

CARLOS MIGUEL SIMÕES DA SILVA

**PRÉ-HIDRÓLISE E DENSIFICAÇÃO TERMOMECÂNICA DA MADEIRA DE
PINUS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Benedito Rocha Vital

Coorientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro

VIÇOSA - MINAS GERAIS

2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

S586p
2019 Silva, Carlos Miguel Simões da, 1990-
Pré-hidrólise e densificação termomecânica da madeira de
pinus / Carlos Miguel Simões da Silva. – Viçosa, MG, 2019.
71 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Benedito Rocha Vital.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 67-71.

1. Madeira - Tratamento térmico. 2. Alteração hidrotermal.
3. Solventes orgânicos. 4. Otimização estrutural. I. Universidade
Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia Florestal.
Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal. II. Título.

CDO adapt. CDD 22. ed. 634.9863

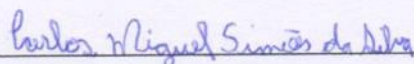
CARLOS MIGUEL SIMÕES DA SILVA

**PRÉ-HIDRÓLISE E DENSIFICAÇÃO TERMOMECÂNICA DA MADEIRA DE
PINUS**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 14 de novembro de 2019.

Assentimento:



Carlos Miguel Simões da Silva
Autor



Benedito Rocha Vital
Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço a essa força divina que nos concede o dom da vida.

Agradeço aos meus pais, irmãos, sobrinhos e demais amigos.

Agradeço aos professores (em especial aos meus orientadores), estudantes (graduação e pós-graduação) e servidores que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento desta tese de doutorado em suas mais diversas etapas.

Agradeço aos membros da banca e suas contribuições.

Agradeço à Universidade Federal de Viçosa (UFV), ao Departamento de Engenharia Florestal (DEF) e ao Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM).

Agradeço ao *Emerging Leaders in the Americas Program* - Canadá (ELAP).

Agradeço à CAPES:

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

A todos vocês fica aqui registrado o meu sincero MUITÍSSIMO OBRIGADO.

RESUMO

SILVA, Carlos Miguel Simões da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2019. **Pré-hidrólise e densificação termomecânica da madeira de pinus**. Orientador: Benedito Rocha Vital. Coorientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

Densificação termomecânica é uma alternativa de tratamento para agregar valor às madeiras utilizadas como materiais construtivos de alta performance estrutural. O método consiste em submetê-las à prensagem a quente, no sentido perpendicular às fibras e na condição úmida, a fim de se obter materiais mais densos, homogêneos e de maior resistência mecânica, especialmente para a dureza superficial. A densificação pode ser precedida por tratamentos de pré-hidrólise, que tornam a estrutura lenhosa mais maleável à prensagem, maximizando-se a resistência e estabilidade do produto final. O objetivo deste estudo foi avaliar a densificação da madeira de pinus previamente submetida a diferentes condições de pré-hidrólise, divididas em três experimentos independentes. No primeiro, avaliou-se a densificação de madeiras submetidas aos pré-tratamentos hidrotérmicos, também denominados de auto-hidrólise, a 125, 150 e 175 °C. Observou-se que a densificação das madeiras pré-tratadas à temperatura mais elevada resultou em maior taxa de compactação, sem defeitos aparentes, coloração mais escura, menor higroscopicidade e maiores valores de densidade e resistência mecânica. A densidade aparente e a dureza Janka das madeiras densificadas deste tratamento foram, respectivamente, 81% e 128% maiores que a testemunha. No segundo experimento, avaliou-se a densificação de madeiras submetidas aos pré-tratamentos de auto-hidrólise, organossolve e alcalino a 175 °C. Observou-se que a condição alcalina favoreceu os maiores incrementos de resistência mecânica da madeira densificada, chegando ao aumento de 179% na dureza Janka em relação à testemunha. Entretanto, este pré-tratamento resultou em maior inchamento irreversível das madeiras densificadas quando imersas em água. No terceiro experimento, avaliou-se a densificação de madeiras submetidas aos pré-tratamentos com NaOH e ácido oxálico à temperatura de ebulição da água. Observou-se que o pré-tratamento ácido resultou em madeiras densificadas sem defeitos aparentes, menor higroscopicidade e maior densidade. A dureza Janka das madeiras deste tratamento foram 138% maiores que a testemunha, enquanto a estabilidade dimensional e a resistência ao cisalhamento na linha cola em condição úmida não foram significativamente alteradas. Por outro lado, os ganhos em resistência mecânica obtidos a partir da densificação das madeiras pré-tratadas com NaOH foram pouco expressivos, além de terem baixa estabilidade dimensional quando imersas em água. No geral, conclui-se que a

densificação termomecânica, precedida pelo tratamento de pré-hidrólise, é uma via tecnicamente promissora para a termorretificação da madeira de pinus destinada ao uso como o material estrutural de alta performance.

Palavras-chave: Hidrotérmico. Organossolve. Auto-hidrólise. Termorretificação. Material estrutural.

ABSTRACT

SILVA, Carlos Miguel Simões da, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2019. **Prehydrolysis and thermomechanical densification of pine timber.** Advisor: Benedito Rocha Vital. Co-advisor: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

Thermomechanical densification is a treatment alternative for adding value to timbers used as building materials of high structural performance. The method consists in subjecting them to a hot pressing, perpendicularly to grain and in wet condition, in order to obtain denser, homogeneous and higher resistant materials, especially for surface hardness. Densification may be preceded by prehydrolysis treatments, which make the woody structure more malleable to pressing, maximizing strength and stability of the final product. The aim of this study was to evaluate the densification of pine timber previously subjected to different prehydrolysis conditions, divided into three independent experiments. In the first one, the densification of timber samples subjected to hydrothermal pretreatments, also called autohydrolysis, at 125, 150 and 175 °C was evaluated. It was observed that the densification of samples pretreated at the highest temperature resulted in the greatest compaction rate, with no apparent defects, darker coloration, lower hygroscopicity and higher values of density and mechanical strength. The apparent density and Janka hardness of the densified samples of this treatment were 81% and 128% greater than the control, respectively. In the second experiment, the densification of timber samples subjected to autohydrolysis, organosolv and alkaline pretreatments at 175 °C was evaluated. It was observed that alkaline condition resulted in the largest increases of mechanical strength for the densified samples, reaching a 179% increase in Janka hardness compared to the control. However, this pretreatment resulted in a high irreversible swelling of the densified samples when immersed in water. In the third experiment, the densification of timber samples subjected to pretreatment with NaOH and oxalic acid at the boiling water temperature was evaluated. It was observed that acid pretreatment resulted in densified samples with no apparent defects, lower hygroscopicity and higher density. The Janka hardness of these samples was 138% higher than the control, while the dimensional stability and shear strength in the wet glue line were not significantly changed. On the other hand, the increments in mechanical strength obtained from the densification of NaOH-pretreated timbers were not as great, besides having low dimensional stability when immersed in water. Overall, it is concluded that thermomechanical densification, preceded by prehydrolysis treatment, is a

technically promising pathway for the thermal rectification of pine timber intended for use as a high performance structural material.

Keywords: Hydrothermal. Organosolv. Autohydrolysis. Thermal Rectification. Structural Material.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. OBJETIVOS	12
3. EMBASAMENTO TEÓRICO.....	13
3.1. Madeira: Aspectos gerais	13
3.1.1. Formação e Estrutura anatômica	13
3.1.2. Composição Química	15
3.2. Pré-hidrólise e Densificação termomecânica	18
3.3. Pinus e a Silvicultura no Brasil	22
4. METODOLOGIA	26
4.1. Local.....	26
4.2. Material	26
4.3. Procedimento experimental.....	27
4.3.1. Sequência geral	27
4.3.2. Experimento I.....	30
4.3.3. Experimento II.....	31
4.3.4. Experimento III	31
4.3.5. Confeção dos corpos de prova.....	32
4.3.6. Testes e Análises	34
4.4. Delineamento experimental.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1. Experimento I.....	37
5.2. Experimento II.....	45
5.2. Experimento III.....	54
6. CONCLUSÕES.....	64
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1. INTRODUÇÃO

A madeira é um dos materiais construtivos mais utilizados ao longo de toda a história humana (PELIT et al., 2015), sendo destinada a inúmeros fins e mercados, tais como construção residencial, edificações rurais, obras de infraestrutura, móveis, ferramentas e utensílios domésticos. Estes usos mantêm-se até os dias atuais graças as suas características físico-mecânicas, estéticas e de trabalhabilidade, que a torna um recurso diferenciado com potencial de utilização para múltiplos fins estruturais e não-estruturais (BAMI e MOHEBBY, 2011). No geral, a madeira é considerada um material construtivo relativamente leve para os altos valores de resistência mecânica que possui (TU et al., 2014). Esta relação proporcional entre as propriedades mecânicas e o respectivo valor de densidade é um aspecto que favorece a competitividade da madeira diante dos demais materiais tradicionalmente utilizados para os mesmos fins. Além disso, quando devidamente cultivada e/ou manejada, a sua produção é mais sustentável, renovável e de custo relativamente menor.

A utilização da madeira, entretanto, não é unanimidade em todos os setores construtivos, sendo em muitos casos preteridas por outros materiais, tais como aço, concreto e tijolos. Um dos desafios para a expansão deste uso está nos tipos de madeira disponíveis em maiores quantidades para comercialização, as quais possuem estabilidade dimensional, durabilidade e resistência mecânica insatisfatórias para usos de elevado desempenho estrutural (BAMI e MOHEBBY, 2011). Para atender esses padrões de qualidade dos mercados mais exigentes, as espécies brasileiras produtoras de madeiras “nobres”, especialmente da Mata Atlântica e da Floresta Amazônica, estão historicamente entre as mais visadas e são, na maioria das vezes, exploradas por meios predatórios e ilegais (BRONCALION et al., 2013). O investimento na silvicultura de espécies de rápido crescimento, portanto, é uma necessidade para contornar tal situação ao suprir a demanda de madeira, mesmo que parcialmente, a partir de rotas alternativas de produção a preços mais acessíveis e com maior sustentabilidade ambiental.

Muitos estudos ainda precisam ser conduzidos para que, além da alta produtividade, as madeiras oriundas de plantios tenham propriedades similares às madeiras mais nobres das florestas naturais. O melhoramento genético e o manejo silvicultural são algumas práticas para se atingir esse objetivo, todavia nem sempre garantindo a produção de madeiras com o alto padrão de qualidade desejado, especialmente para o exigente setor da construção civil. Por isso, diversos tratamentos são estudados e aplicados a fim de adequar posteriormente as suas propriedades à utilização demandada (SAMANIEGO et al., 2013). Estes tratamentos, que

incluem os processamentos (hidro)térmicos, químicos e físico-mecânicos, são aplicados no intuito de amenizar uma ou mais características indesejáveis; ou maximizar as desejáveis. No presente estudo, o enfoque é dado ao tratamento termomecânico conhecido como densificação.

A densificação é um dos tratamentos mais promissores para agregar valor às madeiras destinadas ao uso como materiais construtivos de elevado desempenho estrutural. Este tratamento termomecânico consiste em submetê-las a duas etapas sequenciais de tratamentos, sendo a primeira para reduzir a rigidez da sua estrutura lenhosa e a segunda para comprimi-las por meio da prensagem controlada. A primeira etapa é comumente realizada com pré-tratamentos em água quente ou vapor, fundamentando-se na propriedade viscoelástica da parede celular que, em condição úmida e de elevada temperatura, torna-se mais flexível e maleável. A segunda etapa consiste na prensagem a quente aplicada, de maneira gradual e uniforme, no sentido perpendicular às fibras saturadas em água, para reduzir a porosidade total da madeira (volume de espaços vazios) (PERTUZZATTI et al., 2018). Como produto final, obtém-se um material maciço mais denso, homogêneo e de maior resistência mecânica que a madeira *in natura*, especialmente para a dureza superficial (ARRUDA e DEL MENEZZI, 2013; PELIT et al., 2015; LAINE et al., 2016; BEKHTA et al., 2017).

A taxa de compactação da madeira durante a densificação, sem a ocorrência de defeitos secundários como fissuras e deformações superficiais, é limitada pelas propriedades iniciais de cada tipo de madeira. Esta taxa pode ser maximizada pela adequada combinação dos parâmetros do processo de densificação, tais como pressão, velocidade, tempo e temperatura de prensagem, além da umidade inicial da própria madeira. Todavia, os ganhos em resistência mecânica podem não ser tão expressivos para muitas espécies dependendo das condições de prensagem (PERTUZZATTI et al., 2018). Para isso, alguns estudos vêm sendo realizados com o intuito de avaliar o efeito da pré-hidrólise da madeira destinada à densificação termomecânica, utilizando-se de diversos tipos de pré-tratamentos, tais como hidrotérmico e alcalino (SONG et al., 2018). Em geral, estes tratamentos modificam e/ou degradam seletivamente partes dos constituintes orgânicos estruturais da parede celular, o que possibilita a maior taxa de compactação da madeira sem a ocorrência de defeitos secundários e maximiza a sua qualidade para o uso como material construtivo.

As madeiras do gênero *Pinus* estão entre as de maior potencial para serem submetidas ao processo de densificação termomecânica, uma vez que este é o segundo gênero florestal mais cultivado no Brasil, sendo uma conífera com densidade básica variando de baixa à mediana. Este gênero é o principal responsável pelo abastecimento das indústrias brasileiras de madeira

serrada e painéis reconstituídos, especialmente nos estados da região Sul do país, quando considerado apenas a matéria-prima oriunda de plantações florestais. Todavia, a área total ocupada com pinus vem reduzindo ano a ano em decorrência do aumento paralelo nos plantios de outras espécies, principalmente do gênero *Eucalyptus* (IBÁ, 2019). Alguns dos motivos para essa perda de competitividade do pinus estão relacionados às propriedades gerais desta madeira (EMBRAPA, 2008), tais como heterogeneidade, durabilidade natural e resistência mecânica inadequadas ou insatisfatórias para alguns fins construtivos e de alto desempenho estrutural. Contudo, Gong et al. (2010) e Pertuzzatti et al. (2018) citam que a densificação termomecânica pode minimizar alguns desses aspectos indesejáveis da madeira de pinus, especialmente em relação às propriedades mecânicas, tais como a baixa dureza superficial.

Nesse contexto, considerando o cenário brasileiro sem boas perspectivas de crescimento na produção e expansão no consumo de pinus, justificam-se estudos sobre tratamentos para esta madeira, como a densificação termomecânica, no intuito de valorizá-la e torná-la mais rentável ao atingir mercados mais exigentes que, *in natura*, não atingiria. Os tratamentos de pré-hidrólise, por sua vez, podem maximizar os ganhos nas propriedades físicas e mecânicas da madeira por meio da posterior densificação.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi avaliar diferentes tratamentos de pré-hidrólise, seguidos pela densificação termomecânica, com o intuito de agregar valor à madeira de pinus para fins construtivos e de alta performance estrutural.

O primeiro experimento teve como objetivo específico determinar as propriedades químicas, físicas e mecânicas da madeira de *Pinus elliottii* submetida à densificação termomecânica em função dos pré-tratamentos de auto-hidrólise em diferentes temperaturas e do ciclo de prensagem a quente.

O segundo experimento teve como objetivo específico determinar as propriedades químicas, físicas e mecânicas da madeiras de *Pinus elliottii* submetida à densificação termomecânica em função dos pré-tratamentos de auto-hidrólise, organossolve e alcalino.

O terceiro experimento teve como objetivo específico determinar as propriedades químicas, físicas e mecânicas da madeira de *Pinus elliottii* submetida à densificação termomecânica em função dos pré-tratamentos com NaOH e ácido oxálico à temperatura de ebulição da água; além de avaliar a resistência na linha de cola entre estas madeiras unidas com adesivo estrutural resorcinólico.

3. EMBASAMENTO TEÓRICO

3.1. Madeira: Aspectos gerais

3.1.1. Formação e Estrutura anatômica

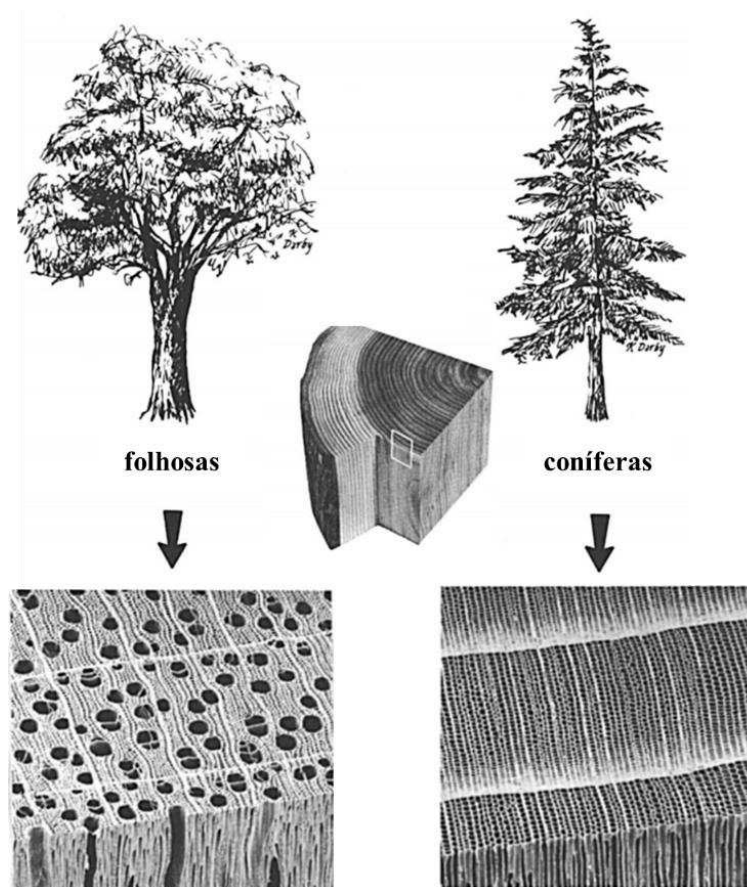
A conceituação para a palavra “madeira” é variável, podendo haver definições distintas de acordo com o contexto, finalidade ou área de estudo. Nesta seção, define-se madeira como sendo o material lenhoso, também denominado de xilema secundário, produzido por diversas espécies botânicas comumente divididas em coníferas (*softwood*) e folhosas (*hardwood*) (WIEDENHOEF, 2005). Este material resulta dos crescimentos em altura (axial) e diâmetro (radial) de árvores e alguns arbustos, perfazendo a maior parte de seus troncos, galhos e raízes. O termo madeira não se refere a um material uniforme e homogêneo, mas a uma estrutura complexa com variações significativas em todas as suas propriedades, sejam elas anatômicas, composicionais ou estruturais (CARNEIRO et al., 2017). Esta heterogeneidade ocorre dentro de um mesmo indivíduo, nos sentidos medula-casca e base-topo, e entre indivíduos diferentes por inúmeros fatores inerentes a eles (gênero, espécie, idade, etc.) e ao seus locais de crescimento (espaçamento, condições edafoclimáticas, ocorrência de pragas e doenças, etc.).

