tempo de exposição em cada tratamento. Com intuito de analisar a mudança que o tratamento térmico influencia nas propriedades físicas e colorimétricas da madeira, sendo elas, massa específica aparente a 12 % (ρ_{12} %), perda de massa (%), análise colorimétrica, a determinação de parâmetros de resistência após tratamento térmico com análises de dureza Janka (σ Máx) e análise a degradação dos constituintes químicos da madeira em função da temperatura tal qual foi submetido com análise termogravimétrica (TGA e DTG) e espectroscopia da transformada de Fourier (FT-IR). As propriedades analisadas foram determinadas conforme descrito nas normas ASTM D 2395-17 (2017), ASTM (2005) e ASTM D 143-94 (2014). observando que com o aumento da temperatura do tratamento térmico, ocorreram algumas mudanças significativas, se evidenciando uma perda de massa, em função da degradação dos componentes estruturais e, portanto, afetando diretamente na resistência desse material, o tratamento T 240 °C, apresentou o maior valor de perda de massa e a menor tensão do teste de dureza Janka, quando comparado ao controle. Em relação a análise colorimétrica, o controle possui uma cor esbranquiçada-amarelada e após o tratamento térmico ocorreu uma modificação para um tom marrom-escuro. A análise de (FT-IR), apresentou uma tendência de redução na intensidade das bandas dos constituintes químicos da madeira, conforme o aumento da temperatura. A análise

ABSTRACT

The aim of this study is to evaluate the properties of *Pinus elliottii* wood, submitted to heat treatment at three temperatures (T160 °C, T200 °C and T240 °C) respectively, with the same exposure time in each treatment. In order to analyze the change that heat treatment influences on the physical and colorimetric properties of wood, namely, apparent specific mass at 12 % (ρ_{12} %), mass loss (%), colorimetric analysis, the determination of strength parameters after heat treatment with Janka hardness analysis (σ Max) and analyze the degradation of the chemical constituents of wood as a function of temperature as it was submitted with thermogravimetric analysis (TGA and DTG) and Fourier transform spectroscopy (FT-IR). As properties analyzed were determined as described in ASTM D 2395-17 (2017), ASTM (2005) and ASTM D 143-94 (2014). noting that with the increase in the temperature of the heat treatment, there were some significant changes, with a loss of mass being evidenced, due to the degradation of the structural components and, therefore, directly affecting the resistance of this material, the treatment T 240 °C, presented the higher mass loss value and lower stress of the Janka hardness test, when compared to the control. Regarding the colorimetric analysis, the control has a whitish-yellowish color and after the heat treatment there was a change to a dark brown tone. The (FT-IR) analysis showed a tendency of reduction in the intensity of the bands of the chemical constituents of the wood, as the temperature increased. The thermogravimetric analysis (TGA) and the first derivative (DTG) showed differences in the T240 °C treatment, when compared to the control, for being more unstable. It is noteworthy that the

¹ Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas Federal (UFPEL), RS, Brasil. E-mail: henriqueschulz09@hotmail.com. <http://orcid.org/0000-0002-8162-7723>

² Doutorando no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: andreysvp@gmail.com. <http://orcid.org/0000-0002-5074-3772>

³ Mestrando no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas Federal (UFPEL), RS, Brasil. E-mail: kelvintecherabarbosa@gmail.com <http://orcid.org/0000-0001-9894-703X>

⁴ Professor no Centro de Engenharias da Universidade Federal de Pelotas (UFPEL). R. Conde de Porto Alegre, 793-96010 290 - Pelotas, RS, Brazil. E-mail: darcigatto@yahoo.com <http://orcid.org/0000-0002-6805-3243>.

termogravimétrica (TGA) e da primeira derivada (DTG), apresentou diferenças no tratamento T240 °C, quando comparado ao controle, por ser mais instável. Destaca-se que os tratamentos térmicos podem ser empregados na madeira, dado que os tratamentos T160 °C e T200 °C, apresentaram variações colorimétricas consideráveis e não ocorrendo diminuições das propriedades físico-químico-mecânicas significativas, quando comparado ao controle.

Palavras chave: Termorreificação; FT-IR; TGA; dureza Janka

thermal treatments can be used in wood, given that the treatments T160 °C and T200 °C, showed considerable colorimetric variations and no significant decreases in physical-chemical-mechanical properties, when compared to the control.

Key words: Thermorectification; FT-IR; TGA; Janka Hardness.

1. INTRODUÇÃO

A madeira do gênero de *Pinus* sp é utilizada como matéria prima e podem atender algumas das atuais demandas do mercado, por ser tratar de uma madeira de rápido crescimento, em função da sua alta adaptação em diferentes condições ambientais (Acosta *et al.*, 2020). Pela sua ampla versatilidade de usos, se faz necessário a caracterização de suas propriedades tecnológicas e de tratamentos que visem melhorias nas suas propriedades, fazendo com que seja empregada de maneira correta, aumentando sua vida útil.