A madeira é um compósito natural poroso constituído, em sua maior parte, por diferentes microestruturas tubulares orientadas, preferencialmente, no sentido axial e interconectadas por meio de pontoações e/ou placas de perfuração. Essas microestruturas são células vegetais anatomicamente divididas em lúmen – região interna “oca” resultante da perda do protoplasto – e parede celular, que exercem as funções essenciais à planta de sustentação mecânica e de transporte de água e sais minerais (WIEDENHOEF, 2005). A primeira função está diretamente relacionada à proporção e à espessura da parede celular que suporta as cargas mecânicas pelas quais a árvore é constantemente submetida durante o seu crescimento, tais como a compressão resultante do próprio sobrepeso de madeira e copa e as forças externas, como vento e chuva. A segunda função é favorecida pela porosidade decorrente dos espaços vazios das células e de suas interconexões, que possibilitam o fluxo contínuo de água e solutos desde a região de absorção das raízes no solo até as regiões de consumo na copa.

Conforme descrito por Wiedenhoef (2005), há uma divisão de funções entre as células que constituem o lenho de espécies folhosas, sendo as fibras mais relacionadas à sustentação mecânica, enquanto os elementos de vasos são as células especializadas no transporte de água e solutos. Quando vistos no sentido transversal, os elementos de vasos formam os poros típicos

deste tipo de madeira (Figura 1). Em coníferas, grupo mais primitivo de espécies arbóreas, ambas as funções são exercidas por apenas um tipo de célula: as traqueídes. Contudo, o transporte de água ocorre em maior proporção nas traqueídes de lenho inicial, devido o maior diâmetro de lúmen, além das pontoações areoladas em maiores proporções. As traqueídes de lenho tardio contribuem mais efetivamente na função de sustentação, devido maior proporção e espessura da parede celular. Além dessas células, folhosas e coníferas são constituídas por uma fração fisiologicamente ativa de células parenquimáticas com outras funções relevantes, tais como transporte radial e armazenamento de fotoassimilados.

Figura 1 – Aspectos anatômicos gerais que diferenciam as espécies coníferas das folhosas. Adaptado de Parham e Gray (1984).



As dimensões das células lenhosas são variáveis tanto em coníferas quanto em folhosas nos sentidos base-topo e medula-casca de cada indivíduo (PALERMO et al., 2013). Todavia, esta heterogeneidade tende a ser maior entre as traqueídes de coníferas que entre as fibras de folhosas (VIDAURRE et al., 2011), devido as variações entre os lenhos juvenil e maduro e entre os lenhos inicial e tardio de sua formação. O lenho juvenil é formado próximo à medula e sob maior influência da copa, enquanto o lenho maduro é formado na parte mais externa do

tronco, sendo este constituído por células mais longas e de parede mais espessa (VIDAURRE et al., 2011; PALERMO et al., 2013). O lenho inicial ou primaveril é formado no começo de cada estação anual de crescimento, enquanto o lenho tardio ou outonal é formado no final da estação (BELINI et al., 2011). O segundo é constituído por células de parede mais espessa e com menor diâmetro de lúmen, exercendo a função principal de sustentação mecânica, enquanto o primeiro está mais relacionado à função de transporte de líquidos na planta.

As maiores proporções de parede celular das traqueídes presentes nos lenhos maduro e tardio resultam em densidade mais elevada em relação aos lenhos juvenil e inicial, respectivamente. A maior densidade, por sua vez, tem correlação direta com a maior resistência mecânica da madeira. O lenho tardio tende a ter valores de resistência mais elevados que o lenho inicial, além da coloração mais escura que resulta nos anéis de crescimento mais facilmente observados em coníferas de clima temperado. Conforme descrito por Surdi et al. (2014), o perfil densiométrico de coníferas, como o pinus, é notavelmente variável no sentido medula-casca. As variações de densidade ocorrem sazonalmente com reduções e aumentos em função dos lenhos inicial e tardio, respectivamente, e com tendência de aumento da densidade média em função do distanciamento em relação à medula devido a maior proporção de lenho maduro.

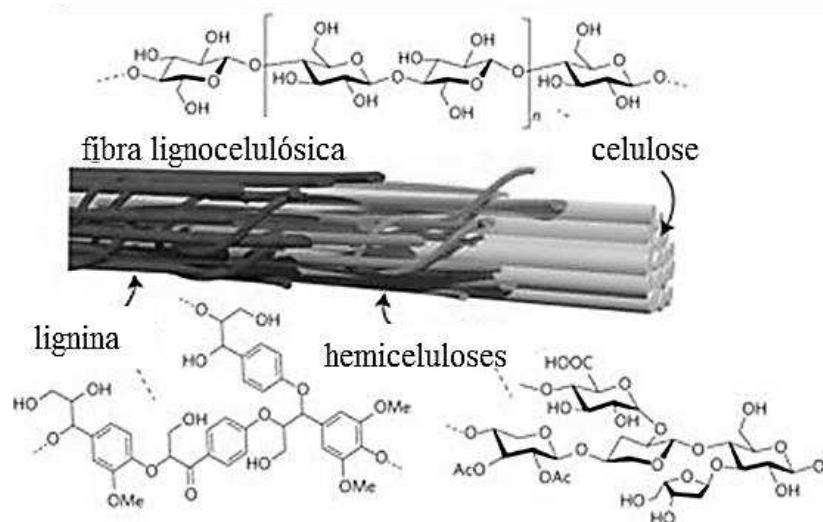
Além das dimensões variáveis dos elementos anatômicos, a anisotropia e a higroscopicidade são outros dois aspectos relevantes associados ao desempenho estrutural da madeira (ASDRUBALI et al., 2017). Segundo estes autores, a resistência mecânica varia transversal e longitudinalmente ao tronco devido à orientação preferencial dos elementos anatômicos no mesmo sentido do crescimento primário da árvore. Essa característica anisotrópica resulta nos diferentes valores de carga máxima que a madeira suporta, paralelo ou perpendicularmente às fibras, sem sofrer deformações permanentes ou rupturas. Por outro lado, a resistência mecânica da madeira varia devido a sua característica higroscópica de ganhar ou perder umidade de acordo com as condições do ambiente. O teor de água tem correlação negativa com a resistência mecânica da madeira por promover o inchamento parcial da parede celular (ASDRUBALI et al., 2017).

3.1.2. Composição Química

A madeira é uma estrutura complexa formada, majoritariamente, pela matriz polimérica de compostos orgânicos presentes na parede de suas células lenhosas (TU et al., 2014). Esses compostos são denominados de constituintes primários ou estruturais e se dividem em

holoceluloses e ligninas (Figura 2). Holoceluloses é o termo dado ao conjunto de todos os polissacarídeos estruturais presentes nesse tipo de biomassa: celulose e hemiceluloses. Além destes compostos, existe uma gama heterogênea de compostos minoritários que não têm função estrutural na parede celular, exercendo, contudo, outras funções relevantes como de regulação fisiológica, proteção e reserva. Por terem composição e características tão distintas entre si, não existe um consenso definitivo sobre como classificá-los. O termo mais aceito na área de Ciência e Tecnologia da Madeira é de compostos extrativos. Este termo é dado por serem compostos livres e extraíveis em combinações sequenciais de solventes polares e apolares, tais com água quente e solventes orgânicos. Além disso, essa fração minoritária pode ser subdividida em compostos orgânicos e inorgânicos (CARVALHO et al., 2015; DA SILVA et al., 2018).

Figura 2 – Estrutura composicional presente na parede celular lignocelulósica. Adaptado de Wakerley et al. (2017).



A celulose é o principal constituinte das biomassas vegetais, perfazendo até a metade da massa orgânica da madeira. Trata-se de um polímero orgânico formado única e exclusivamente por monômeros de β -D-glicose unidos entre si por ligações do tipo β -glicosídica (YOON et al., 2014). Esta conformação resulta em cadeias lineares extensas e sem ramificações, o que possibilita a maior aproximação espacial entre cadeias adjacentes. A aproximação favorece a formação de ligações de hidrogênios entre os grupos hidroxílicos presentes na região equatorial dos monômeros de glicose, formando as regiões cristalinas devido ao arranjo ordenado das cadeias glicosídicas (YOON et al., 2014). Este arranjo faz com que a celulose tenha maior resistência à tração e seja mais estável às degradações térmicas e químicas do que outros tipos de polissacarídeos (BACH et al., 2014; QUAN et al., 2016), tais

como as hemiceluloses e o amido. Todavia, a presença intercalada de regiões amorfas nas fibrilas de celulose pode torná-las mais vulneráveis à degradação.

As hemiceluloses são os demais polissacarídeos estruturais presentes na madeira. Trata-se do grupo heterogêneo de polioses de menor massa molecular e de estrutura amorfa e ramificada. As 4-O-metilglicuronoxilanas são as principais hemiceluloses presentes em madeira de folhosas, enquanto as glicomananas são as principais presentes em coníferas (YOON et al. 2014; SANTOS et al. 2018). Por não formarem regiões cristalinas, as hemiceluloses são mais susceptíveis que a celulose às degradações térmica, química e/ou enzimática (YANG et al., 2007; STEFANIDIS et al., 2014). Além disso, nas hemiceluloses há a maior disponibilidade de grupos hidroxílicos livres que formam os sítios de adsorção de água, tornando a madeira mais higroscópica. Por esta razão, muitos tratamentos da madeira são aplicados com o intuito de eliminar parcialmente as hemiceluloses de sua composição e torná-la mais estável dimensionalmente e de maior durabilidade durante a sua utilização.

As ligninas pertencem ao grupo heterogêneo de macromoléculas tridimensionais, amorfas e ramificadas que têm o fenil-propano como a unidade básica e ligações do tipo éter (C-O-C) e carbono-carbono (C-C) (YOON et al., 2014; CHIO et al., 2019). As ligninas de coníferas são exclusivamente do tipo guaiacil, enquanto em folhosas existe a combinação entre as ligninas do tipo guaiacil e siringil. A primeira possui um sítio livre a mais no carbono 5 para ligações C-C na unidade de fenil-propano, o que a torna mais resistente química e termicamente que a lignina do tipo siringil (CHIO et al., 2019). As ligninas são os compostos mais estáveis presentes na estrutura da madeira, estando localizadas tanto na parede celular quanto na lamela média, onde agem como agente aglutinante entre as células. Elas são os últimos componentes incorporados na parede durante o desenvolvimento das células lenhosas, enrijecendo as fibrilas celulósicas e tornando-as parcialmente impermeáveis. Por essa razão, a lignificação é essencial às árvores por aumentar a sua resistência ao sobrepeso de madeira e copa e à pressão interna gerada com o transporte ascendente de água pelo xilema (TRIBOT et al., 2019).

De maneira geral, as hemiceluloses são os compostos estruturais menos estáveis presentes nas biomassas lignocelulósicas, sendo degradadas nas condições mais amenas de tratamento (hidro)térmico e/ou em soluções ácidas, até mesmo em alguns ácidos orgânicos, além de serem solúveis em soluções alcalinas. A celulose, por sua vez, é mais estável que às hemiceluloses tanto térmica quanto quimicamente, sendo insolúvel em solução alcalina e hidrolisável apenas na presença de ácidos fortes e/ou em temperaturas mais elevadas (CARVALHO et al., 2015; DA SILVA et al., 2018). As ligninas são os compostos mais estáveis

ao aquecimento, com menores taxas de perda de massa, apesar de apresentarem modificações físicas devido às suas propriedades termoplásticas. A hidrólise e solubilização das ligninas pode ser obtida por tratamento hidrotérmico em elevadas temperaturas na presença de algum solvente orgânico bipolar, como na polpação organossolve, ou em condições muito alcalinas, como na polpação Kraft (GONZÁLEZ et al., 2008; HU et al., 2018; CHIO et al., 2019).

3.2. Pré-hidrólise e densificação termomecânica

Adequar ou homogeneizar as propriedades da madeira para determinados usos é o objetivo central de diversas práticas existentes no setor florestal, das quais incluem-se o melhoramento genético e o manejo silvicultural. Todavia, em muitos casos, apenas estas práticas não são o suficiente para garantir o produto final com todas as características desejadas (VIDAURRE et al., 2011), induzindo-se ao interesse alternativo sobre os diversos tratamentos existentes para o controle de qualidade da madeira (SAMANIEGO et al., 2013). Além das técnicas corretas de desdobro e secagem, este controle inclui a aplicação de substâncias preservativas contra agentes biodeterioradores e os diversos tratamentos – (hidro)térmicos, químicos, enzimáticos, mecânicos ou mistos – que promovem modificações composicionais e estruturais da madeira. Os tratamentos são aplicados com o intuito de alterar uma ou mais características inerentes a esses materiais, melhorando o seu potencial de uso para cada fim específico. No presente estudo, o enfoque é dado aos tratamentos para o uso da madeira como material construtivo e de alta performance estrutural.

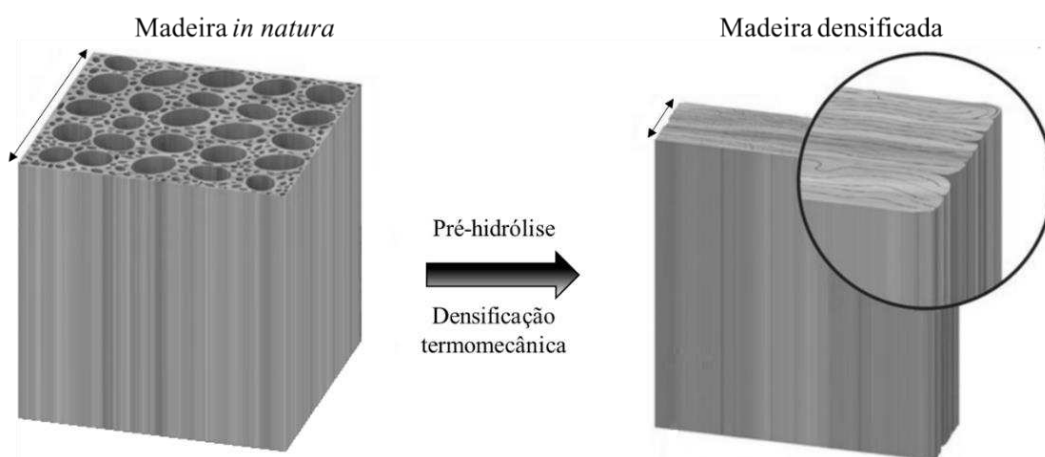
Os tratamentos térmicos, que estão entre os mais estudados, modificam a composição química da madeira por meio do aquecimento controlado, o que resulta, dentre outras modificações, na redução da higroscopicidade e das variações dimensionais (CADERMATORI et al., 2013). Esses tratamentos são divididos em seco (ou termorreificação tradicional), realizado em ambientes com atmosfera inerte não-oxidante, e úmido (ou tratamento hidrotérmico), realizado em água aquecida dentro de autoclaves ou reatores de alta pressão. O primeiro degrada parcialmente a madeira pela pirólise lenta, enquanto no segundo ocorre a auto-hidrólise favorecida pela acidificação natural da meio aquoso em aquecimento (BACH e SKREIBERG, 2016). Esta acidificação resulta dos compostos ácidos orgânicos advindos da degradação hidrotérmica da própria madeira, tais como o ácido acético (MORAIS et al., 2016). Os tratamentos térmicos são limitados pela eventual ocorrência de defeitos secundários, como

rachaduras e deformações, além das perdas na resistência mecânica devido à degradação parcial da parede celular (WELZBACHER et al., 2008).

Nesse contexto, o tratamento termomecânico é a alternativa mais promissora para favorecer a maior resistência mecânica da madeira (WELZBACHER et al., 2008; GONG et al., 2010). Este tratamento, aqui denominado de densificação termomecânica, é conhecido desde meados do Século XX (HILL et al., 2012; ARRUDA e DEL MENEZZI, 2013; PERTUZZATTI et al., 2018). Apesar dos muitos estudos existentes sobre a densificação de madeira maciça, a utilização desta técnica ainda é escassa em escala comercial. Uma das aplicações mais recorrentes é em lâminas de madeira destinadas à produção de painéis compensados, conforme citado por Arruda e Del Menezzi (2013) e Bekhta et al. (2017). No geral, este tratamento é aplicado em madeiras de baixa densidade, nas quais são possíveis maiores taxas de compactação devido a sua menor dureza e maior porosidade, além de geralmente possuírem menor valor comercial, o que possibilita o maior valor agregado ao produto final.

A densificação termomecânica pode ser dividida em duas etapas sequenciais: (I) pré-aquecimento da madeira em condição úmida; (II) prensagem a quente e resfriamento. A primeira etapa promove o inchamento das paredes da célula lenhosa e a termoplastificação da lignina, resultando em uma estrutura menos rígida e com características “viscoelásticas” (LAINE et al., 2013; RAUTKARI et al., 2013; PERTUZZATTI et al., 2018). A segunda etapa consiste da compactação gradual da madeira, no sentido perpendicular às fibras, reduzindo a proporção volumétrica de espaços vazios (porosidade) em relação à fração de parede celular (LAINE et al., 2013; LAINE et al., 2016; PERTUZZATTI et al., 2018), conforme ilustrado na Figura 3. O produto resultante é um material maciço de elevada densidade e de melhor desempenho para o uso estrutural, uma vez que a densidade tem elevada correlação com os valores de resistência mecânica, principalmente a dureza (GONG et al., 2010; ARRUDA e DEL MENEZZI, 2013; PELIT et al., 2015; LAINE et al., 2016; BEKHTA et al., 2017).

Figura 3 – Representação esquemática da estrutura anatômica da madeira antes e após a densificação. Adaptado de Song et al. (2018).