A avaliação das propriedades físico-mecânicas se faz necessário para determinação de parâmetros relacionados resistência. A análise termogravimétrica (TGA e DTG), refere-se, a degradação dos constituintes químicos da madeira em função da temperatura ao qual o material é submetido. Vassilev *et al.* (2012), destacou que o TGA pode estimar de maneira rápida e precisa, os parâmetros de degradação da hemicelulose, celulose, lignina e extrativos.

A análise da espectroscopia da transformada de Fourier (FT-IR), apresenta as variações das intensidades das ligações químicas em determinados comprimento de onda, caracterizando os componentes majoritários da madeira. Segundo Popescu *et al.* (2007), Esteves *et al.* (2013), constataram que a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é um método analítico que caracteriza a química estrutural do material analisado, demonstrando uma análise qualitativa e quantitativa, devido à sua capacidade de fornecer informações sobre a abundância de grupos funcionais e outras características estruturais específicas, podendo ser empregado em amostras de gêneros florestais.

Menezes *et al.* (2014), constata que há muitos anos vem sendo estudadas novas técnicas para melhorar as propriedades da madeira e assim aumentar a sua utilização. Modes *et al.* (2017), relata que a técnica de retificação térmica, consiste em submeter peças de madeira a temperaturas entre 120 °C e 260 °C, com objetivo de promover sensíveis alterações químicas nos polímeros celulose, hemicelulose e lignina e, assim, obter um material com características diferenciadas, comparativamente à madeira em condições normais, como menor higroscopicidade e mudança colorimétrica.

Poubel *et al.* (2013) e Gunduz *et al.* (2009), enfatizam que o tratamento térmico promove o aumento de determinadas propriedades físicas e mudanças colorimétricas, porém em algumas espécies há uma queda nos parâmetros relacionados a resistência e na massa específica da madeira, devido a degradação da hemicelulose presente na parede, sendo que essa queda ligada a temperatura ao qual é submetida e ao tempo de exposição. De acordo com Esteves & Pereira (2009), embora que esse processo ainda não esteja consolidado no Brasil, a madeira submetida a tratamento térmico é largamente empregada na confecção de produtos, como em: decks, móveis para jardim, esquadrias, armários internos, painéis decorativos e interior de saunas, no continente

européu, sendo assim necessário um maior estudo de suas propriedades físicas e mecânicas após tratamento térmico visando seu emprego para outras finalidades.

Com isso, o objetivo deste estudo é a avaliação de propriedades da madeira de *Pinus elliottii*, sendo elas, análise colorimétrica, massa específica aparente a 12%, perda de massa (%), dureza Janka ($\sigma_{Máx}$), análise termogravimétrica (TGA e DTG) e espectroscopia da transformada de Fourier (FT-IR), após tratamento térmico em diferentes faixas de temperaturas 160 °C ($T_{160°C}$), 200 °C ($T_{200°C}$) e 240 °C ($T_{240°C}$), mantidas por um período de 2 horas em cada tratamento.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para esse estudo foi utilizada a espécie *Pinus elliottii*, com idade de, aproximadamente, 22 anos. Os corpos de prova foram confeccionados com dimensões de 20 mm x 20 mm x 80 mm (radial x tangencial x longitudinal), sendo 7 corpos de provas para cada tratamento, totalizando 28 amostras, para a determinação de propriedades da madeira de *Pinus elliottii*. Depois de dimensionados, esses corpos de prova ficaram acondicionados em câmara climatizada (temperatura de 20 °C e 65 % de umidade relativa) até estabilização do e um teor de umidade à 12 %.

Após foi realizado ao tratamento térmico, em uma estufa de escala laboratorial de circulação de ar, com faixas de temperaturas de 160 °C ($T_{160°C}$), 200 °C ($T_{200°C}$) e 240 °C ($T_{240°C}$), mantido as amostras por um período de 2 horas em cada tratamento. Posteriormente encaminhado novamente para a câmara climatizada sob as mesmas condições citadas anteriormente com finalidade de estabilizar o material novamente ao teor de umidade à 12 % para ser testado de acordo com teor de umidade correspondente às normas de cada ensaio.

Por meio das recomendações descritas pelas normatizações da American Society for Testing and Materials ASTM D2017-05 (2014), determinou-se a massa específica aparente ao teor de umidade de 12 % (Equação 1) e a perda de massa (Equação 2). As dimensões foram determinadas com auxílio de paquímetro digital (0,01 mm) e as massas obtidas com balança analítica (0,001 g).

$$\rho_{12\%} = \left(\frac{M_{12\%}}{V_{12\%}} \right) \quad (1)$$

$$PM_{\%} = \left(\frac{M_{12\%} - M_{FT}}{M_{12\%}} \right) * 100 \quad (2)$$

Em que: $M_{12\%}$ = massa a 12% de teor de umidade (g); $V_{12\%}$ = volume com a amostra a 12% de teor de umidade (cm^3); $\rho_{12\%}$ = massa específica aparente a 12% (g/cm^3), M_{FT} = massa a 12 % após o tratamento térmico em cada faixa de temperatura; $PM_{\%}$ = Perda de massa (%).

Com intuito de analisar a resistência o teste de dureza Janka da madeira foi realizado por meio da técnica normatizada da American Society for Testing and Materials ASTM D143-94 (2014), com a verificação do esforço, necessário para introduzir uma semiesfera de aço com 1,13 cm^2 de diâmetro, sendo uma leitura em cada amostra na face tangencial.

A mudança de cor devido a temperatura foi medida através da análise colorimétrica, onde utilizou-se um colorímetro da marca Konica Minolta, modelo CR-400, com fonte iluminante D65 e ângulo de observação de 10°, afins de analisar os parâmetros colorimétricos alterados pela exposição da madeira de *Pinus elliottii* a diferentes faixas de temperatura sendo efetuado duas leituras para cada corpo de prova, de cada tratamento, na face tangencial. O aparelho forneceu os seguintes parâmetros colorimétricos: Luminosidade (L^*) onde o valor resultante maior se destaca como material mais claro e mais perto de zero o valor é definido como mais escuro, coordenada vermelho-verde ou matriz vermelho (a^*) indica com tonalidade vermelha (sinal positivo) e

tonalidade verde (sinal negativo) , coordenada azul-amarelo ou matriz amarelo (b^*) indica com tonalidade amarela (sinal positivo) e azul (sinal negativo), saturação da cor (c^*) onde está relacionada com a opacidade (quanto menor o valor, maior o nível de opacidade), e o ângulo de tinta (h^*), o qual varia de 0° à 90° (vermelho à amarelo, respectivamente), baseados no sistema de cor CIELa*b* 1976. Para determinar as alterações de tonalidade, foi utilizada a Equação (3).

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

Em que: ΔE = variação total da cor das madeiras submetidas as faixas de tratamento térmico; ΔL = variação do gradiente de claridade; Δa = variação do gradiente da coordenada vermelho-verde; Δb = variação do gradiente da coordenada azul-amarelo.

Através da análise qualitativa da técnica de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) foi possível observar e caracterizar os grupos químicos estruturais efetuando um comparativo das mudanças de temperaturas em relação ao controle, por meio do equipamento modelo FT/IR-4100, com 32 varreduras por tratamento analisado, sendo feitas em amostras sólidas com, aproximadamente, 7 mm x 7 mm x 15 mm, com um comprimento de onda de 2000 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} , a velocidade do scanner de 2mm/sec e filtro de 30000 Hz.

Foram efetuadas as análises termogravimétricas no equipamento NAVAS TGA 1000 com uma análise para cada tratamento, podendo observar a degradação da celulose, hemicelulose, lignina e extrativos em relação aos tratamentos empregados, com uma vazão constante de $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de 0°C até a temperatura máxima de 600°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Para tanto foi avaliada a curva termogravimétrica da perda de massa em função da temperatura (TGA) e posteriormente foi realizado a primeira derivada da curva (DTG).

As análises descritivas, foram tratadas com 1 % de probabilidade de erro pelo teste de Tukey e teste F. Obteve-se o coeficiente de correlação de Pearson, visando à verificação da dependência entre as variáveis de interesse. Para tanto, utilizou-se o software Statgraphics Centurion, com uma probabilidade de erro de 5 %.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades físicas e mecânicas

O tratamento térmico acarretou em mudanças nas propriedades, sendo estas físicas e mecânicas, a madeira de *Pinus elliottii* testada possui uma massa específica aparente ao teor de umidade de 12 % ($p_{12\%}$) de $0,506 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ para o controle. É constatado que a elevação na temperatura do tratamento térmico ocasionou aumento significativo e progressivo de perda de massa respectivamente ao aumento de temperatura para cada tratamento, sendo que quando comparado o tratamento ($T_{240^\circ \text{C}}$), com as amostras do controle a tensão máxima, obteve um decréscimo de 30,7 %, evidenciado na Tabela 1.

Tabela 1: Estatística descritiva para a perda de massa (PM) e tensão máxima pelo teste de dureza Janka ($\sigma_{\text{Máx.}}$) da madeira de *Pinus elliottii* tratadas termicamente em diferentes faixas de temperaturas.

TRATAMENTO	PM (%)	$\sigma_{\text{MÁX.}}$ (MPa)
Controle	-	25,99 ^(2,1) a
T 160°C	3,46 ^(0,1) a	26,16 ^(5,9) a
T 200°C	6,77 ^(1,6) b	26,82 ^(3,6) a
T 240°C	13,98 ^(0,8) c	18,02 ^(4,2) b
F	123,19 **	6,89 **

Em que: valores entre parênteses e sobrescritos apresentam o desvio padrão e as médias, nas colunas, seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si em 1% de probabilidade de erro pelo teste de Tukey e teste F; ** – significativo à 1% de probabilidade de erro pelo teste F ($p \leq 0,01$); ns – não significativo à 1% de probabilidade de erro ($p > 0,01$).