O aumento da pressão ou da temperatura de prensagem pode não ter alta correlação com a resistência mecânica da madeira densificada. Isto ocorre porque, em condições mais drásticas, há o início do colapso estrutural das células lenhosas, resultando em fendilhamento superficial e deformações laterais que comprometem a qualidade físico-mecânica e visual da madeira densificada. Pertuzzatti et al. (2018), por exemplo, trabalhando com a taxa nominal de compactação de 1,75 vezes em relação à espessura inicial, observaram tendência de redução na resistência mecânica entre as madeiras densificadas nas temperaturas de 150 °C e 170 °C. Por outro lado, prensagens mais lentas ou de duração mais longa podem favorecer a densificação. Neste aspecto, Song et al. (2018), utilizando o tempo de prensagem de 24 horas, obtiveram maiores incrementos na resistência mecânica da madeira densificada quando comparados aos obtidos por Pertuzzatti et al. (2018) avaliando os tempos de 30 e 60 minutos. Apesar disso, os resultados obtidos neste segundo trabalho evidenciam a possibilidade de se trabalhar com tempos mais curtos de prensagem para reduzir os custos da densificação e favorecer a maior produtividade do processo.

O pré-tratamento hidrotérmico da madeira é outro aspecto que influencia positivamente na qualidade da densificação por promover a hidrólise parcial da parede rígida das células lenhosas e, conseqüentemente, tornar a madeira mais flexível e maleável à prensagem. A auto-hidrólise resultante deste tratamento, que utiliza apenas água em condições de elevada temperatura e pressão, inicia-se com a degradação preferencial das hemiceluloses e de alguns extrativos hidrossolúveis (CARVALHO et al., 2015). Entretanto, o aumento exagerado da temperatura pode resultar em excessivas perdas de massa, em especial da fração celulósica, que comprometem significativamente a resistência mecânica da madeira. A temperatura máxima para tal fim, portanto, deve estar limitada ao início efetivo da degradação da celulose durante a

auto-hidrólise que, segundo Yu e Wu (2010), acontece a partir de 180 °C. O tempo de duração do tratamento e as dimensões e a composição da madeira a ser utilizada são outras variáveis relevantes a serem consideradas no processo.

Além das variáveis anteriormente citadas, a utilização de reagentes químicos pode ser avaliada com o intuito de reduzir o tempo e a temperatura de tratamento ou de promover a degradação seletiva da hemiceluloses, sem atingir significativamente os demais componentes da madeira. A redução do pH com reagentes ácidos, por exemplo, é uma alternativa para aumentar a eficiência do tratamento de pré-hidrólise em temperaturas mais brandas. A acidificação do meio líquido, com ácidos minerais diluídos ou ácidos orgânicos, pode promover a despolimerização mais seletiva das hemiceluloses sem que haja a desestruturação excessiva da parede celular (CARVALHO et al., 2015). Apesar de terem menor eficiência hidrolítica que os ácidos minerais, a utilização de ácidos orgânicos pode ser vantajosa para a hidrólise parcial de biomassa por serem menos corrosivos, menos perigosos durante o manuseio e com menor potencial causador de impactos ambientais, além de terem baixa reatividade com a celulose. Dentre os ácidos orgânicos mais estudados para a hidrólise de matérias-primas lignocelulósicas estão os ácidos acético e oxálico (LYNAM et al., 2011; LACERDA et al., 2015).

Song et al. (2018), entretanto, sugerem que a remoção parcial da lignina seja a melhor via para reduzir a rigidez da parede celular dos tecidos lenhosos, possibilitando assim a maior taxa de compactação da madeira. Esses autores submeteram diferentes madeiras ao pré-tratamento com reagentes alcalinos (NaOH e Na₂SO₃) para a sua deslignificação parcial, seguido pela densificação termomecânica. Esta combinação de tratamentos possibilitou a redução da espessura da madeira para até 22% em relação à espessura inicial, o que resultou em expressivos aumentos de até três vezes na densidade e de mais de 11 vezes na resistência mecânica. Segundo esses autores, a rota proposta mostrou-se eficaz para diversas espécies de madeira, produzindo materiais com valores de resistência comparáveis a muitos tipos de metais e ligas estruturais, contudo sendo mais leves e de baixo custo.

A partir disso, abre-se a possibilidade para diferentes estudos sobre métodos de modificação e/ou remoção parcial de lignina da madeira visando maximizar os ganhos com a posterior densificação. Em substituição aos reagentes alcalinos, que são corrosivos e com maior potencial impactante, pode-se, por exemplo, utilizar solventes orgânicos, como álcoois e cetona, associados à pré-hidrólise nas rotas denominadas de tratamentos organossolve, os quais visam a solubilização das moléculas clivadas de lignina (CHIO et al., 2019). Todavia, a modificação e/ou remoção da lignina para a produção de madeiras densificadas, seja por vias alcalinas ou

organossolve, deve ser melhor estudada antes da sua aplicação em escala comercial. Apesar de maximizar o aumento na resistência mecânica por meio da densificação, a remoção da lignina pode influenciar negativamente à estabilidade dimensional e à durabilidade natural da madeira densificada, reduzindo o seu potencial de utilização em ambientes com eventual exposição direta à água ou aos agentes biodeterioradores.

A lignina exerce funções relevantes à madeira, especialmente quando esta é destinada aos usos estruturais e externos. Trata-se do principal agente aglutinante entre as células lenhosas e responsável pela impermeabilidade parcial da madeira devido à baixa higroscopicidade das suas moléculas, além de serem a barreira de proteção natural às cadeias celulósicas contra degradação por agentes bióticos e abióticos (BAMI e MOHEBBY, 2011). Além disso, por suas propriedades termoplásticas, a lignina é o principal agente de consolidação da madeira densificada sem que ocorra o retorno em espessura após a prensagem. A baixa estabilidade dimensional é citada como o principal desafio para a expansão industrial das madeiras densificadas, uma vez que elas têm maior inchamento irreversível (*springback*) que a madeira *in natura* quando expostas à água por longos períodos de tempo (WELZBACHER et al., 2008; GONG et al., 2010; BAMI e MOHEBBY, 2011; PELIT et al., 2015; LAINE et al., 2016; BEKHTA et al., 2017). Tu et al. (2014) citam que esse inchamento se deve a dissipação da energia elástica armazenada na estrutura semicristalina da celulose durante a densificação.

Outro aspecto que deve ser avaliado sobre a madeira densificada é quanto a sua trabalhabilidade, uma das características que faz da madeira um material tão demandado por diferentes setores construtivos. As modificações composicionais e estruturais resultando da pré-hidrólise e densificação termomecânica da madeira podem resultar em dificuldades operacionais nas atividades de corte, usinagem e de fixação das madeiras densificadas para construção de estruturas e produtos engenheirados de maiores dimensões. Considerando a fixação por meio da colagem, por exemplo, a baixa porosidade das madeiras densificadas pode reduzir a resistência da linha de cola entre elas. Conforme discutido por Albino et al. (2012), esta resistência depende da adequada penetração do adesivo na superfície da madeira, o que pode ser negativamente afetado pela baixa porosidade da mesma.

3.3. Pinus e a Silvicultura no Brasil

O cultivo de espécies arbóreas para fins comerciais começou relativamente tarde no Brasil. De acordo com os dados históricos, espécies de *Eucalyptus* (gênero de folhosas)

provenientes da Austrália compuseram as primeiras plantações florestais brasileiras, implantadas no início do Século XX para suprir a demanda por madeira das ferrovias do Estado de São Paulo (BRANCOLION et al., 2013). As plantações comerciais de *Pinus* (gênero de coníferas) foram iniciadas a partir da década de 50 do mesmo século, quando foi avaliado o potencial de implantação de várias espécies trazidas, principalmente, da América do Norte. Algumas dessas espécies apresentaram baixa adaptabilidade às condições edafoclimáticas brasileiras e foram abandonadas logo em seguida (EMBRAPA, 2008). As maiores expansões nas áreas plantadas de ambos os gêneros foram observadas a partir da década de 70 com a criação dos programas de incentivo financeiro à produção florestal para fins econômicos.

O setor florestal brasileiro se desenvolveu rapidamente desde então. Incrementos graduais na produtividade média anual de suas plantações tornaram a silvicultura brasileira reconhecida mundialmente e o Brasil tornou-se um dos principais competidores dentro do mercado internacional de madeira e produtos derivados. Além das condições edáficas e climáticas favoráveis observadas na maior parte do país, esse grande desenvolvimento foi obtido a partir da seleção de sementes e propagação clonal, incrementos na fertilização, controle fitopatológico, mecanização florestal e silvicultura de precisão, suportados pelas indústrias, universidades e outros centros de pesquisa (STAPE et al., 2010; VITAL et al., 2013; FIGUEIRÓ et al., 2019). Tudo isso possibilitou a consolidação de diversas indústrias de base madeireira no Brasil, tais como de celulose e papel, energia e carvão vegetal, painéis reconstituídos e de madeira serrada para construção civil.

Atualmente, *Eucalyptus* e *Pinus* são os principais gêneros florestais plantados em todo território brasileiro. De acordo com o relatório da Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2019), a área ocupada com plantios florestais no Brasil foi igual a 78332 km² em 2018, o que representa aproximadamente 0,92% do território nacional. As espécies mais cultivadas são do gênero *Eucalyptus*, com 72,5% dessa área, seguido pelo *Pinus* com 20,1%. Os 7,4% remanescentes são compostos por diversas espécies, tais como seringueira (*Hevea brasiliensis*), acácia (*Acacia mearnsii* e *Acacia mangium*), teca (*Tectona grandis*) e paricá (*Schizolobium amazonicum*), do grupo das folhosas, e pinheiro-brasileiro (*Araucaria angustifolia*), do grupo das coníferas.

Conforme pode ser observado na Figura 4, a área plantada com *Eucalyptus* e *Pinus* no Brasil vem se alterando ao longo dos últimos anos. Enquanto para o primeiro gênero observa-se a expansão contínua das áreas plantadas, o segundo gênero aparenta estagnação e até mesmo redução. As maiores reduções foram observadas no estados do Sudeste – São Paulo e Minas Gerais – que ocupavam, respectivamente, a quarta e a quinta posição de maiores produtores de

Pinus no Brasil durante esse período (Figura 5). Nestes estados, o gênero *Eucalyptus* já atende atualmente a quase totalidade da demanda industrial por madeiras, tais como nos setores de papel e celulose, carvão e energia e painéis reconstituídos. Reduções da área plantada de pinus também foram constatadas na região Sul. No Paraná, o maior produtor brasileiro de pinus, mais de 22 mil hectares deixaram de ser cultivado com este gênero florestal entre 2006 e 2018.

Figura 4 – Área total de plantações florestais de *Eucalyptus* e *Pinus* para fins comerciais no Brasil durante o período de 2006-2018. Adaptado de IBÁ (2014) e IBÁ (2019).

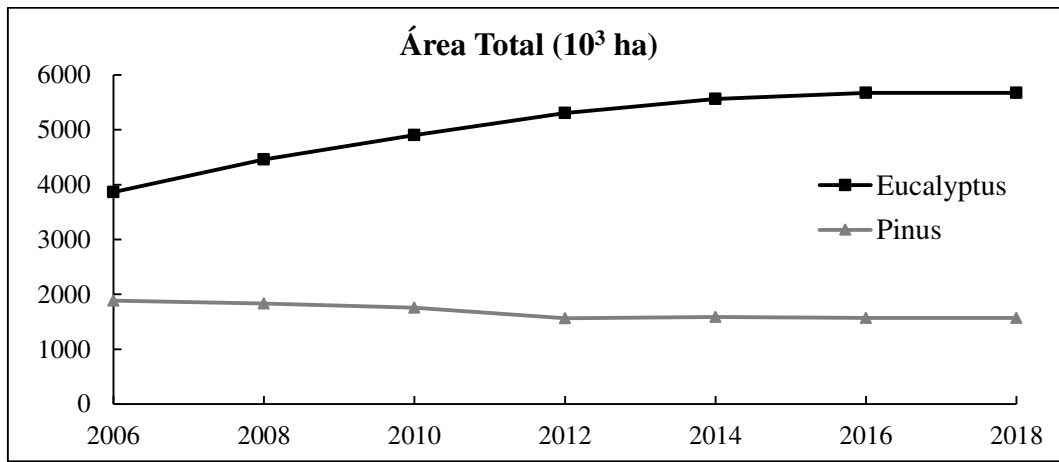
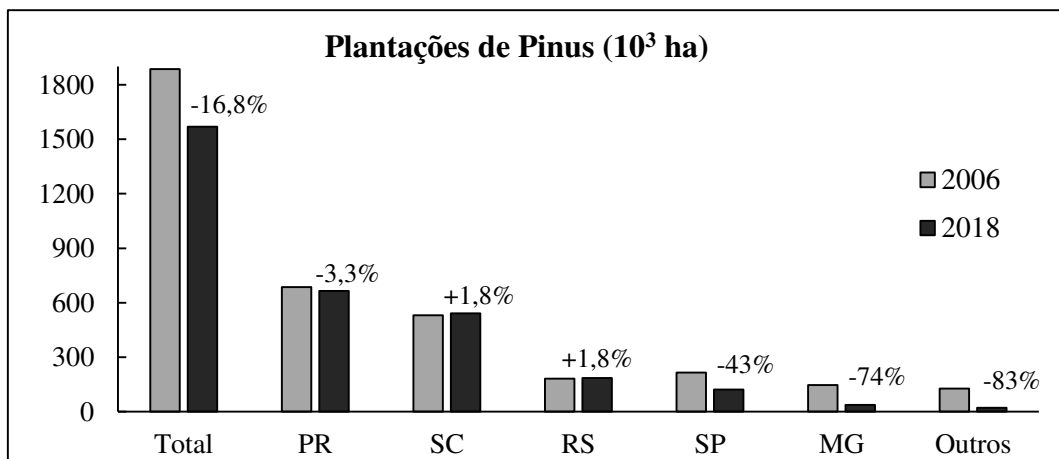


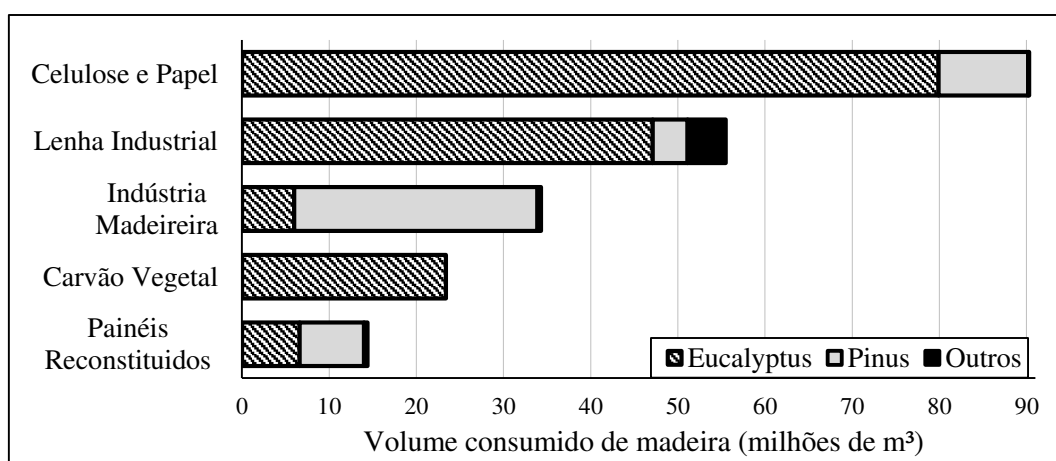
Figura 5 – Área total e variação percentual das plantações de *Pinus* no Brasil e nos seus principais estados produtores entre 2006 e 2018. Adaptado de IBÁ (2014) e IBÁ (2019).



Apesar da redução proporcional do seu plantio em relação ao das espécies de eucalipto, a madeira de pinus continua valorizada em alguns setores tradicionais da indústria brasileira de base florestal. Conforme descrito na Figura 6, considerando apenas a madeira oriunda de plantios florestais no ano de 2018, as espécies de pinus foram responsáveis por mais de 81% do total consumido por serrarias e demais indústrias madeireiras, 51,5% por indústrias de

painéis reconstituídos e 11,6% por indústrias de papel e celulose. Além de ter uma alta produtividade volumétrica anual, em torno de $30,1 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$ segundo dados do IBÁ (2019), a madeira de pinus é preferida por esses setores por ser de fácil trabalhabilidade, ter baixa tensão de crescimento, coloração clara e produzir polpa celulósica do tipo “fibra longa”. Em outros setores, entretanto, as madeiras do gênero *Pinus* são consideradas de qualidade inferior e de baixa aceitação, tais como para a produção de carvão vegetal, peças de uso estrutural e externo, pisos e instrumentos musicais. Dentre as justificativas estão os seus valores relativamente baixos de densidade, dureza, resistência mecânica e durabilidade natural.

Figura 6 – Consumo volumétrico de madeira oriunda de plantios florestais por cada setor industrial no Brasil em 2018. Adaptado de IBÁ (2019).



As principais espécies de pinus cultivadas comercialmente no Brasil são o *Pinus taeda* e o *Pinus elliottii*. Ambas as espécies são tolerantes à geada e comumente utilizadas nos estados da região Sul, São Paulo e em algumas regiões serranas de Minas Gerais (EMBRAPA, 2008). O *P. taeda* é a principal espécie destinada à produção de polpa celulósica de fibra longa devido a sua alta produtividade volumétrica de madeira e ao baixo teor de resinas. O *P. elliottii* é a principal espécie utilizada para a produção de madeira serrada e resinas, sendo caracterizado pela baixa proporção de lenho juvenil e por propriedades físico-mecânicas relativamente satisfatórias para alguns setores da construção civil e de produção de móveis. Além dessas espécies, muitas outras são cultivadas em menor proporção no Brasil, tais como *P. palustris*, *P. patula*, *P. caribaea*, *P. oocarpa*, *P. maximinoi*, *P. greggii*, *P. tecunumanii*, *P. chiapensis*, *P. kesiya* e *P. merkusii*. Destaque para o *P. caribaea* e o *P. oocarpa*, de origens tropicais, que apresentam boa adaptação às regiões mais quentes do país (EMBRAPA, 2008).

4. METODOLOGIA

4.1. Local

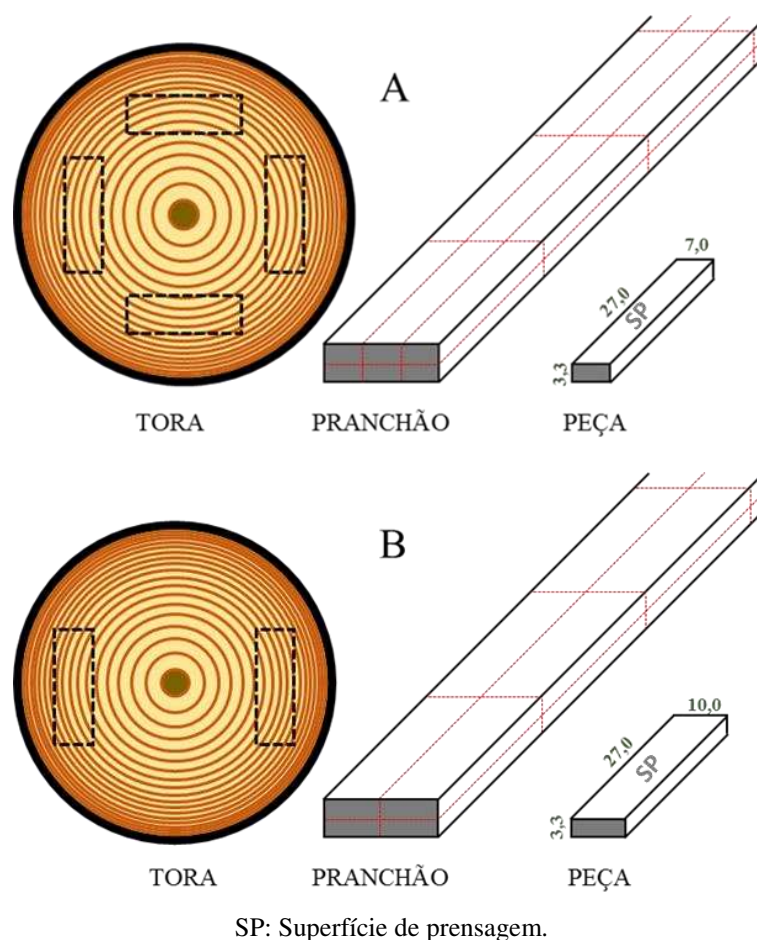
Os experimentos desta pesquisa foram conduzidos, em sua maior parte, no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM), vinculado ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa (UFV), com exceção aos tratamentos de pré-hidrólise dos experimentos I e II, realizados no Laboratório de Celulose e Papel, vinculado ao mesmo Departamento; às análises de tomografia de raios-X, realizadas no Departamento de Entomologia (UFV); e às análises termogravimétricas, realizadas no Departamento de Ciência e Tecnologia da Madeira (UFLA).

4.2. Material

Utilizou-se madeira de *Pinus elliottii* proveniente de um plantio experimental localizado no campus principal da Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, Brasil. As peças de madeira foram retiradas da região mediana entre a medula e a casca das duas primeiras toras, com quatro metros cada, de uma única árvore com diâmetro aproximado de 70 cm. Este procedimento foi adotado a fim de garantir a menor variabilidade entre as peças, especialmente em relação à densidade básica e à orientação e espessura média dos anéis de crescimento.

Da primeira tora foram retiradas peças com dimensões de 3,3 cm de espessura (sentido radial), 7 cm de largura (sentido tangencial) e 27 cm de comprimento (sentido longitudinal) para os experimentos I e II (Figura 7A). Estas dimensões foram definidas de acordo com a capacidade volumétrica do reator utilizado para o tratamento hidrotérmico. Da segunda tora foram retiradas peças com dimensões de 3,3 cm de espessura, 10 cm de largura e 27 cm de comprimento para o experimento III (Figura 7B). Esta largura foi definida para maximizar o número de corpos de prova para o teste de resistência na linha cola realizado somente neste experimento.

Figura 7 – Esquema de corte das duas toras de *Pinus elliottii* para a confecção das peças de madeira utilizadas nos experimentos I e II (A) e III (B).



Realizou-se a seleção visual das melhores peças de madeira, eliminando aquelas com a presença de nós, rachaduras ou expressivas diferenças visuais na orientação e espessura dos anéis de crescimento em relação aos demais. Após uma semana de acondicionamento em ambiente fechado para estabilização da umidade, aferiu-se a massa de cada uma das peças, as quais foram posteriormente mantidas em embalagens plásticas devidamente vedadas para evitar variações nos valores de umidade durante os tratamentos. O valor médio de umidade obtido a partir de seis peças controles foi utilizado para estimar o massa seca das demais.

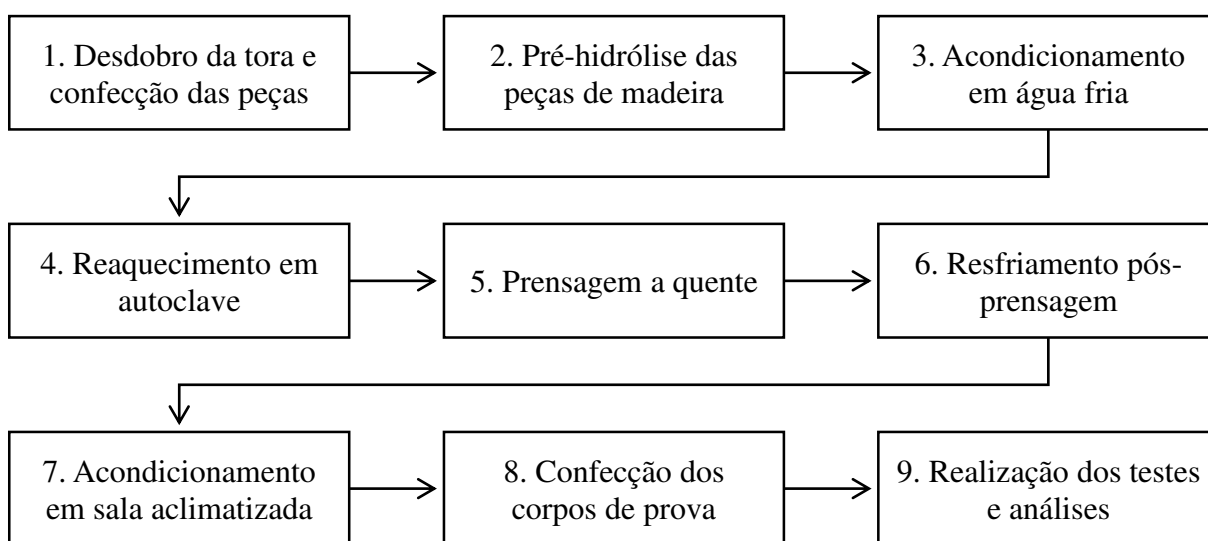
4.3.Procedimento experimental

4.3.1. Sequência geral

Os experimentos descritos nesta seção foram conduzidos na sequência geral de etapas descritas na Figura 8, começando pelo desdobro das toras de *Pinus* e a confecção das peças de madeira. Estas foram submetidas aos diferentes tratamentos de pré-hidrólise avaliados neste

estudo e, posteriormente, mantidas imersas em água, à temperatura ambiente, até a etapa de reaquecimento para a densificação termomecânica. Esta, por sua vez, consistiu da prensagem a quente, em dois estágios de pressão, seguido pelo período de resfriamento. Por fim, as madeiras densificadas, além da testemunha, foram mantidas em sala de aclimatização para a posterior confecção dos corpos de prova e preparo das amostras para a sua caracterização.

Figura 8 – Sequência de etapas utilizadas para a pré-hidrólise e densificação termomecânica da madeira de *Pinus*.



O ciclo de prensagem foi realizado em dois estágios sequenciais de pressão, seguido pelo resfriamento (Figura 9). As pressões de prensagem foram definidas a partir de testes preliminares, tendo como base os parâmetros utilizados por Pertuzzatti et al. (2018) para densificação de madeira de pinus e eucalipto. A densificação termomecânica foi realizada em uma prensa hidráulica com área útil de 40 cm x 40 cm e aquecimento nos dois pratos. A espessura nominal foi controlada com barras de aço colocadas entre esses pratos, limitando-se o fechamento dos mesmos em até 60, 50, 40 ou 30% da espessura inicial das peças de madeira.

Conforme ilustrado na Figura 10, as peças de madeira, previamente reaquecidas em autoclave com água, foram colocadas espaçadamente entre os pratos já aquecidos na temperatura desejada. Após a prensagem em dois estágios, o aquecimento foi desligado e a pressão reduzida ao mínimo, permanecendo nestas condições para o resfriamento parcial das peças densificadas até temperaturas inferiores a 100 °C. Este período de resfriamento foi necessário para evitar-se o colapso interno da madeira em decorrência da elevada pressão de

vapor gerada durante a prensagem a quente. Em seguida, o prato superior foi suspenso, finalizando-se o processo.

Figura 9 - Ciclo de prensagem em dois estágios e de resfriamento das peças de madeira durante a densificação termomecânica.

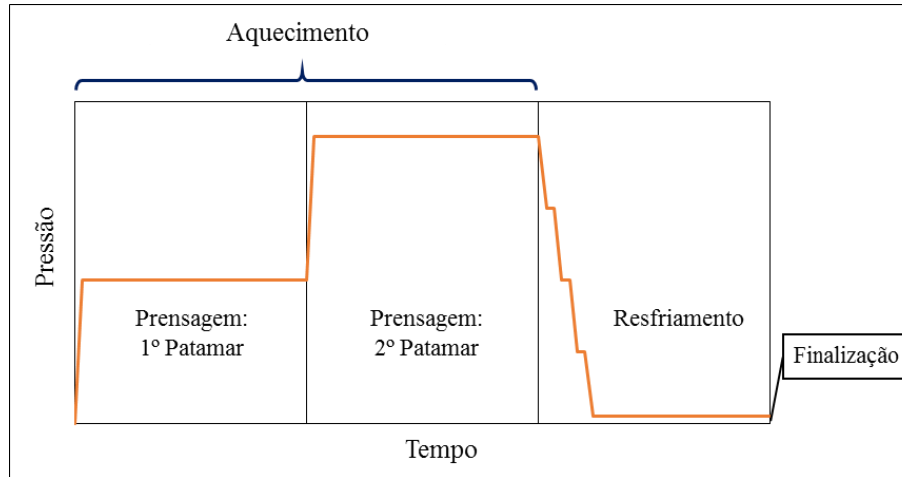
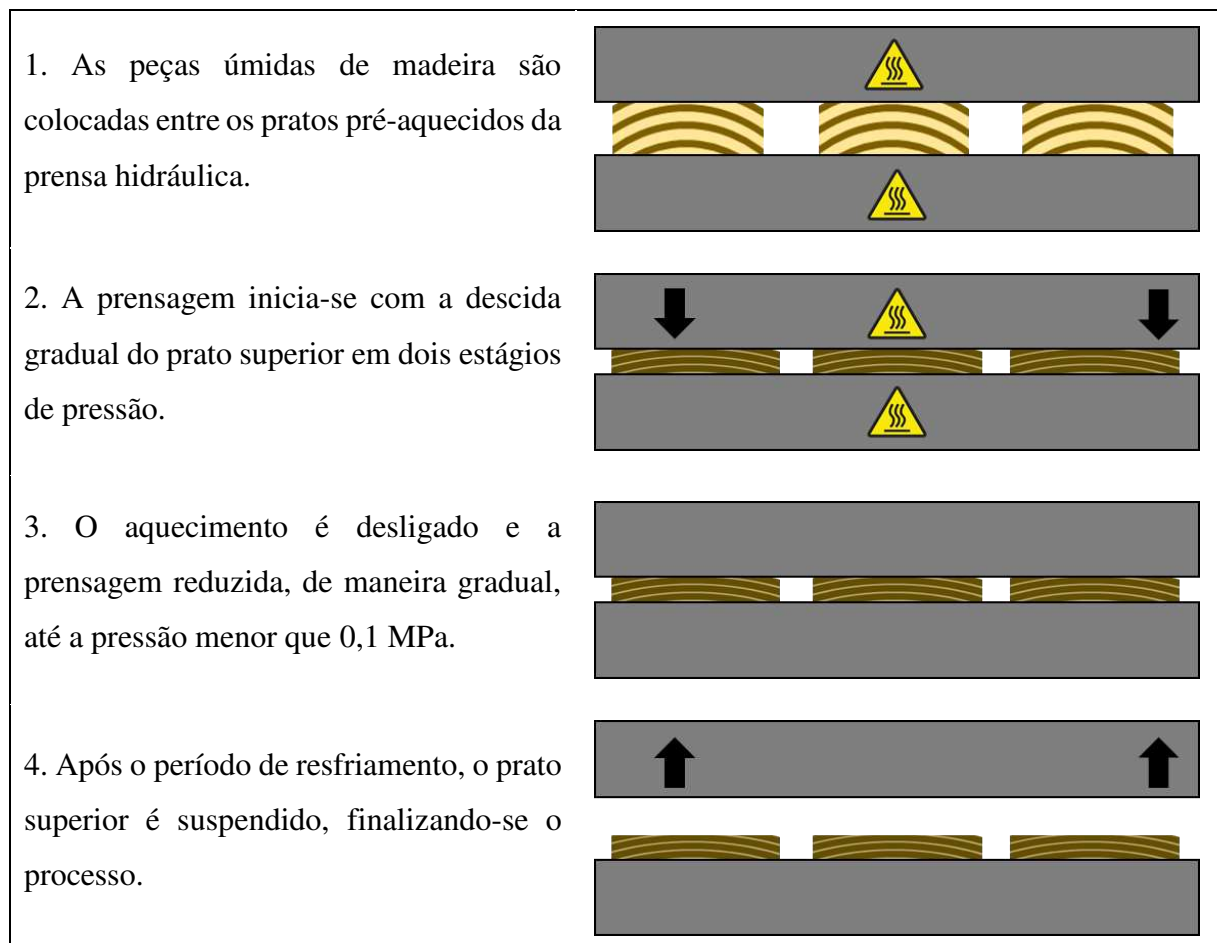


Figura 10 - Sequência de etapas para a densificação termomecânica da madeira de *Pinus*.



4.3.2. Experimento I

Para cada tratamento hidrotérmico, doze peças de madeira, com aproximadamente 70%_{b.s.} de umidade, e oito litros de água potável foram inseridos dentro de um reator Parr (*Floor Stand Reactor*) de 18,75 litros. Esta proporção foi definida a partir de testes preliminares considerando a capacidade do equipamento e a quantidade mínima de água necessária para cobrir todas as peças até a finalização do tratamento. Após o fechamento do reator, os sistemas de aquecimento e de circulação da água foram acionados. O tempo de residência de 60 minutos foi contabilizado a partir do momento em que a temperatura de cada tratamento foi atingida.

Findado esse tempo, o aquecimento e a circulação foram desligados e a pressão interna do reator reduzida a zero através da válvula de escape conectada ao sistema de resfriamento, pela qual era possível a remoção e condensação controlada dos vapores de água e dos compostos hidrolisados oriundos da degradação parcial da madeira. Em seguida, o reator foi aberto e as peças de madeira removidas e imersas em água à temperatura ambiente, a fim de cessar a sua degradação.

Posteriormente, para cada rodada de densificação, quatro peças tratadas de madeira foram reaquecidas em água por 20 minutos dentro de uma autoclave vertical a 125 °C. Imediatamente após esta etapa, as madeiras saturadas foram levadas à prensa hidráulica pré-aquecida a 130 °C. A prensagem foi realizada em dois patamares sequenciais de pressão com duração de 30 minutos cada, totalizando 60 minutos ao todo. Em seguida, o aquecimento foi desligado e a pressão gradualmente reduzida a $\pm 0,1$ MPa, permanecendo nesta condição por mais 30 minutos até o momento que o prato superior da prensa foi elevado.

Foram avaliadas três temperaturas de auto-hidrólise (tratamento hidrotérmico) combinadas a dois ciclos de prensagem para a densificação termomecânica das peças de madeira (Tabela 1). A pressão máxima de cada tratamento foi limitada à condição mais severa, na qual até 50% das peças densificadas apresentassem defeitos aparentes, como rachaduras, fissuras superficiais e/ou deformações laterais.

Tabela 1 – Variáveis utilizadas durante o tratamento de pré-hidrólise e densificação termomecânica da madeira de pinus

Temperatura de Pré-hidrólise	Densificação			Espessura Nominal (%)	Defeitos Aparentes
	Ciclo de Prensagem	1º patamar (MPa)	2º patamar (MPa)		
125 °C	I	2	4	60	Não
	II	3	5	50	Sim, ≤ 50%
150 °C	I	3	5	50	Não
	II	3	5	40	Sim, ≤ 50%
175 °C	I	3	5	40	Não
	II	4	8	30	Poucos

4.3.3. Experimento II

No geral, os procedimentos utilizados no segundo experimento foram similares aos descritos anteriormente no item 4.3.2, com exceção da temperatura única de pré-hidrólise a 175 °C e das três condições de tratamento:

- Auto-hidrólise: Água potável.
- Organossolve: Solução contendo 50%_{v/v} de água potável e 50%_{v/v} de etanol (C₂H₅OH).
- Alcalina: Solução contendo água e 5%_{m/m} de hidróxido de sódio (NaOH) em relação à massa seca total da madeira a ser tratada.

Além das diferenças do ciclo de prensagem, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 - Variáveis utilizadas para o tratamento de pré-hidrólise e densificação termomecânica da madeira de pinus

Tratamento de Pré-hidrólise	Densificação			Defeitos Aparentes
	1º patamar (MPa)	2º patamar (MPa)	Espessura Nominal (%)	
Auto-hidrólise	4	8	30	Poucos
Organossolve	4	8	30	Sim, ≤ 50%
Alcalino	4	8	30	Poucos

4.3.4. Experimento III

Para cada tratamento de pré-hidrólise, 14 litros de água potável foram colocados dentro de um cilindro de aço com volume interno de 0,05 m³, no qual era adicionado o reagente desejado: NaOH ou Ácido oxálico. Após a solubilização do reagente, 16 peças de madeira, com

aproximadamente 40%_{b.s.} de umidade, foram imersas na solução. Esta foi mantida em ebulição (temperatura próxima a 100 °C) por sete horas com aquecimento direto ao cilindro. Por ser um sistema de tratamento aberto com perda de água por evaporação, foi necessário a sua reposição constante para manter o mesmo volume de líquido durante todo o tratamento. Transcorrido este período, as peças foram retiradas, lavadas e mantidas em água fria até a etapa de prensagem.

As soluções utilizadas foram:

- NaOH 5%: Solução contendo água potável e 5%_{m/m} de hidróxido de sódio em relação à massa seca total das peças de madeira.
- NaOH 7%: Solução contendo água potável e 7%_{m/m} de hidróxido de sódio em relação à massa seca total das peças de madeira.
- Ácido Oxálico 5%: Solução contendo água potável e 5%_{m/m} de ácido oxálico (C₂H₂O₄) em relação à massa seca total das peças de madeira.