A perda de massa em função do tratamento térmico está associada com a degradação dos constituintes químicos presentes na madeira. O composto químico mais afetado em função do aumento gradativo da temperatura durante o tratamento térmico são as hemiceluloses, seguida pela celulose, mais estável termicamente, e a lignina, à qual apresenta mudanças em sua estrutura química devido à degradação lenta e contínua desde o princípio do evento térmico (Modes *et al.*, 2017; Moliński *et al.*, 2016; Alfredsen *et al.*, 2012). Considerando que a massa específica é um importante parâmetro indicador das propriedades mecânicas da madeira, a perda de massa, em função da degradação dos componentes estruturais, afeta diretamente a resistência desse material.

Quando analisado a dureza Janka, os tratamentos T 160 °C e T 200 °C, não demonstraram variações significativas, para o tratamento T 240°C, notou-se um decréscimo significativo, quando comparado ao controle. A tensão máxima ($\sigma_{\text{Máx}}$) relacionada aos dois primeiros tratamentos (T 160 °C e T 200 °C), não apresentaram decréscimo em relação ao controle, Boonstra *et al.* (2007), relatou valores não significativos para temperaturas próximas de 165 °C em relação as propriedades mecânicas avaliadas, o que estão de acordo com o que está constatado nesse estudo. Isso decorre em função da modificação nos constituintes químicos da madeira na realização do tratamento térmico. Segundo Calonego *et al.* (2013) e Esteves & Pereira (2009), o decréscimo correlaciona-se principalmente com a degradação das hemiceluloses em função das elevadas temperaturas às quais as madeiras são submetidas.

Análise superficial colorimétrica

Os parâmetros colorimétricos (a^* , b^* , C^* , h e ΔE) são apresentados na Tabela 2, onde é evidenciado uma modificação nos valores, conforme o aumento da temperatura. Para todas as variáveis colorimétricas analisadas, constatou-se que os tratamentos térmicos em diferentes faixas de temperatura acarretaram variações significativas, aonde a maior variação de cor (ΔE) foi observada em amostras submetidas ao tratamento térmico sob temperatura de 240 °C, apresentando uma coloração final, amarronzada preta.

Tabela 2. Estatística descritiva para os parâmetros colorimétricos da madeira de *Pinus elliottii* com tratamento térmico em diferentes faixas de temperaturas.

Tratamento	L*	A*	B*	C*	H (°)	ΔE
Controle	75,92 ^(5,0) a	6,59 ^(2,3) a	25,66 ^(4,1) b	25,77 ^(5,2) b	75,20 ^(3,9) a	-
T 160°C	71,05 ^(4,0) a	7,89 ^(1,6) a	30,01 ^(1,8) a	31,16 ^(2,1) a	75,79 ^(1,9) a	11,18 ^(5,2) a
T 200°C	50,98 ^(7,4) b	12,64 ^(2,7) b	26,20 ^(3,1) ab	29,26 ^(2,5) ab	64,05 ^(6,4) b	26,27 ^(9,9) b
T 240°C	30,30 ^(1,7) c	7,65 ^(1,4) a	12,10 ^(3,5) c	14,34 ^(3,7) c	56,96 ^(3,1) c	46,83 ^(7,0) c
F	209,19 *	23,23 *	82,10 *	61,56 *	61,71 *	75,91 *

Em que: valores entre parênteses e sobrescritos apresentam o desvio padrão e as médias, nas colunas, seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si em 1% de probabilidade de erro pelo teste de Tukey e teste F; * – significativo à 1% de probabilidade de erro pelo teste F ($p \leq 0,01$); ns – não significativo à 1% de probabilidade de erro ($p > 0,01$); L* - claridade; a* - coordenada vermelho-verde ou matriz vermelho; b* - coordenada azul-amarelo ou matriz amarelo; c* - saturação da cor; h* - ângulo de tinta e ΔE – variação total da cor da madeira submetida a faixas de tratamento térmico.

O parâmetro de luminosidade (L^*) apresenta uma diferença significativa de acordo com cada faixa de temperatura e sua redução está associada à degradação das hemiceluloses e migração dos extrativos do interior para a superfície da madeira. A redução da luminosidade em função da aplicação de temperaturas foi observada nos estudos desenvolvidos por (Pertuzzatti *et al.*, 2016) e (Cademartori *et al.*, 2013). A coordenada cromática a^* (verde-vermelho) caracteriza madeiras com tonalidades vermelhas ou esverdeadas, respectivamente, sendo que alterações nos valores dessa variável, quando comparadas com o controle, indica a modificação da constituição química das madeiras por tratamento térmico (Chen *et al.*, 2012; Pertuzzatti *et al.*, 2016).