Para a densificação termomecânica foi utilizado o mesmo procedimento descrito para os experimentos I e II com algumas adaptações (Tabela 3): apenas um ciclo de prensagem; três peças de madeira por prensagem; temperatura de ±150 °C; e tempo de resfriamento pós-prensagem de 40 minutos.

Tabela 3 - Variáveis utilizadas para a densificação das madeiras de pinus *in natura* e tratadas com NaOH ou com ácido oxálico

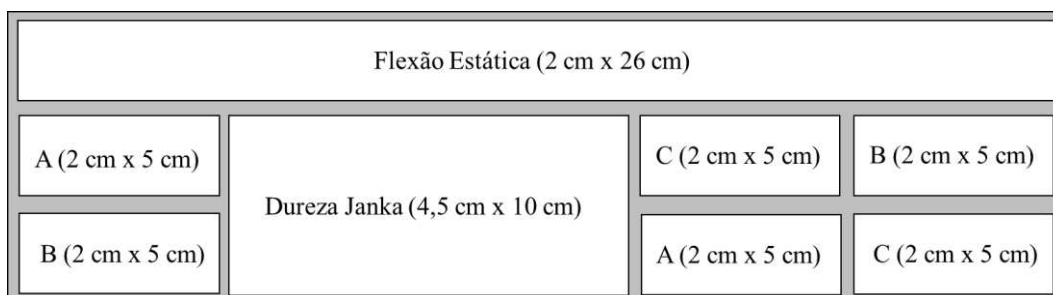
Tratamento	Densificação			Defeitos Aparentes
	1º Patamar (MPa)	2º Patamar (MPa)	Espessura Nominal (%)	
Densificado	3	5	40	Poucos
NaOH-5%/Densificada	3	5	40	Sim, ≤50%
NaOH-7%/Densificada	3	5	40	Poucos
Ác. Oxálico/Densificada	3	5	40	Não

4.3.5. Confecção dos corpos de prova

Os procedimentos adotados para a realização dos testes físicos e mecânicos foram adaptados da norma NBR 7190 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1997), com exceção do teste de resistência das juntas coladas de madeira, adaptado da norma NF B51-032 (NORME FRANÇAISE, 1981). As dimensões dos corpos de prova para os testes mecânicos foram reduzidas proporcionalmente as descritas pelas normas, uma vez que o tamanho das madeiras densificadas era inferior às dimensões padronizadas para os testes.

Para os experimentos I e II, as madeiras testemunha e densificadas foram acondicionadas em uma sala climatizada com temperatura de ± 23 °C durante quatro semanas. Posteriormente, obteve-se a espessura média de cada peça para a estimativa da taxa de compressão de cada tratamento. Em seguida, elas foram seccionadas em corpos de prova para os testes físico-mecânicos conforme o esquema ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Esquema de corte para a confecção dos corpos de prova para as análises físico-mecânicas nos experimentos I e II.

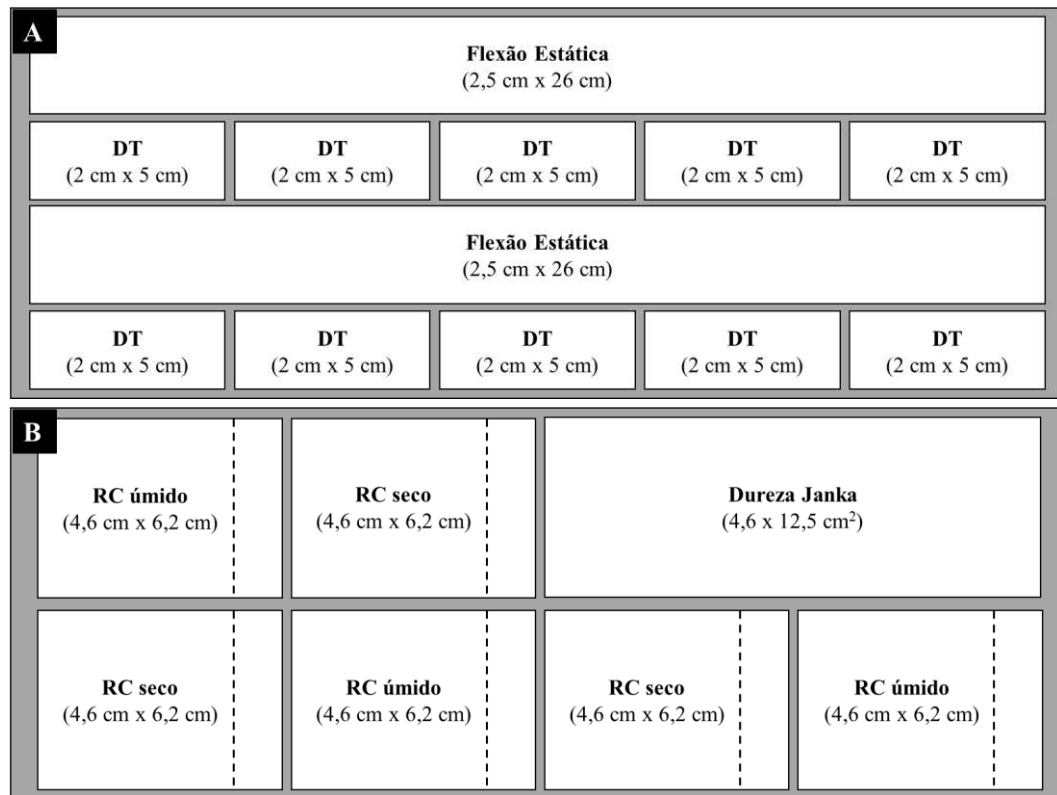


Sendo: A – Umidade de Equilíbrio Higroscópico e Densidade Aparente; B: Densidade Básica e Inchamento em Espessura; C: Resistência à Compressão Paralela.

Para o experimento III, após o período de aclimatização e a obtenção da espessura das peças de madeira densificada para a estimativa da taxa de compressão, elas foram reprocessadas nas dimensões padronizadas de 1,0 cm de espessura, 10 cm de largura e 27 cm de comprimento. Estas dimensões foram adotadas considerando a espessura mínima pós densificação e aclimatização, que no tratamento com ácido oxálico atingiu valores próximos a 1,20 cm, e as deformações laterais de algumas peças densificadas. Das 16 peças densificadas e reprocessadas, seis foram utilizadas para a caracterização físico-mecânica (exceto dureza Janka), conforme pode ser observado na Figura 12.

Os corpos de prova para o teste de resistência ao cisalhamento na linha de cola foram obtidos a partir das colagem das dez peças restantes em juntas duplas. Para tal, foi utilizado o adesivo resorcinol-fenol-formaldeído, com viscosidade média igual a 155 cP, pH 9,5 e teor de sólidos 57,8%. No momento da colagem, o adesivo foi misturado na proporção de 1:5 com o catalisador paraformaldeído em pó. A gramatura aplicada foi de 300 g.m⁻², sendo essa quantidade dividida entre as faces das duas madeiras. Após a aplicação do adesivo, as juntas duplas foram mantidas pressionadas durante 24 horas para a completa polimerização do mesmo. Após sete dias de condicionamento, confeccionou-se os corpos de prova das juntas coladas para o teste de cisalhamento.

Figura 12 - Esquemas de corte das juntas duplas coladas (A) e das peças simples (B) de madeiras testemunha e densificadas.



Sendo: RC – Resistência ao cisalhamento; DT – Demais Testes (Resistência a compressão paralela; densidade básica; densidade aparente; inchamento em espessura; e umidade de equilíbrio higroscópico).

4.3.6. Testes e Análises

A taxa de compactação foi obtida pela razão entre a espessura média de cada peça úmida de madeira antes da densificação e a espessura média da mesma em condição de equilíbrio higroscópico após a densificação.

Os corpos de prova para os testes de resistência à compressão paralela e à flexão estática (Módulos de Ruptura e Módulo de Elasticidade), dureza Janka e umidade de equilíbrio higroscópico foram mantidos em sala climatizada à temperatura de ± 23 °C até atingirem umidade de equilíbrio higroscópico para a realização dos respectivos testes; os quais foram realizados segundo a norma NBR 7190 (ABNT, 1997).

Os corpos de prova para o teste de resistência ao cisalhamento na linha de cola foram divididos em dois grupos, seguindo a norma NF B51-032 (NORME FRANÇAISE, 1981):

- Condição Seca: Testados após equilíbrio higroscópico;
- Condição Úmida: Imersos em água por 24 horas e testados a seguir.

A densidade básica foi determinada dividindo-se a massa seca de cada corpo de prova pelo respectivo volume úmido saturado, obtido a partir do método de imersão em água contido

na norma NBR 7190 (ABNT, 1997). Para a densidade aparente, utilizou-se os valores de massa e volume dos corpos de prova na umidade de equilíbrio higroscópico, sendo o volume obtido pelo método de imersão em mercúrio descrito por Vital (1984).

A tomografia de raios-X foi realizada com o equipamento digital Faxitron HP modelo LX-60 na intensidade de 45 kV. As imagens foram obtidas da superfície longitudinal às fibras dos corpos de prova na umidade de equilíbrio higroscópico.

A curva de inchamento em espessura foi elaborada a partir dos dados percentuais de variação dimensional entre os corpos de prova na condição seca e, posteriormente, na condição úmida, sendo esta aferida a 2, 8, 24, 48, 72 e 144 horas após a imersão em água.

Amostras representativas de madeira de cada tratamento foram reduzidas a partículas e selecionadas entre os conjuntos sobrepostos de peneiras nas granulometrias de 0,053 mm e 0,074 mm para a análise termogravimétrica e entre 0,250 mm e 0,420 mm para as análises colorimétrica e de composição química estrutural.

A análise termogravimétrica (TGA/DTG) foi realizada em um aparelho DTG-60H Shimadzu, em atmosfera de gás nitrogênio com vazão constante de 50 ml.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ até a temperatura máxima de 600 °C.

Para a análise colorimétrica, utilizou-se um colorímetro portátil Konica CM-2500D em contato direto com as amostras na umidade de equilíbrio higroscópico. O sistema de leitura de aparelho segue o sistema CIELab através dos índices L (luminosidade: escuro-claro); a* (coordenada verde-vermelho) e b* (coordenada azul-amarelo).

Para as análises de composição química, as amostras de madeira foram primeiramente submetidas à sequência de extração em etanol, tolueno e água quente para a determinação dos teores totais de extrativos. Posteriormente, as amostras livres de extrativos foram submetidas à hidrólise ácida completa em H₂SO₄ diluído. O teor de ligninas totais foi obtido a partir do somatório da fração sólida residual desta etapa, contabilizada como lignina Klason (insolúvel), e da lignina solúvel mensurada pela espectrofotometria da fração líquida. O teor de holoceluloses foi estimado a partir do total de 100% subtraídos os teores de extrativos totais e ligninas totais. Para essas análises, foram utilizadas as metodologias descritas por Goldschimid (1971), Gomide e Demuner (1986) e TAPPI (1996).

4.4.Delineamento experimental

Esta pesquisa foi dividida em três experimentos independentes, seguindo o arranjo de Delineamentos Inteiramente Casualizados (DIC), conforme descrito a seguir:

- **Experimento I:** Três temperaturas de pré-tratamento hidrotérmico (125 °C, 150 °C e 175 °C) combinadas a dois ciclos de prensagem (I e II), além da testemunha, totalizando sete tratamentos, com dez repetições cada.
- **Experimento II:** Três condições de pré-hidrólise (auto-hidrólise, organossolve e alcalino) combinadas a um ciclo de prensagem, além da testemunha, totalizando quatro tratamentos, com dez repetições cada.
- **Experimento III:** Três condições de pré-tratamento (NaOH-5%, NaOH-7% e Ácido Oxálico 5%) e uma condição sem pré-tratamento, combinadas a um ciclo de prensagem, além da testemunha, totalizando cinco tratamentos, com dezesseis repetições cada.





Primeiramente, os dados brutos de cada um dos três experimentos foram compilados, eliminando-se os dados mais discrepantes (“*outliers*”) e repetindo-os quando necessário. Após atendida a pressuposição de homogeneidade das variâncias, os dados foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) ao nível de 5% de significância e, quando observadas diferenças significativas, procedeu-se com os testes de média Tukey, utilizando-se o *software* Statistica Statsoft 7.0.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Experimento I

Na Tabela 4 são apresentados os índices colorimétricos, no sistema CIELab, das madeiras de pinus testemunha e densificadas. Observaram-se reduções graduais e significativas nas coordenadas L e *b em função do aumento na temperatura utilizada durante o pré-tratamento de auto-hidrólise. A redução nos valores de L (100: claro; 0: escuro) indica que as madeiras tratadas têm a coloração mais escura, enquanto a madeira testemunha tem a coloração mais clara. A redução nos valores *b (+120: amarelo; -120: azul) indica a coloração mais amarelada para a madeira testemunha e tonalidade mais neutra para as madeiras tratadas.

Tabela 4 – Análise colorimétrica das madeiras de pinus testemunha e densificadas em função dos pré-tratamentos de auto-hidrólise

Tratamento	L	*a	*b	Cor estimada
Testemunha	67,3 ^(0,9) a	10,1 ^(0,2) b	24,2 ^(0,2) a	
125 °C / Densificada	60,2 ^(0,3) b	9,8 ^(0,1) c	20,4 ^(0,2) b	
150 °C / Densificada	54,8 ^(0,2) c	12,1 ^(0,2) a	19,0 ^(0,4) c	
175 °C / Densificada	46,6 ^(0,4) d	9,2 ^(0,1) d	12,9 ^(0,1) d	

Médias ^(Desvio-padrão) seguidas de mesma letra não diferem entre si dentro de cada coluna pelo Teste Tukey a 5%. Sendo: L (luminosidade); *a (coordenada verde-vermelho); e *b (coordenada azul-amarelo).

A mudança de cor, observada em função da temperatura de pré-tratamento, é a primeira evidência das alterações químicas ocorridas durante a auto-hidrólise da madeira. O escurecimento e a redução na tonalidade do amarelo advêm, principalmente, das alterações ocorridas nas moléculas de ligninas e de alguns extrativos. A hidrólise parcial da madeira, com a exposição, eliminação e/ou oxidação de grupos cromóforos presentes nesses compostos, resulta em alterações significativas nos seus índices colorimétricos (PINCELLI et al., 2012; PERTUZZATTI et al., 2018). Na prática, madeiras com tonalidades mais escuras e homogêneas podem ter maior aceitação no mercado por razões estéticas e devido às semelhanças com muitas madeiras de espécies nativas de maior valor comercial. Todavia, nos mercados que tradicionalmente trabalham com pinus, essa mudança de cor pode não ser tão bem recebida.

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios de composição química das madeiras testemunha e densificadas. Observou-se que os teores de holoceluloses reduziram significativamente em função da temperatura utilizada durante os pré-tratamentos de auto-hidrólise, enquanto os teores de extrativos e ligninas aumentaram. As alterações observadas das madeiras tratadas a 175 °C em relação à testemunha foram de +139%, +22,8% e -17,2%, respectivamente, para os teores de extrativos, ligninas e holoceluloses. Essas variações reduziram a proporção entre os teores de holoceluloses e de ligninas de 2,4:1 na madeira testemunha para 1,6:1 na madeira densificada pós tratamento a 175 °C.

Tabela 5 – Composição química estrutural das madeiras de pinus testemunha e densificadas em função dos pré-tratamentos de auto-hidrólise

Tratamento	Extrativos (%)	Ligninas (%)	Holoceluloses (%)
Testemunha	3,8 ^(0,2) c	28,1 ^(0,3) c	68,1 ^(0,5) a
125 °C / Densificada	6,9 ^(0,5) b	29,1 ^(0,2) c	64,0 ^(0,6) b
150 °C / Densificada	6,4 ^(0,1) b	30,9 ^(0,5) b	62,7 ^(0,3) b
175 °C / Densificada	9,1 ^(0,2) a	34,5 ^(0,3) a	56,4 ^(0,5) c

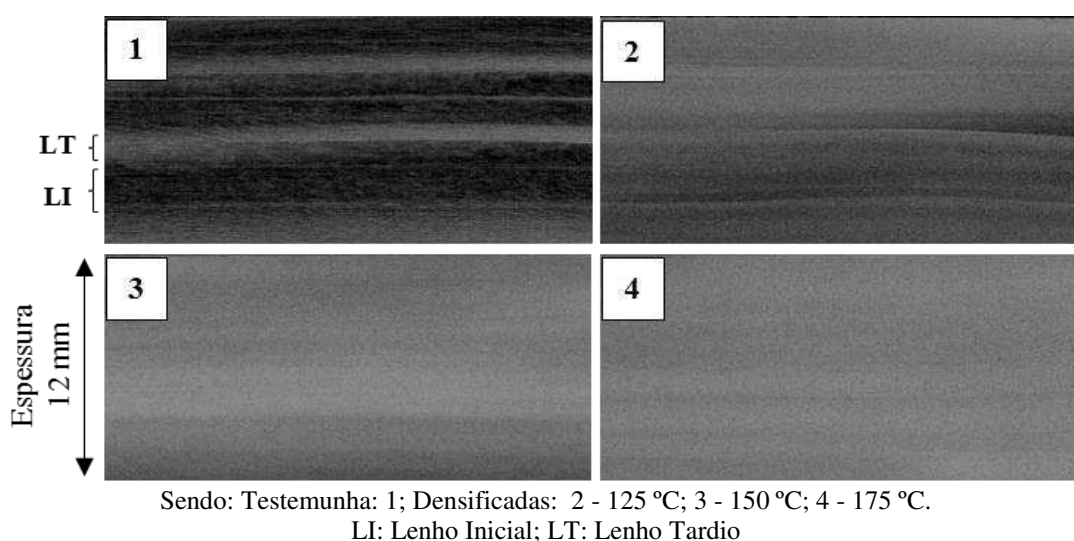
Médias ^(Desvio-padrão) seguidas de mesma letra não diferem entre si dentro de cada coluna pelo Teste Tukey a 5%.

Além das possíveis modificações ocorridas na lignina e nos extrativos, a principal alteração na composição da madeira durante a auto-hidrólise foi a redução nos teores de holoceluloses, que são os polissacarídeos estruturais presentes na parede celular. Esta auto-hidrólise ocorre em função do aumento na temperatura e da acidificação natural do meio aquoso durante o tratamento hidrotérmico, a partir da formação secundária de compostos orgânicos ácidos, tais como o ácido acético (CARVALHO et al., 2015; MORAIS et al., 2016; SANTOS et al., 2018). Por consequência, os teores de ligninas aumentaram proporcionalmente devido a sua maior concentração remanescente na madeira tratada. Apesar da hidrólise e solubilização de alguns extrativos, os seus teores também aumentaram devido a possível formação de “falsos extrativos”. Estes compostos de baixo peso molecular advêm da clivagem de compostos estruturais da parede celular, tornando-se solúveis à sequência de extração com água quente e solventes orgânicos utilizada durante a análise química (CARVALHO et al., 2015).

Na Figura 13 são apresentadas as imagens obtidas a partir da tomografia de raios-X das amostras testemunha e densificadas de pinus. Observou-se que os tratamentos de auto-hidrólise em temperaturas mais elevadas, seguidos pela densificação termomecânica, promoveram a homogeneização da estrutura interna da madeira. Na testemunha, destacam-se as faixas de

tonalidade mais escura, identificadas como sendo os lenhos iniciais (de baixa densidade), e as faixas de tonalidade mais clara, identificadas como sendo os lenhos tardios (de alta densidade). Por outro lado, observou-se que não há a mesma distinção entre esses dois tipos de lenho nas madeiras densificadas, especialmente para as peças do pré-tratamento a 175 °C, evidenciando a formação de um material com estrutura lenhosa mais compactada e homogênea.

Figura 13 – Imagens obtidas por tomografia de raios-X das madeiras de pinus testemunha e densificadas em função dos pré-tratamentos de auto-hidrólise.



Na Tabela 5 são apresentadas as taxas de compactação das madeiras densificadas, além dos valores médios das propriedades físicas destas madeiras e da testemunha. A taxa de compactação, as densidades aparente e básica e o inchamento em espessura aumentaram significativamente em função do pré-tratamento de auto-hidrólise e da pressão máxima de densificação, enquanto a umidade de equilíbrio higroscópico foi reduzida. A redução média de 2,5 vezes na espessura de peças de madeira, observada para o pré-tratamento a 175 °C seguido pela maior pressão de compactação (ciclo II de prensagem), resultou nos incrementos mais elevados de 63,4% e 81,3% para os valores de densidade básica e de densidade aparente, respectivamente, em relação à testemunha. As maiores reduções de umidade, de 32,5% e 33,1%, foram observadas nas madeiras tratadas hidrotermicamente a 150 e 175 °C, respectivamente, e densificadas na menor pressão (ciclo I de prensagem). Os maiores inchamentos, por sua vez, de até 9,5 vezes em relação ao inchamento da testemunha, foram observados nas madeiras tratadas a 150 °C e densificadas em ambos os ciclos de prensagem.

Tabela 5 – Taxa de compactação e propriedades físicas das madeiras de pinus testemunha e densificadas em função do pré-tratamento de auto-hidrólise e do ciclo de prensagem

Tratamentos		TC	DB	DA	UEH	IE
Testemunha		---	505 ⁽¹⁵⁾ e	604 ⁽¹¹⁾ e	16,6 ^(0,2) a	2,9 ^(0,1) d
125 °C	I	1,4 ^(0,0) f	556 ⁽⁴⁾ d	779 ⁽²⁵⁾ d	15,7 ^(0,6) a	9,3 ^(2,6) c
	II	1,8 ^(0,0) e	583 ⁽²⁶⁾ d	894 ⁽³⁶⁾ c	16,1 ^(0,8) a	16,4 ^(2,7) b
150 °C	I	2,0 ^(0,0) d	602 ⁽²⁵⁾ d	894 ⁽²⁶⁾ c	11,2 ^(0,3) c	24,9 ^(3,0) a
	II	2,2 ^(0,1) c	682 ⁽⁵¹⁾ c	999 ⁽⁵⁶⁾ c	12,8 ^(0,7) b	27,6 ^(5,1) a
175 °C	I	2,4 ^(0,1) b	738 ⁽²⁴⁾ b	924 ⁽³⁴⁾ b	11,1 ^(0,5) c	15,6 ^(1,9) b
	II	2,5 ^(0,1) a	825 ⁽¹⁰⁾ a	1095 ⁽⁶⁾ a	12,3 ^(0,8) b	11,7 ^(1,7) bc

Médias ^(Desvio-padrão) seguidas de mesma letra não diferem entre si dentro de cada coluna pelo Teste Tukey a 5%. Sendo: TC (Taxa de Compactação); DB (Densidade Básica - kg.m⁻³); DA (Densidade Aparente - kg.m⁻³); UEH (Umidade de Equilíbrio Higroscópico - %); IE (Inchamento em Espessura - %)

A degradação parcial da parede celular pela pré-hidrólise reduziu a sua rigidez estrutural, tornando a madeira mais maleável e flexível. Esta condição das peças pré-hidrolisadas, somado ao reaquecimento em água, foram fundamentais para a posterior densificação das mesmas. O inchamento da parede celular e a plasticização da lignina, além da remoção parcial dos polissacarídeos estruturais, possibilitaram a maior taxa de compactação sem a ocorrência de defeitos aparentes. O resultado visual nessa qualidade da densificação foi a presença mínima de fissuras superficiais e deformações laterais nas peças submetidas ao pré-tratamento a 175 °C, enquanto esses defeitos foram mais recorrentes nos tratamentos em temperaturas mais brandas, principalmente a 125 °C. Por essa razão, foi possível reduzir a espessura nominal utilizada durante a densificação das madeira tratadas a 175 °C, em contrapartida aos limites maiores para os demais tratamentos. Além de contribuir para maximizar a taxa de compactação e, conseqüentemente, o incremento de densidade, as alterações estruturais e composicionais da madeira densificada podem elevar a sua durabilidade, tornando-a mais resistente à biodeterioração, conforme discutido por Bami e Mohebbi (2011).

Durante a etapa de densificação, a maior parte da água presente na madeira foi eliminada devido aos elevados valores de pressão e temperatura do processo. Nesta secagem acelerada, a umidade da madeira foi reduzida da condição de saturação em água para a condição praticamente anidra em apenas 90 minutos. Em termos práticos, pode-se dizer que a densificação termomecânica é aplicável a madeiras recém-colhidas ou com altos teores de umidade, sem a necessidade de etapas de secagem prévias ou posteriores. Além disso, o pré-tratamento hidrotérmico, em conjunto com a densificação, reduziu a higroscopicidade da

madeira. Conforme descrito por Samaniego et al. (2013), a higroscopicidade é uma característica natural de todas as madeiras devido aos sítios acessíveis para a adsorção de água, tais como os grupos hidroxílicos das hemiceluloses. A redução da capacidade higroscópica das madeiras densificadas, portanto, é resultante das modificações ocorridas nesses sítios de adsorção e da dificuldade de acesso a eles. Consequentemente, mesmo em ambientes com elevada umidade relativa do ar, a tendência é que a madeira densificada seja tão estável quanto a madeira *in natura* (BEKHTA et al., 2017). Adicionalmente, a redução da umidade traz outras vantagens a sua utilização para diversos fins construtivos, tais como os aumentos na resistência mecânica e na durabilidade natural.

A prensagem a quente promoveu o rearranjo e a reestruturação dos elementos anatômicos da madeira, com a conseqüente redução do seu volume de “espaços vazios” que, no caso do pinus, é constituído principalmente pelo lúmen das traqueídes de lenho inicial. Essas modificações na estrutura microscópica da madeira resultaram em um material compactado com estrutura macroscópica mais homogênea, sem distinção entre os lenhos inicial e tardio, e com elevada concentração de massa lignocelulósica por unidade volumétrica. Portanto, a prensagem a quente, precedida pelo tratamento de auto-hidrólise, promoveu significativos incrementos nos valores de densidade básica e de densidade aparente da madeira.

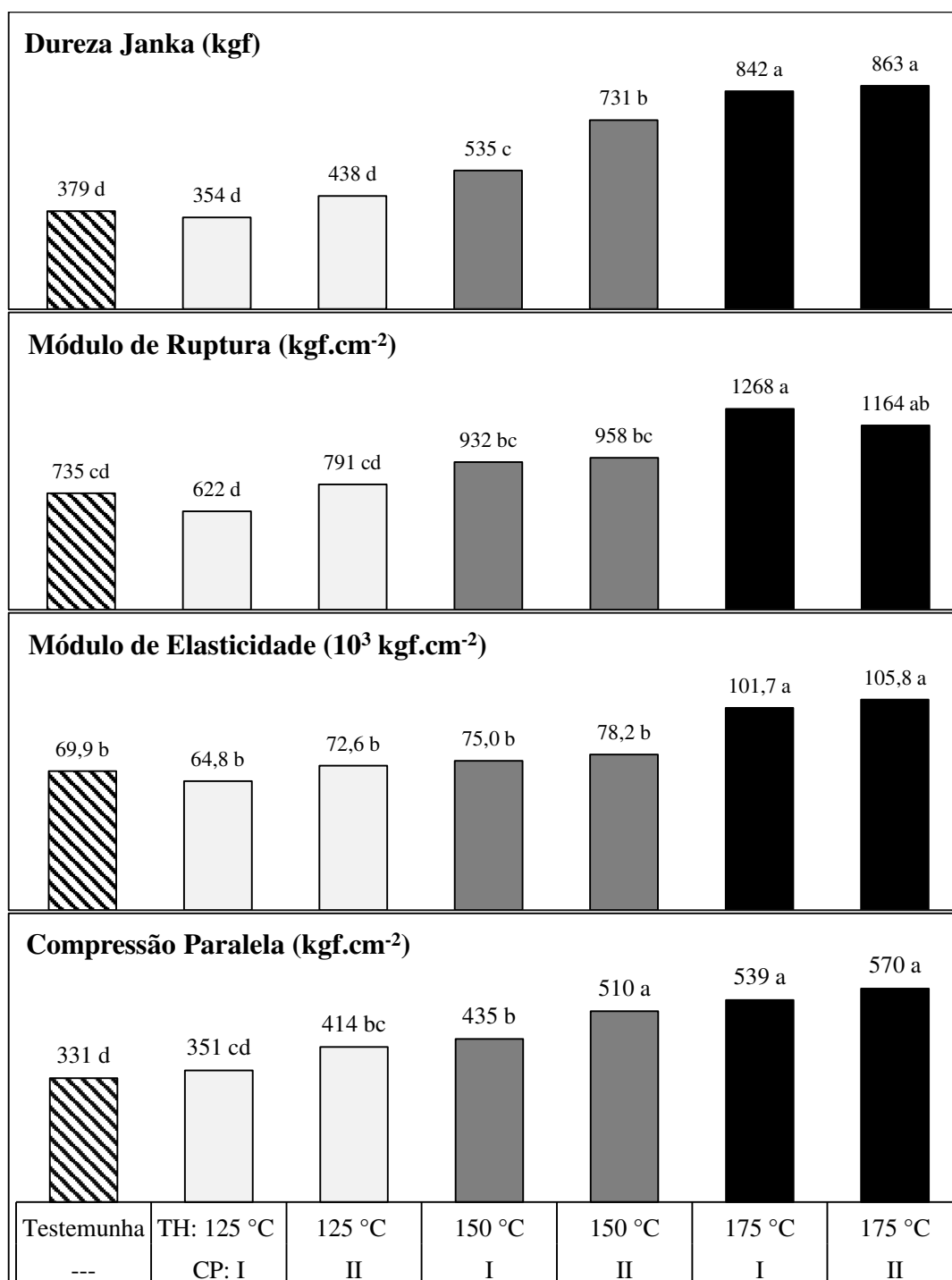
A densidade básica de 825 kg.m^{-3} , observada para as madeiras densificadas do pré-tratamento a $175 \text{ }^\circ\text{C}$ e do ciclo II de prensagem, é similar à densidade de muitas madeiras de folhosas comumente utilizadas em projetos estruturais no Brasil. Para fins de comparação, a madeira deste tratamento tem densidade equivalente às madeiras da classe mais alta de resistência (C60) entre as dicotiledôneas (folhosas), segundo a classificação utilizada pela norma NBR 7190 (ABNT, 1997); enquanto a testemunha tem densidade similar a classe mais baixa (C20). A madeira densificada desse tratamento assemelhasse à densidade básica das espécies brasileiras listadas pela Associação Nacional dos Produtores de Pisos de Madeira (ANPM, 2015), tais como a cabreúva-vermelha (*Myroxylon balsamum*) com 780 kg.m^{-3} ; a castanha-sapucaia (*Lecythis pisonis*) com 860 kg.m^{-3} ; o cumaru (*Dipteryx odorata*) com 870 kg.m^{-3} ; a maparajuba (*Manilkara bidentata*) com 800 kg.m^{-3} ; a muiracatiara (*Astronium lecointei*) com 790 kg.m^{-3} ; e a sucupira (*Bowdichia nitida*) com 800 kg.m^{-3} .

O inchamento irreversível pela imersão prolongada em água (*springback*) é o aspecto mais problemático entre as propriedades avaliadas neste estudo para as madeiras densificadas. A baixa estabilidade dimensional ocorre devido ao retorno em espessura do material densificado, uma vez que a consolidação dessa estrutura compactada acontece majoritariamente

por meio da termoplastização da lignina. Este mecanismo de adesão é caracteristicamente menos estável quando mantido em condição úmida por longos períodos de tempo, problema este relatado em muitas outras pesquisas envolvendo a densificação termomecânica de madeira. Além das deformações nas peças densificadas, o retorno em espessura pode minimizar os ganhos em resistência mecânica obtidos a partir da densificação. Por isso, a aplicação de substâncias impermeabilizantes é necessária para viabilizar o uso das madeiras densificadas em ambientes externos e/ou com exposição direta e prolongada à água. Welzbacher et al. (2008) e Pertuzzatti (2018), por exemplo, citam o pós-tratamento de termoretificação em óleo quente como alternativa promissora para aumentar a estabilidade das madeiras densificadas e reduzir o inchamento irreversível das mesmas, enquanto Gong et al. (2010) e Pelit et al. (2014) citam o tratamento térmico convencional para tal fim.

Na Figura 14 são apresentados os valores médios de resistência mecânica das madeiras testemunha e densificadas. Observaram-se aumentos graduais e significativos para as quatro propriedades avaliadas em função da temperatura de auto-hidrólise e do ciclo de prensagem. Os maiores valores de dureza Janka foram observados para as madeiras tratadas a 175 °C e densificadas em ambos os ciclos de prensagem, os quais foram 122% e 128% maiores que a testemunha, respectivamente. O maior incremento no módulo de ruptura foi observado para as madeiras tratadas a 175 °C e densificadas no ciclo I de prensagem (73%), enquanto no módulo de elasticidade foram observados nas madeiras do mesmo tratamento densificadas nos ciclos I e II de prensagem (46% e 51%, respectivamente). Os maiores incrementos de resistência à compressão paralela foram observados para a densificação das madeiras pré-tratadas a 175 °C no ciclo II de prensagem, as quais tiveram valores médios 72% maiores que testemunha.

Figura 14 – Resistência mecânica das madeiras de pinus testemunha e densificadas em função da temperatura de pré-hidrólise (TH) e do ciclo de prensagem (CP)



Colunas com médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Médias Tukey a 5%.





A densidade da madeira normalmente tem alta correlação direta com a sua resistência mecânica, uma vez que está associada a maior quantidade de biomassa lignocelulósica por unidade volumétrica na região onde o esforço mecânico for aplicado. Esta diferença é evidenciada entre as madeiras testemunha e densificadas deste estudo tanto para a dureza Janka

e a resistência à flexão, ambas aplicadas no sentido perpendicular, quanto para a compressão paralela às traqueídes. A madeira densificada, por ter a estrutura microscópica mais homogênea e com menores proporções de espaços vazios, tende a resistir a cargas mecânicas mais elevadas, sem sofrer deformações permanentes e/ou rupturas. Os incrementos nas propriedades mecânicas, resultantes da densificação, convertem a madeira de pinus em um material construtivo de melhor performance para finalidades estruturais e não-estruturais, diversificando assim o seu potencial de utilização. Com isso, agrega-se valor comercial a esse tipo de madeira, tornando-a mais competitiva dentro dos setores industriais, tais como de construção civil (PELIT et al., 2014).

5.2. Experimento II

Na Tabela 6 são apresentados os índices colorimétricos, no sistema CIELab, das madeiras testemunha e densificadas de pinus em função dos pré-tratamentos aplicados de auto-hidrólise, organossolve e alcalino. Observaram-se reduções significativas nas três coordenadas de cor das madeiras densificadas em relação à testemunha, principalmente em L (100: claro; 0: escuro) e *b (+120: amarelo; -120: azul). A redução nos valores de L indica que as madeiras tratadas têm a coloração mais escura, enquanto a testemunha tem a coloração mais clara. A redução nos valores de *b, por sua vez, evidencia a coloração mais neutra das madeiras tratadas e a tonalidade mais amarelada da testemunha. Não foram observadas diferenças significativas de cor entre os pré-tratamentos de auto-hidrólise e organossolve.

Tabela 6 – Análise colorimétrica das madeiras de pinus testemunha e densificadas em função das condições de pré-hidrólise

Tratamento	L	*a	*b	Cor
Testemunha	67,3 ^(0,9) a	10,1 ^(0,2) a	24,2 ^(0,2) a	
Auto-hidrólise/Densificada	46,6 ^(0,4) b	9,2 ^(0,1) c	12,9 ^(0,1) c	
Organossolve/Densificada	47,5 ^(0,5) b	9,1 ^(0,3) c	13,2 ^(0,2) c	
Alcalino/Densificada	47,5 ^(0,5) b	9,7 ^(0,3) b	13,6 ^(0,2) b	

Médias ^(Desvio-padrão) seguidas de mesma letra não diferem entre si dentro de cada coluna pelo Teste Tukey a 5%. Sendo: L (luminosidade); a* (coordenada verde-vermelho) e b* (coordenada azul-amarelo).

Na Tabela 7 são apresentados os valores médios de composição química das madeiras testemunha e densificadas. Observou-se que as três condições de pré-tratamento – auto-hidrólise, organossolve e alcalina – aumentaram significativamente os teores de extrativos e ligninas e reduziram os teores de holoceluloses. As maiores variações observadas foram de +147%, +22,8% e -17,2%, respectivamente, em relação aos teores iniciais de extrativos, ligninas e holoceluloses. Com a exceção do teor de extrativos do pré-tratamento alcalino, não foram observadas diferenças significativas na composição química entre as madeiras densificadas dos três tratamentos.