Os parâmetros cromáticos azul-amarelo (b^*) indica aonde a redução dos valores relacionados a essa variável de degradação da lignina e dos extrativos, os quais associam-se diretamente com os cromóforos responsáveis por conferir a madeira uma tonalidade mais clara Pincelli *et al.* (2012), justificando assim a tonalidade mais escura das madeiras com tratamento térmico nas duas faixas de temperaturas mais intensas (200 °C e 240 °C).

As variáveis colorimétricas saturação (C^*) e ângulo de tinta (h), apresentaram o mesmo comportamento da matriz b^* , devido a esta apresentarem valores maiores que a matriz a^* , estando em conformidade com o descrito por (Zanuncio *et al.*, 2014).

A análise dos valores obtidos para as variáveis colorimétricas obtidas no presente estudo, em conjunto com o agrupamento de Cluster desenvolvido por Camargos & Gonzalez (2001), com os parâmetros colorimétricos, possibilitou a determinação das cores adquiridas pelas madeiras de *P. elliottii* em função das temperaturas aplicadas durante o tratamento térmico: controle (branco), $T_{160^\circ\text{C}}$ (amarelo-claro), $T_{200^\circ\text{C}}$ (amarelo-amarronzado) e $T_{240^\circ\text{C}}$ (marrom-escuro).

Caracterização químico - térmicas

A análise de espectroscopia da transformada de Fourier, apresentou uma tendência de redução na intensidade das bandas características dos componentes majoritários da madeira, conforme o aumento da temperatura dos diferentes tratamentos., Na Figura 1 é representada a região denominada como impressão digital, a qual se situa entre 1800 cm^{-1} a 600 cm^{-1} , nesta zona cada comprimento de onda, identifica um tipo distinto de ligação presente no material que se relaciona com os componentes químicos majoritários da madeira. Popescu *et al.* (2010), cita que em zonas onde as vibrações predominantes são dos grupos OH e CH (entre 800 cm^{-1} e 1800 cm^{-1}), onde há vibração de determinado grupo, pode então ser atribuída para a força de ligação das pontes de hidrogênio presentes na madeira.

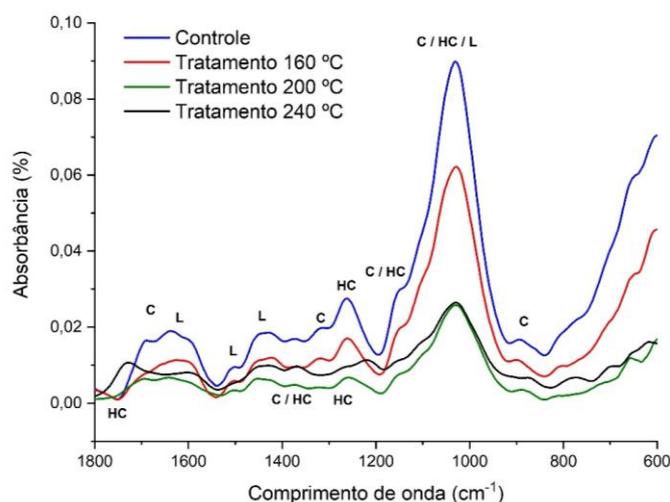


Figura 1. Espectroscopia da transformada de Fourier da madeira de *Pinus elliottii* controle e com diferentes tratamentos.

Dentre os tratamentos analisados por (FT-IR), pode-se notar uma grande variação em determinadas bandas dentro da zona de impressão digital, tendo destaque as bandas de 1.730 cm^{-1} , caracterizada por ligações C=O nos grupos carbonila, típicas ligações das hemiceluloses, 1460 cm^{-1} ligações C-H típicas do grupo das ligninas, 1330 cm^{-1} vibração nas ligações de CH_2 e 1030 cm^{-1} comprimento de onda específico para ligações C-H e C-O, sendo este pico característico de qualquer espécie de madeira, sempre sendo o banda de maior destaque para madeira do controle.

Timar *et al.* (2016), ao avaliar as alterações químicas causadas pelo tratamento de retificação térmica na madeira de *Fagus sylvatica* L. em dois ambientes distintos ao máximo de $200\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura, não observou alterações nas bandas de 1730 cm^{-1} , característica esta de absorção de carbonilas não conjugada, ligações típicas do grupo das hemiceluloses.

Em comparação entre os tratamentos térmicos, baseado nesta banda (1730 cm^{-1}), percebe-se que o controle demonstrou um comprimento de onda mais acentuado e o tratamento com $200\text{ }^\circ\text{C}$ o menor comprimento de onda. Isso representa mudanças com a utilização da retificação térmica nos diferentes grupos carbonila e nas porções acetil nas hemiceluloses, que são as primeiras a serem hidrolisadas durante o tratamento térmico da madeira devido a seu baixo ponto de fusão (Tjeerdsma *et al.*, 2005; Hill 2007; Dubey *et al.*, 2011).

Outra banda de destaque entre os tratamentos foi a de 1460 cm^{-1} sendo o maior comprimento de onda para o controle e o menor comprimento de onda para o tratamento de retificação térmica com $200\text{ }^\circ\text{C}$, Esteves *et al.* (2013), caracteriza que o tratamento efetuou vibrações no anel aromático da ligninas, sendo o maior pico para madeira controle, subentende-se que a madeira sem tratamento possui maior frequência de vibrações em anéis aromáticos da lignina, se comparada a madeira tratada térmicamente.

Para 1330 cm^{-1} houve diferença notória entre os tratamentos, sendo o controle com maior comprimento de onda e o tratamento a $200\text{ }^\circ\text{C}$ o menor, essa subtração corresponde a uma diminuição na condensação de lignina (Windeisen *et al.*, 2007). A banda de maior destaque é a de 1030 cm^{-1} é representada por mudanças nos grupos químicos da celulose, hemiceluloses e ligninas. Darwish *et al.* (2013), afirma que esta banda de modo geral sempre possui a maior absorbância para madeira controle, percebe-se. Uma queda notória entre os tratamentos, principalmente para $200\text{ }^\circ\text{C}$ e $240\text{ }^\circ\text{C}$. isto se justifica pois o tratamento de retificação térmica degrada os componentes majoritários da madeira, constatando-se uma queda nesse espectro por menor frequência de ocorrência destes tipos de ligações.

Na Figura 2 são demonstradas as curvas termogravimétricas (TGA/DTG) dos 3 tratamentos e o controle da espécie analisada, na faixa de temperatura de $0\text{ }^\circ\text{C}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$. As curvas termogravimétricas (TGA) traz a representação da perda de massa, em percentual, em diferentes faixas de temperatura, enquanto as curvas DTG corresponde à primeira derivada das curvas termogravimétricas.

Em relação ao percentual de perda de massa, é dividido em regiões de degradações dos componentes químicos majoritários presentes na madeira, sendo: $40\text{ }^\circ\text{C} - 150\text{ }^\circ\text{C}$ para remoção da água intra e intercelular, $150\text{ }^\circ\text{C} - 380\text{ }^\circ\text{C}$ degradação das hemiceluloses, $380\text{ }^\circ\text{C} - 420\text{ }^\circ\text{C}$ degradação das celulosas e $420\text{ }^\circ\text{C}$ em diante, degradação das ligninas.

Nota-se que para a remoção da água química da madeira, evidenciou-se um gradiente superior de perda de massa entre o controle e o tratamento com maior temperatura de retificação térmica ($240\text{ }^\circ\text{C}$). Isto é justificado pelo fato de que no próprio processo de retificação térmica já ocorre alterações na água química da madeira, reduzindo o teor de umidade, fazendo assim com que ao se verificar a termogravimetria este demonstre diferenças na região situada entre $40\text{ }^\circ\text{C} - 150\text{ }^\circ\text{C}$. Poubel *et al.* (2013), cita que as hemiceluloses são os polímeros mais higroscópicos da parede celular e com menor necessidade de temperaturas para se degradar, sua degradação causa uma redução no teor de umidade de equilíbrio.

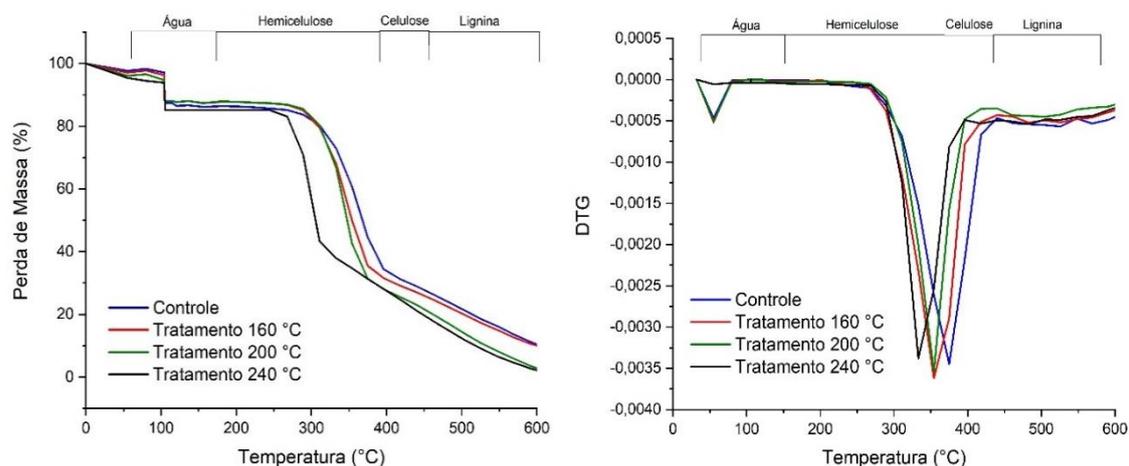


Figura 2. Curvas de análises termogravimétricas (TGA) e primeira derivada das curvas termogravimétricas (DTG) da madeira de *Pinus elliotii* controle e com diferentes tratamentos.