Tabela 7 – Composição química estrutural das madeiras de pinus testemunha e densificadas em função das condições de pré-hidrólise

Tratamento	Extrativos (%)	Ligninas (%)	Holoceluloses (%)
Testemunha	3,8 ^(0,2) c	28,1 ^(0,3) b	68,1 ^(0,5) a
Auto-hidrólise/Densificada	9,1 ^(0,2) a	34,5 ^(0,3) a	56,4 ^(0,5) b
Organossolve/Densificada	9,4 ^(0,1) a	32,1 ^(0,1) a	58,5 ^(0,1) b
Alcalino/Densificada	8,3 ^(0,1) b	34,5 ^(1,9) a	57,2 ^(1,9) b

Médias ^(Desvio-padrão) seguidas de mesma letra não diferem entre si dentro de cada coluna pelo Teste Tukey a 5%.

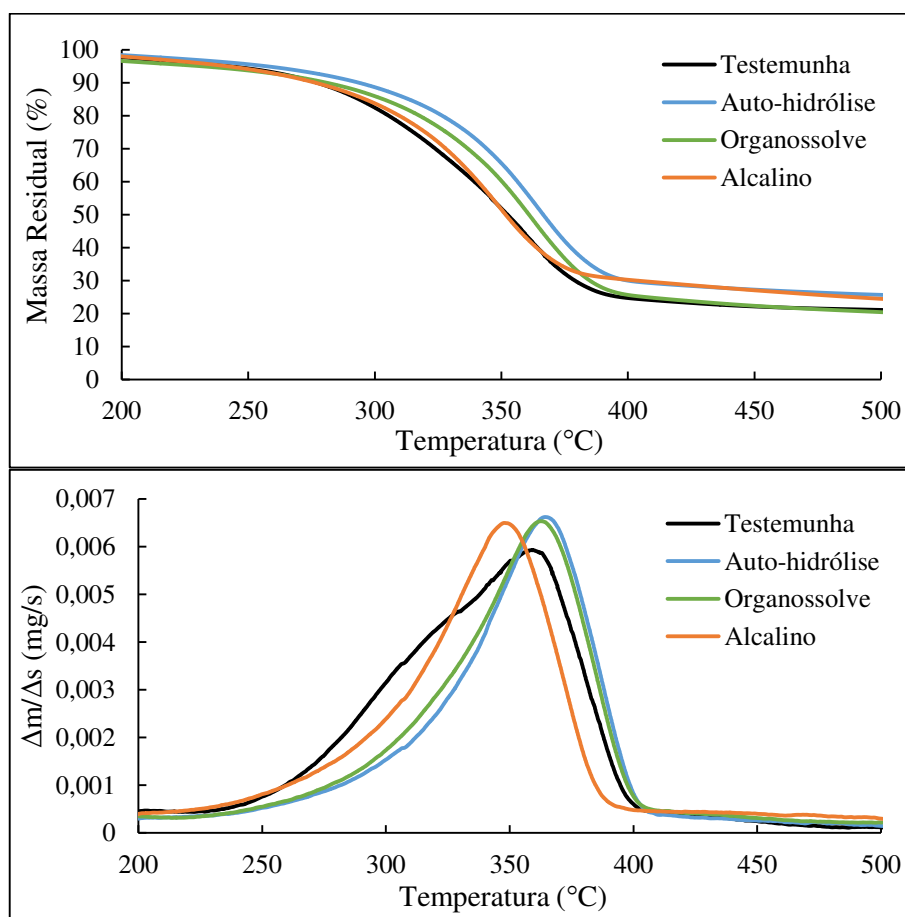
As semelhanças estatísticas observadas entre as madeiras tratadas, em relação aos índices colorimétricos e à composição química, evidenciam que os pré-tratamentos organossolve e alcalino não resultaram em modificações composicionais tão distintas às obtidas pelo tratamento de auto-hidrólise. As adições de etanol (50%_{v/v}) e de NaOH (5%_{m/m}), provavelmente, não foram suficientes para a significativa deslignificação da madeira, apesar da coloração escurecida do efluente líquido pós-tratamento ser o indicativo do início da degradação e solubilização das ligninas, além de extrativos como a resina. A hidrólise de maiores frações de holoceluloses durante os pré-tratamentos, em contrapartida a menor degradação de lignina, explica a consequente concentração nos teores percentual desta macromolécula polifenólica nas madeiras densificadas.

A temperatura utilizada (± 175 °C) pode ter sido o principal fator para a baixa eficiência de deslignificação durante o pré-tratamento organossolve. O etanol não está relacionado diretamente a essa reação de clivagem, tendo apenas a função secundária de solubilização das moléculas de lignina removidas pela auto-hidrólise que, por sua vez, depende de elevadas temperaturas de tratamento (CHOI et al., 2019), geralmente entre 180 e 200 °C. A dimensão das peças de madeira utilizadas neste experimento pode ter sido outro fator limitante à eficiência de remoção das ligninas, uma vez que era maior que as dimensões comumente utilizadas para a polpação organossolve (partículas ou cavacos). Para o tratamento alcalino, a reduzida taxa de deslignificação pode ser explicada pela baixa concentração de NaOH (5%_{m/m}) presente na solução aquosa em relação à massa seca da madeira tratada. Carvalho et al. (2015), por exemplo, citam a redução dos teores de ligninas totais de cavacos de eucalipto de 23,4% para 17,4% pelo tratamento hidrotérmico com 15%_{m/m} de NaOH a 170 °C por 90 minutos.

Na análise termogravimétrica (Figura 15) tem-se os perfis de degradação térmica das amostras de madeira, ou seja, a perda de massa (%) e a taxa de degradação (Δ massa / Δ tempo) em função do aumento gradual de temperatura em atmosfera não-oxidante. De maneira geral,

observou-se a menor estabilidade térmica da testemunha em relação às madeiras tratadas e densificadas, com a perda de massa iniciando-se em temperaturas mais brandas a partir de 225 °C e com o pico de maior intensidade de degradação próximo a 359 °C. Os perfis termogravimétricos das madeiras tratadas e densificadas foram relativamente semelhantes entre si, caracterizados pelo início tardio da perda de massa e o pico principal de degradação maior e mais acentuado. As temperaturas de máxima taxa de degradação diferiram entre os tratamentos, sendo menor na condição alcalina (± 348 °C) e maiores nas condições organossolve e de auto-hidrólise (± 363 °C e ± 364 °C, respectivamente) quando comparadas à testemunha (± 359 °C).

Figura 15 – Curvas termogravimétricas TGA/DTG de madeiras de pinus testemunha e densificadas em função das condições de pré-hidrólise



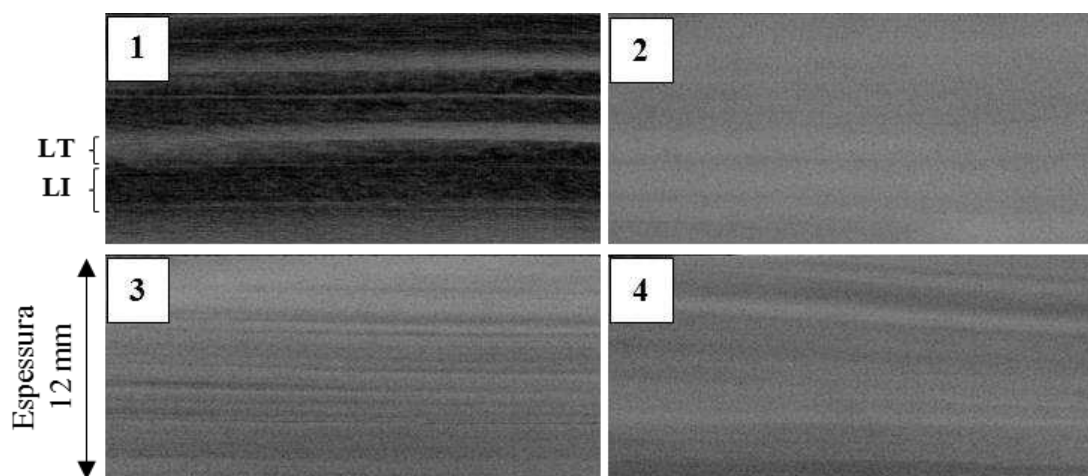
As variações nos perfis termogravimétricos, principalmente entre 250 e 400 °C, das madeiras densificadas em relação à testemunha, provavelmente se devem à degradação prévia de parte das hemiceluloses durante os tratamentos de pré-hidrólise para a densificação. As hemiceluloses formam um grupo heterogêneo e, de maneira geral, menos estável à degradação térmica, sendo que a sua perda de massa ocorre em uma ampla faixa de temperatura a partir dos

225 °C. A celulose, por sua vez, é um composto homogêneo e relativamente mais estável, tendo a maior perda de massa concentrada próximo a 350 °C (SHEN et al., 2010; BACH et al., 2014). Apesar de, no geral, não terem sido observadas diferenças significativa nos valores de composição química entre as madeiras tratadas e densificadas, os gráficos obtidos a partir da análise termogravimétrica evidenciam as possíveis modificações ocorridas nesses compostos.

Em um primeiro momento, o retardo no início da perda de massa e o pico de degradação mais elevado e acentuado das madeiras densificadas, em relação à testemunha, são evidências da degradação parcial das hemiceluloses ocorrida durante os pré-tratamentos. Adicionalmente, modificações provavelmente ocorreram também na estrutura semicristalina da celulose, sendo esta suposição embasada na temperatura de máxima taxa de degradação, que foi inferior em mais de 10 °C à da madeira tratada na condição alcalina em relação à testemunha e aos demais tratamentos. O deslocamento deste pico de degradação para temperaturas mais brandas pode estar relacionado à redução na estabilidade térmica da celulose. Dentre as possíveis causas estão a degradação parcial dos demais componentes estruturais da parede celular, resultando em maior exposição das cadeias celulósicas, e o inchamento da própria estrutura semicristalina da celulose em condições muito alcalinas, conforme citado por Carvalho et al. (2015).

Na Figura 16 são apresentadas as imagens obtidas a partir da tomografia de raios-X das amostras testemunha e densificadas de pinus. Observou-se a distinção entre as faixas de coloração mais escura, referentes ao lenho inicial (baixa densidade), e as de coloração mais claras, referentes ao lenho tardio (alta densidade), típicos desse tipo de madeira *in natura* (1). Em contrapartida, observou-se que as madeiras densificadas dos três pré-tratamentos – auto-hidrólise (2), organossolve (3) e alcalino (4) – possuem estrutura interna relativamente mais homogênea, compactada e semelhante entre si, sem haver, entretanto, a distinção entre os dois tipos de lenhos.

Figura 16 – Imagens obtidas por tomografia de Raios-X das madeiras de pinus testemunha e densificadas em função das condições de pré-tratamentos.



Sendo: 1 - Testemunha; 2 – Auto-hidrólise/Densificada; 3 – Organossolve/Densificada; 4: Alcalino/Densificada; LT: Lenho Tardio; LI: Lenho Inicial.

Na Tabela 8 são apresentadas as taxas de compactação das madeiras densificadas, além dos valores de densidade e umidade de equilíbrio higroscópico destas madeiras e da testemunha. Entre as madeiras densificadas, a condição de pré-tratamento organossolve foi a que resultou em maior taxa de compactação (~2,7 vezes) e no maior incremento de densidade básica (71%) em relação à testemunha. Não foram observadas diferenças significativas na densidade aparente, as quais foram, em média, 80% maiores que a densidade da madeira testemunha. Os valores de umidade de equilíbrio das madeiras densificadas reduziram 1,35 e 1,73 vezes, respectivamente, dos tratamentos de auto-hidrólise e alcalino em relação à testemunha.

Tabela 8 – Taxa de compactação e propriedades físicas da madeira de pinus testemunha e densificadas em função da condição de pré-hidrólise

Tratamento	TC	DB	DA	UEH
Testemunha	---	505 ⁽¹⁵⁾ c	604 ⁽¹¹⁾ b	16,6 ^(0,2) a
Auto-hidrólise/Densificada	2,55 ^(0,07) b	825 ⁽¹⁰⁾ b	1095 ⁽⁶⁾ a	12,3 ^(0,8) b
Organossolve/Densificada	2,67 ^(0,05) a	865 ⁽²²⁾ a	1085 ⁽¹⁴⁾ a	10,9 ^(0,6) cd
Alcalino/Densificada	2,58 ^(0,07) b	810 ⁽²⁵⁾ b	1084 ⁽²⁸⁾ a	9,6 ^(0,6) de

Médias ^(Desvio-padrão) seguidas de mesma letra não diferem entre si dentro de cada coluna pelo Teste Tukey a 5%. Sendo: TC (Taxa de Compactação); DB (Densidade Básica - kg.m⁻³); DA (Densidade Aparente - kg.m⁻³); UEH (Umidade de Equilíbrio Higroscópico - %).

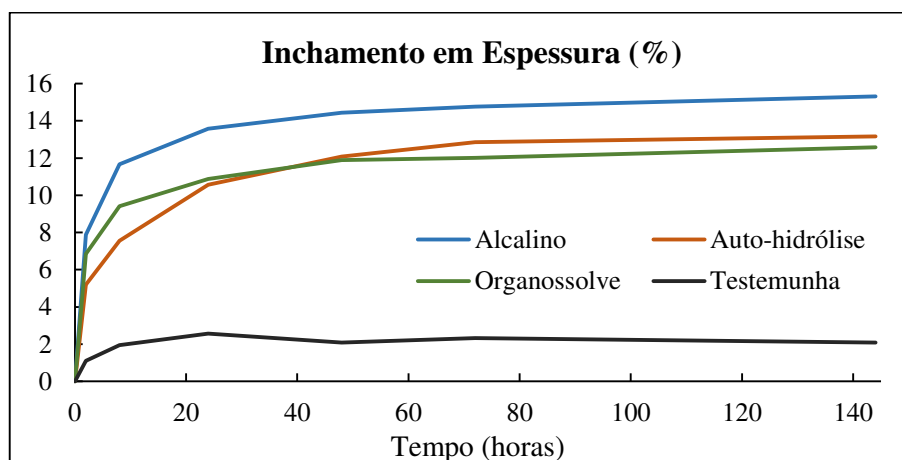
De maneira geral, o pré-tratamento organossolve foi o que mais favoreceu os incrementos na taxa de compactação e na densidade básica da madeira densificada. Isso pode

ter ocorrido pela condição organossolve ser menos agressiva à parede celular que a condição alcalina. Além da maior pressão interna do reator, naturalmente gerada na presença do etanol, que pode ter favorecido a redução da rigidez da estrutura lenhosa durante o pré-tratamento. Todavia, a ocorrência de defeitos, como fissuras superficiais e deformações laterais, são alguns aspectos negativos observados para as madeiras densificadas do pré-tratamento organossolve. Nesse aspecto, os pré-tratamentos de auto-hidrólise e alcalino tiveram melhores resultados.

A hidrólise parcial das hemiceluloses e a solubilização de alguns extrativos hidrofílicos, somadas a menor permeabilidade da madeira densificada, são alguns dos fatores que explicam a redução significativa nos valores de umidade de equilíbrio higroscópico. As menores disponibilidade e acessibilidade aos sítios de adsorção de água, tais como os grupos hidrofílicos, correlacionam-se inversamente a capacidade higroscópica da madeira. A redução na umidade reflete na melhor performance do material para o uso construtivo.

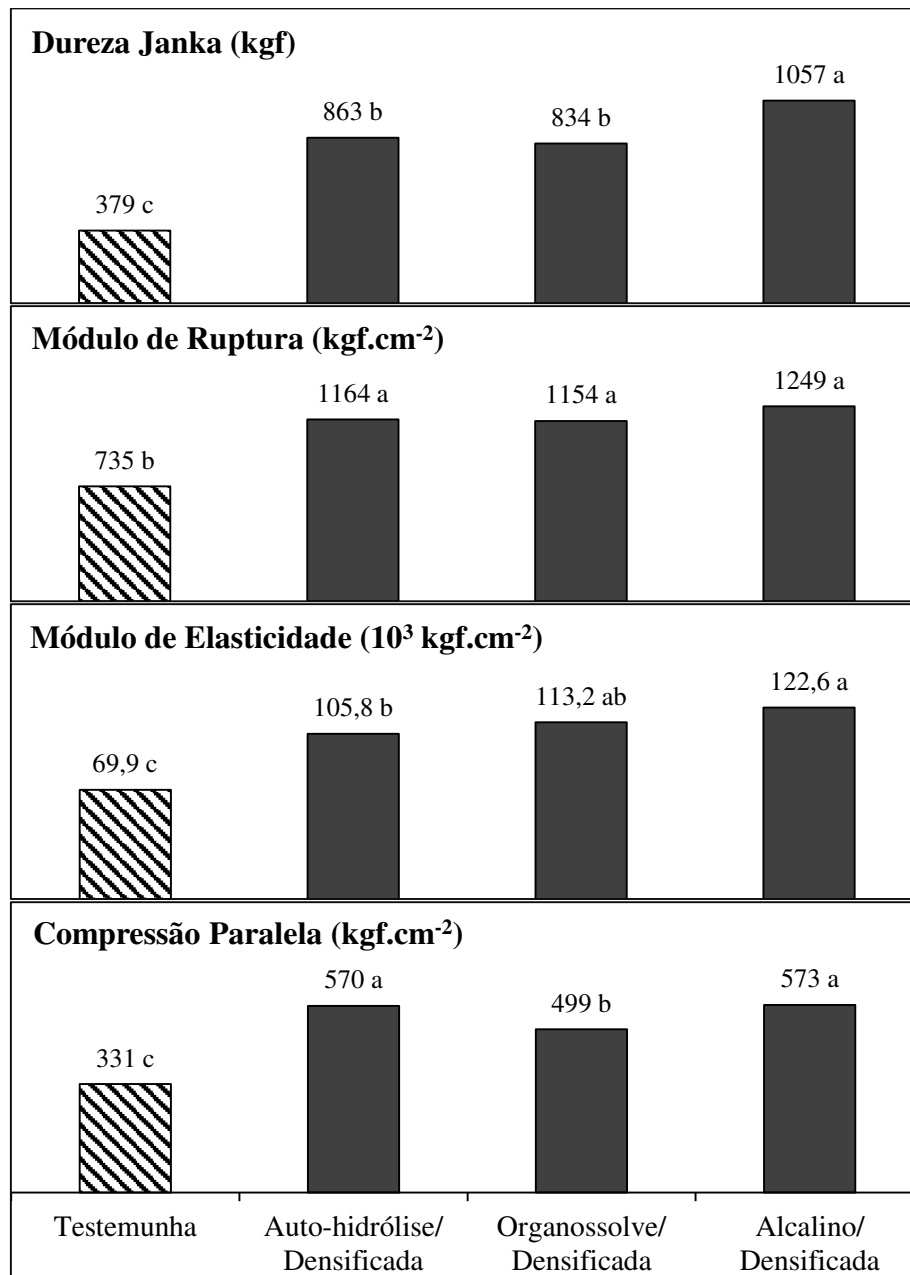
Por outro lado, assim como no primeiro experimento, o inchamento irreversível após imersão prolongada em água foi a principal desvantagem observadas para as madeiras densificadas (Figura 17). Essa menor estabilidade dimensional, especialmente das madeiras densificadas do pré-tratamento alcalino, pode ser resultante do início da degradação das ligninas, o principal agente natural de consolidação e impermeabilização da madeira densificada. O provável inchamento da estrutura semicristalina da celulose com o NaOH, tornando-a mais acessível à água, é outro fator que pode ter efetivamente contribuído para tal.