Com relação a faixa de degradação das hemiceluloses (150 °C – 380 °C), obteve-se uma diferença notória entre os diferentes tratamentos, sendo que o controle apresenta um retardo em relação a perda de massa, sendo justificado, pois as amostras dos demais tratamentos, já passaram por um tratamento térmico, tendo seus componentes majoritários já degradados, em relação a DTG observa-se os maiores picos para essa região, sendo que o pico para o tratamento com 240 °C necessitou de uma menor temperatura para atingir seu ponto máximo. Campos (2008), ressalta que esses resultados correspondem às faixas de temperatura nas quais ocorrem as decomposições térmicas das hemiceluloses e celulose presentes na madeira, visto que essas apresentam velocidades de perda de massa consideravelmente superior à lignina, sendo, dessa forma, possível atribuir os referidos picos a essas reações.

A partir de 380 °C até 600 °C, característico da degradação da celulose e lignina, nota-se ambas se mantiveram com perdas de massa constantes entre os tratamentos, dando destaque para a diferença entre perda de massa do tratamento a 240 °C e o controle. Esta fração do gráfico vai de acordo com o observado por Bianchi *et al.* (2010) que, ao avaliar a madeira de *Pinus sp* por termogravimétrica obteve picos semelhantes, sendo o pico máximo em cerca de 380 °C.

Em relação a lignina, a maior distinção entre o TGA foi entre o controle e o tratamento com 240 °C, visto que o teor de lignina solúvel constante e o aumento da lignina insolúvel e total a partir de 200 °C, se dá pela degradação dos outros constituintes, como os extrativos e hemiceluloses Esteves e Pereira (2009) e Severo *et al.* (2012), mostrando que a ligninas são mais resistentes à degradação térmica (Yildiz *et al.*, 2006; Tumen *et al.*, 2010).

4. CONCLUSÕES

Em conclusão do estudo os tratamentos térmicos de diferentes temperaturas apresentaram modificações nas propriedades químico-físicas, mecânicas e colorimétricas para a madeira de *Pinus elliotii*, decorrentes em função da degradação da hemicelulose, celulose e lignina.

Sendo assim, destaca-se que o tratamento térmico nas faixas de temperatura T160 °C e T200 °C empregado na madeira de *Pinus elliotii*, pois apresentam um aumento da tensão máxima não significativa com baixo percentual de perda de massa, além de variações colorimétricas consideráveis, agregando valor estéticos ao material, essas variações foram possíveis observar através das alterações nos componentes químicos da madeira evidenciado na análise de (FT-IR)

e (TGA), destacando também que não houveram diminuições das propriedades físico-mecânicas, quando comparado ao controle.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acosta, A. P.; J. Labidi; H. R. Schulz; E. Gallio; K. T. Barbosa; R. Beltrame; R. de Avila Delucis; D. A. Gatto. 2020. Thermochemical and Mechanical Properties of Pine Wood Treated by In Situ Polymerization of Methyl Methacrylate (MMA). *Forests* 2020 11(7):768.
- Alfredsen, G.; T. K. Bader; J. Dibdiakova; T. Filbakk; S. Bollmus & K. Hofstetter. 2012. Thermogravimetric analysis for wood decay characterisation. *European Journal of Wood and Wood Products* 70(4):527-530.
- Astm - american society for testing and materials D143-94. 2014. *Standard test methods for small clear specimens of timber*. Annual Book of ASTM Standard.
- Astm - american society for testing and materials D2017-05. 2014. *Standard test methods of accelerated laboratory test of natural decay resistance of woods*. Annual Book of ASTM Standard.
- Bianchi, O.; C. Dal Castel; R. V. Oliveira; P. T. Bertuoli & E. Hillig. 2010. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. *Polímeros* 20(5):395-400.
- Boonstra, M. J.; J. Van Acker; E. Kegel & M. Stevens. 2007. Optimisation of a two-stage heat treatment process: durability aspects. *Wood Science and Technology* 41(1):31-57.
- Cademartori, P. H. G.; P. S. Santos; L. Serrano; J. Labidi & D. A. Gatto. 2013. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of Gympie messmate wood. *Industrial Crops and Products* 45:360-366.
- Calonego, F. W.; M. C. N. D. Andrade; D. R. Negrão; C. D. Rocha; M. T. D. A. Minhoni; J. V. Latorraca & E. D. T. Severo. 2013. Behavior of the Brown-rot Fungus *Gloeophyllum trabeum* on Thermally-modified *Eucalyptus grandis* Wood. *Floresta e Ambiente* 20(3):417-423.
- Camargos, J. A. A. & J. C. Gonzalez. 2001. A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. *Revista Científica do Laboratório de Produtos Florestais - LPF* 71:30-41.
- Campos, A. C. M. 2008. *Carvão de Eucalyptus: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR*. Universidade Federal de Lavras, Lavras. 118 p.
- Chen, Y.; Y. Fan; J. Gao & N. M. Stark. 2012. The effect of heat treatment on the chemical and color change of black locust (*Robinia pseudoacacia*) wood flour. *BioResources* 7(1):1157-1170.
- Darwish, S. S.; N. El Hadidi & M. Mansour. 2013. The effect of fungal decay on ficus sycomorus wood. *International Journal of Conservation Science* 4(3):271-282.
- Dubey, M. K.; S. Pang & J. Walker. 2011. Changes in chemistry, color, dimensional stability and fungal resistance of *Pinus radiata* D. Don wood with oil heat-treatment. *Holzforschung* 65(1):117.
- Esteves, B.; A. Velez Marques; I. Domingos & H. Pereira. 2013. Chemical changes of heat treated pine and eucalyptus wood monitored by FTIR. *Maderas. Ciencia y tecnología* 15(2):245-258.
- Esteves, B. & H. Pereira. 2009. Wood modification by heat treatment: A review. *BioResources* 4(1):370-404.
- Gunduz, G.; S. Korkut; D. Aydemir & I. Bekar. 2009. The density, compression strength and surface hardness of heat treated hornbeam (*Carpinus betulus* L.) wood. *Maderas. Ciencia y tecnología* 11(1):61-70.
- Hill, C. A. S. 2007. *Wood modification: chemical, thermal and other processes*. John Wiley & Sons 260 p.

- Menezes, W. M.; E. J. Santini; J. T. Souza; D. A. Gatto & C. R. Haselein. 2014. Modificação térmica nas propriedades físicas da madeira. *Ciência Rural* 44(6):1019-1024.
- Modes, K. S.; E. J. Santini; M. A. Vivian & C. R. Haselein. 2017. Efeito da termorreificação nas propriedades mecânicas das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*. *Ciência Florestal* 27(1):291-302.
- Moliński, W.; E. Roszyk; A. Jabłoński; J. Puszyński & J. Cegiela. 2016. Mechanical parameters of thermally modified ash wood determined by compression in radial direction. *Maderas. Ciencia y tecnología* 18(4):577-586.
- Pertuzzatti, A.; A. L. Missio; B. Conte; S. C. De Souza; E. J. Santini & C. R. Haselein. 2016. Propriedades físicas da madeira de *Pinus elliottii* var. *elliottii* termorreificada sob diferentes atmosferas. *Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)* 7(1):7-15.
- Pincelli S. M.; L. F. De Moura & J. O. Brito. 2012. Effect of thermal rectification on colors of *Eucalyptus saligna* and *Pinus caribaea* woods. *Maderas. Ciencia y tecnología* 14(2):239-248.
- Popescu, C. M.; M. C. Popescu; G. Singurel; C. Vasile; D. S. Argyropoulos & S. Willfor. 2007. Spectral characterization of eucalyptus wood. *Applied spectroscopy* 61(11):1168-1177.
- Popescu, C. M.; M. C. Popescu & C. Vasile. 2010. Characterization of fungal degraded lime wood by FT-IR and 2D IR correlation spectroscopy. *Microchemical Journal* 95(2):377-387.
- Poubel, D. D. S.; R. A. Garcia; W. A. D. Santos; G. D. L. Oliveira & H. D. S. Abreu. 2013. Efeito da termorreificação nas propriedades físicas e químicas da madeira de *Pinus caribaea*. *Cerne* 19(3):391-398.
- Severo, E. T. D.; F. W. Calonego & C. A. Sansígolo 2012. Physical and chemical changes in juvenile and mature woods of *Pinus elliottii* var. *elliottii* by thermal modification. *European Journal of Wood and Wood Products* 70(5):741-747.
- Tjeerdsma, B. F. & H. Militz. 2005. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. *Holz als roh-und Werkstoff* 63(2):102-111.
- Timar, M. C.; A. M. Varodi; M. Hacibektasoglu & M. Campean. 2016. Color and FTIR analysis of chemical changes in beech wood (*Fagus sylvatica* L.) after light steaming and heat treatment in two different environments. *BioResources* 11(4):8325-8343.
- Tumen, I.; D. Aydemir; G. Gunduz, et al. 2010. Changes in the chemical structure of thermally treated wood. *Bioresources* 5(3):1936-1944.
- Vassilev, S. V.; D. Baxter; L. K. Andersen; C. G. Vassileva & T. J. Morgan. 2012. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel* 94:1-33.
- Windeisen, E.; C. Strobel & G. Wegener. 2007. Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. *Wood science and technology* 41(6):523-536.
- Yildiz, S.; E. D. Gezer & U. C. Yildiz. 2006. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. *Building and environment* 41(12):1762-1766.
- Zanuncio, A. J. V.; E. D. S. Farias & T. A. D. Silveira. 2014. Termorreificação e colorimetria da madeira de *Eucalyptus grandis*. *Floresta e Ambiente* 21(1):85-90.