Figura 17 – Inchamento em espessura após a imersão prolongada em água das madeiras de pinus testemunha e densificadas.



Na Figura 18 são apresentados os valores médios de resistência mecânica das madeiras testemunha e densificadas. Observaram-se aumentos significativos, em relação à testemunha, para as quatro propriedades em função da condição do tratamento aplicado previamente à densificação. Os maiores incrementos de dureza (179%) e no módulo de elasticidade (75%) foram observados nas madeiras densificadas do pré-tratamento alcalino. As madeiras das condições de auto-hidrólise e organossolve foram estaticamente semelhantes. Não foram observadas diferenças significativas no módulo de ruptura entre as madeiras densificadas, sendo o maior incremento médio observado de 81%. Para a resistência a compressão paralela, as madeiras densificadas dos pré-tratamentos de auto-hidrólise e alcalino foram estatisticamente maiores e semelhantes entre si, com incrementos médios de 73% em relação à testemunha. A resistência mecânica das madeiras densificadas do pré-tratamento alcalino foram significativamente iguais ou superiores as demais densificadas. A adição de hidróxido de sódio (NaOH) ao tratamento hidrotérmico favoreceu o aumento da resistência mecânica das madeiras através da posterior densificação termomecânica. Os ganhos observados, principalmente em relação à dureza Janka, evidenciam que a madeira de pinus densificada tem maior potencial de utilização pelos setores construtivos.

Figura 18 – Resistência mecânica da madeira de pinus testemunha e densificadas em função das condições de pré-hidrólise.

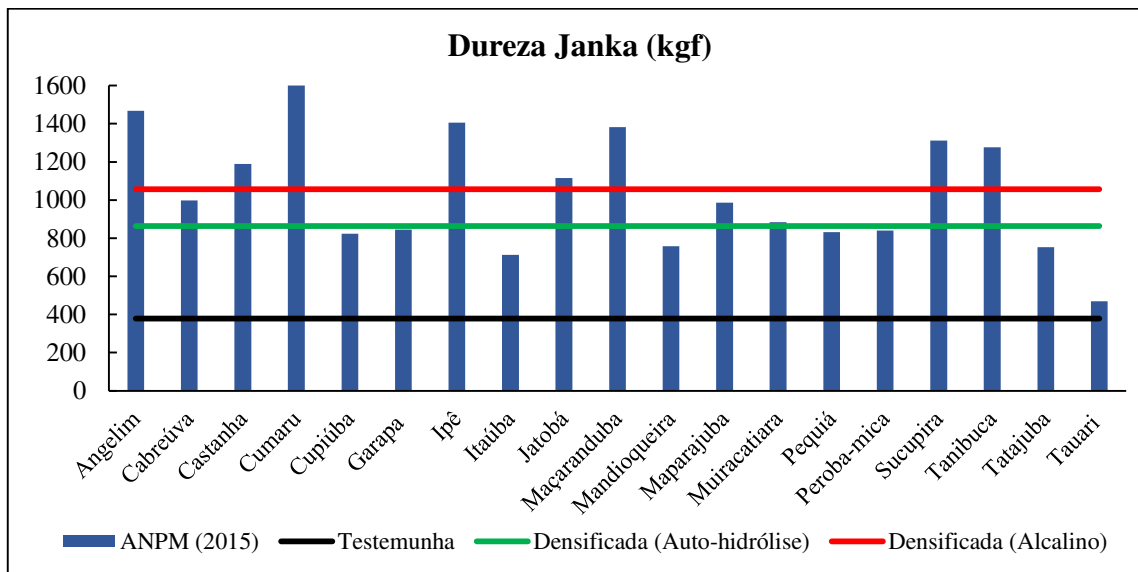


Colunas com médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste Tukey a 5%.

A densificação precedida do tratamento alcalino pode ser considerada uma via promissora para agregar valor à madeira de pinus e torná-la um material construtivo de maior valor comercial e com maior diversificação de uso. No entanto, é recomendável a associação dessa técnica com outras de impermeabilização ou de pós-tratamento térmico da madeira densificada, para minimizar possíveis problemas decorrentes do inchamento quando estas foram utilizadas em ambiente externo com exposição direta à água.

Na Figura 19 é feita a comparação entre os valores de dureza Janka observados para as madeiras testemunha e densificadas de pinus deste experimento e de algumas espécies brasileiras listadas pela Associação Nacional dos Produtores de Pisos de Madeira (ANPM) como sendo comumente utilizadas ou com potencial de utilização para tal fim. Observa-se que a madeira densificada do pré-tratamento de auto-hidrólise tem valores relativamente similares a algumas dessas madeiras listadas, como a garapa (*Apuleia leiocarpa*) com 845 kgf; a muiracatiara (*Astronium lecointei*) com 883 kgf; o pequiá (*Caryocar villosum*) com 832 kgf; e a peroba-mica (*Aspidosperma macrocarpon*) com 840 kgf. A madeira densificada do pré-tratamento alcalino, por sua vez, tem valores entre a cabreúva-vermelha (*Myroxylon balsamum*) com 998 kgf e o jatobá (*Hymenaea courbaril*) com 1116 kgf.

Figura 19 – Comparação entre a dureza Janka das madeiras testemunha e densificadas de pinus e das madeiras brasileiras listadas pela ANPM (2015).








Os valores da ANPM referem-se ao teste de dureza Janka no sentido transversal às fibras e na umidade de 12%

5.2. Experimento III

Na Tabela 9 são apresentados os índices colorimétricos, no sistema CIELab, das madeiras de pinus testemunha e densificadas, em função das condições de pré-tratamento. Observaram-se reduções significativas nas coordenadas L e *b das madeiras densificadas em relação à testemunha, sendo as maiores reduções observadas nas madeiras pré-tratadas com NaOH, principalmente na concentração de 7%_{m/m}. A redução nos valores de L (100: claro; 0: escuro) indica que as madeiras densificadas têm a tonalidade mais escura, enquanto a madeira *in natura* tem a tonalidade mais clara. A redução nos valores *b (+120: amarelo; -120: azul), por sua vez, resulta das diferenças entre as madeiras densificadas, de coloração mais neutra, e a madeira testemunha, de coloração mais amarelada.

Tabela 9 – Análise colorimétrica das madeiras de pinus testemunha e densificadas em função da condição de pré-tratamento

Tratamento	L	*a	*b	Cor
Testemunha	67,3 ^(0,9) a	10,1 ^(0,2) ab	24,2 ^(0,2) a	
Densificada	60,2 ^(0,3) b	9,8 ^(0,1) b	20,4 ^(0,2) b	
NaOH-5%/Densificada	54,4 ^(0,7) c	8,6 ^(0,1) d	18,0 ^(0,3) d	
NaOH-7%/Densificada	52,5 ^(0,6) d	9,0 ^(0,2) c	17,3 ^(0,1) e	
Ác. Oxálico/Densificada	59,1 ^(0,5) b	10,2 ^(0,2) a	19,4 ^(0,2) c	

Médias ^(Desvio-padrão) seguidas de mesma letra não diferem entre si dentro de cada coluna pelo Teste Tukey a 5%. Sendo: L (luminosidade); a* (coordenada verde-vermelho) e b* (coordenada azul-amarelo).

Na Tabela 10 são apresentados os valores de composição química das madeiras testemunha e densificadas. Observou-se que os teores de extrativos e ligninas foram mais elevados nas madeiras densificadas em relação à testemunha, enquanto os teores de holoceluloses foram menores. As maiores variações foram observadas nas madeiras densificadas do pré-tratamento com ácido oxálico, as quais tiveram variações de até +176%, +21,4% e -19,6% nos teores de ligninas, extrativos e holoceluloses, respectivamente, em relação à testemunha. Não foram observadas diferenças significativas na composição química entre as madeiras densificadas dos pré-tratamentos com 5% e 7% de NaOH.

Tabela 10 – Composição química estrutural das madeiras testemunha e densificadas em função da condição de pré-tratamento

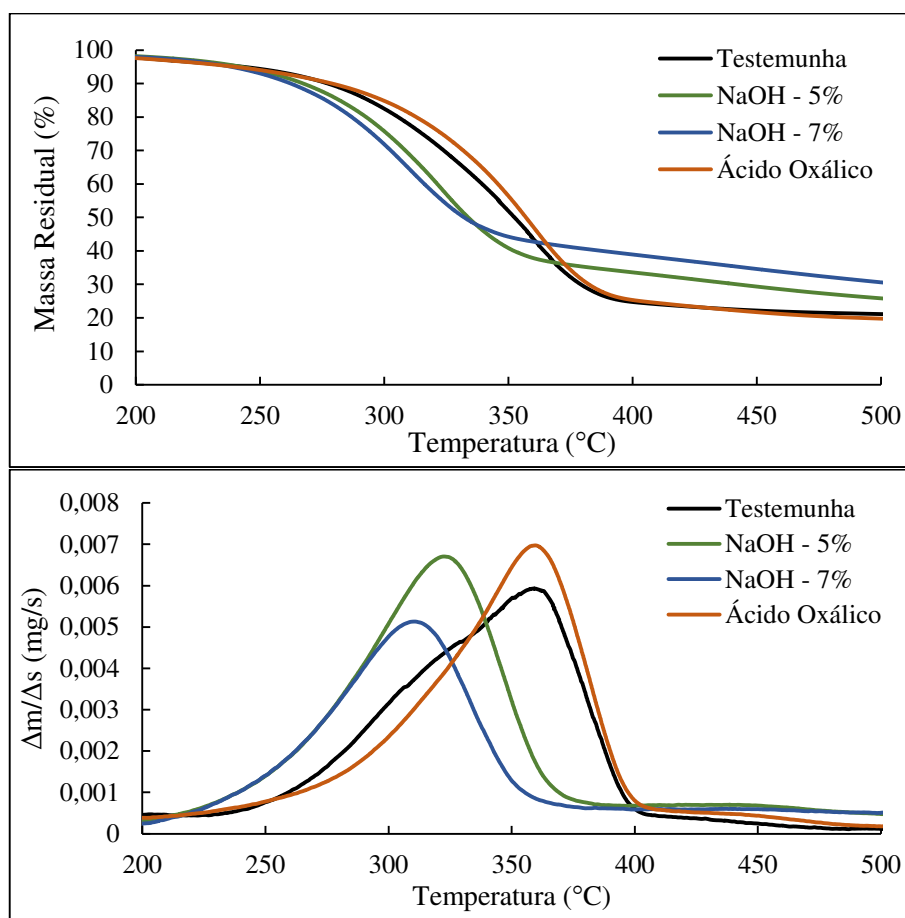
Tratamento	Extrativos (%)	Ligninas (%)	Holoceluloses (%)
Testemunha	3,8 ^(0,2) d	28,1 ^(0,3) b	68,1 ^(0,5) a
Densificada	6,9 ^(0,5) b	29,1 ^(0,2) b	64,0 ^(0,6) b
NaOH-5%/Densificada	5,9 ^(0,1) c	32,8 ^(0,1) a	61,4 ^(0,0) bc
NaOH-7%/Densificada	6,2 ^(0,1) bc	32,7 ^(0,3) a	61,2 ^(0,3) c
Ác. Oxálico 5%/Densificada	10,5 ^(0,0) a	34,7 ^(1,2) a	54,8 ^(1,2) d

Médias ^(Desvio-padrão) seguidas de mesma letra não diferem entre si dentro de cada coluna pelo Teste Tukey a 5%.

Os pré-tratamentos com NaOH (5% e 7%) e ácido oxálico (5%) ocasionaram modificações distintas na composição química da madeira, conforme evidenciado pelas diferenças significativas observadas nas análises colorimétrica e de composição química. Essas modificações, por sua vez, tiveram efeitos distintos nas propriedades físico-mecânicas das madeiras densificadas. Dentre os três pré-tratamentos avaliados, aquele com ácido oxálico foi o que resultou em maiores alterações na composição química e menores na análise colorimétrica. Comparado aos pré-tratamentos com NaOH, o efeito do ácido oxálico aparenta ter sido mais seletivo e intenso na pré-hidrólise das hemiceluloses, com menores modificações na estrutura das ligninas, onde se localiza parte dos grupos cromóforos da madeira. Com isso, a utilização de ácido oxálico pode ser considerada uma alternativa ao tratamento hidrotérmico convencional em alta temperatura por promover a hidrólise seletiva das hemiceluloses, conforme discutido por Da Silva et al. (2019), sem alterações visualmente importantes na coloração a madeira.

Na Figura 20 são apresentadas as curvas termogravimétricas das madeiras testemunha e densificadas. Observaram-se duas tendências distintas nos perfis de degradação térmica das madeiras densificadas, em função da condição de pré-tratamento, quando comparados ao perfil de degradação da testemunha. O tratamento com 7%_{m/m} de NaOH antecipou a temperatura e a intensidade da máxima taxa de degradação para ± 310 °C e 0,0051 mg.s⁻¹, respectivamente, enquanto na testemunha esses valores foram de ± 359 °C e 0,0059 mg.s⁻¹. A outra diferença foi observada na massa residual a 500 °C, que aumentou de 21,1%, na testemunha, para 30,6%, na madeira densificada do tratamento 7%-NaOH. O pico de degradação da madeira tratada com ácido oxálico, por sua vez, foi em temperatura similar ao da madeira (± 360 °C), porém com maior taxa de degradação (0,0070 mg.s⁻¹).

Figura 20 – Curvas de TGA/DTG obtidas a partir da análise termogravimétrica das madeiras de pinus testemunha e densificadas em função da condição de pré-tratamento.



Os pré-tratamentos com 5%_{m/m} e 7%_{m/m} de NaOH resultaram em modificações relevantes nos perfis termogravimétricos da madeira de pinus, com reduções tanto na temperatura da máxima taxa de perda de massa quanto na intensidade da mesma. A degradação parcial das hemiceluloses e a redução na estabilidade térmica da celulose, ocorridas durante os pré-tratamentos, são as prováveis causas para as diferenças observadas em relação ao perfil termogravimétrico da madeira testemunha. O aumento na susceptibilidade da celulose pode ser resultante da degradação parcial das ligninas – que agem como barreira de proteção natural às cadeias celulósicas – e ao inchamento da estrutura semicristalina da própria celulose, conforme discutido por Carvalho et al. (2015). Portanto, as modificações causadas na madeira pelo pré-tratamento alcalino, possivelmente, aumentaram a exposição e a acessibilidade à celulose, tornando-a mais instável à degradação termoquímica.

Por outro lado, o perfil termogravimétrico da madeira tratada com ácido oxálico foi caracterizado pelo início tardio da perda de massa e com o pico mais intenso e acentuado dentro faixa de temperatura de degradação típica da celulose. A partir disso, pressupõe-se que o pré-

tratamento com ácido oxálico degradou, de maneira mais intensa e seletiva, as hemiceluloses, e promoveu, por consequência, aumentos proporcionais nos teores de celulose e ligninas da madeira tratada.

Na Tabela 11 são apresentadas as taxa de compactação das madeiras densificadas, assim como os valores médios das propriedades físicas destas e da testemunha. Os maiores incrementos nos valores de densidade foram observados para as madeiras densificadas e tratadas com ácido oxálico, nas quais os valores de densidade básica e aparente foram, respectivamente, 57% e 78% maiores que à testemunha, além de ter a maior taxa de compactação (2,32 vezes). A densificação das madeiras tratadas com NaOH, especialmente na proporção de 5%, também resultou em ganhos significativos de densidade, porém muitas fissuras e deformações foram observadas. A densificação das madeiras sem a aplicação de pré-tratamento, por sua vez, propiciou a menor taxa de compactação (1,8 vezes) e o menor incremento na densidade aparente (29%), contudo sem a ocorrência dos problemas citados para o NaOH-5%. Observaram-se reduções significativas na umidade de equilíbrio das madeiras densificadas dos pré-tratamentos com ácido oxálico e com NaOH-7%, comparadas à madeira testemunha e as demais densificadas.

Tabela 11 – Taxa de compactação e propriedades físicas das madeiras de pinus testemunha e densificadas em função da condição de pré-tratamento

Tratamento	TC	DB	DA	UEH
Testemunha	---	486 ⁽¹⁴⁾ c	597 ⁽¹⁵⁾ d	16,6 ^(0,1) a
Densificada	1,8 ^(0,1) c	547 ⁽⁴⁷⁾ b	770 ⁽⁷⁹⁾ c	16,1 ^(0,9) a
NaOH-5%/Densificada	1,9 ^(0,1) c	543 ⁽²⁴⁾ b	809 ⁽²²⁾ bc	15,9 ^(0,7) a
NaOH-7%/Densificada	2,0 ^(0,1) b	521 ⁽³²⁾ b	827 ⁽³⁶⁾ b	13,8 ^(0,7) b
Ác. Oxálico/Densificada	2,3 ^(0,1) a	763 ⁽²⁸⁾ a	1063 ⁽²⁹⁾ a	13,2 ^(0,4) b

Médias ^(Desvio-padrão) seguidas de mesma letra não diferem entre si dentro de cada coluna pelo Teste Tukey a 5%. Sendo: TC (Taxa de Compactação); DB (Densidade Básica - kg.m⁻³); DA (Densidade Aparente - kg.m⁻³); UEH (Umidade de Equilíbrio Higroscópico - %).

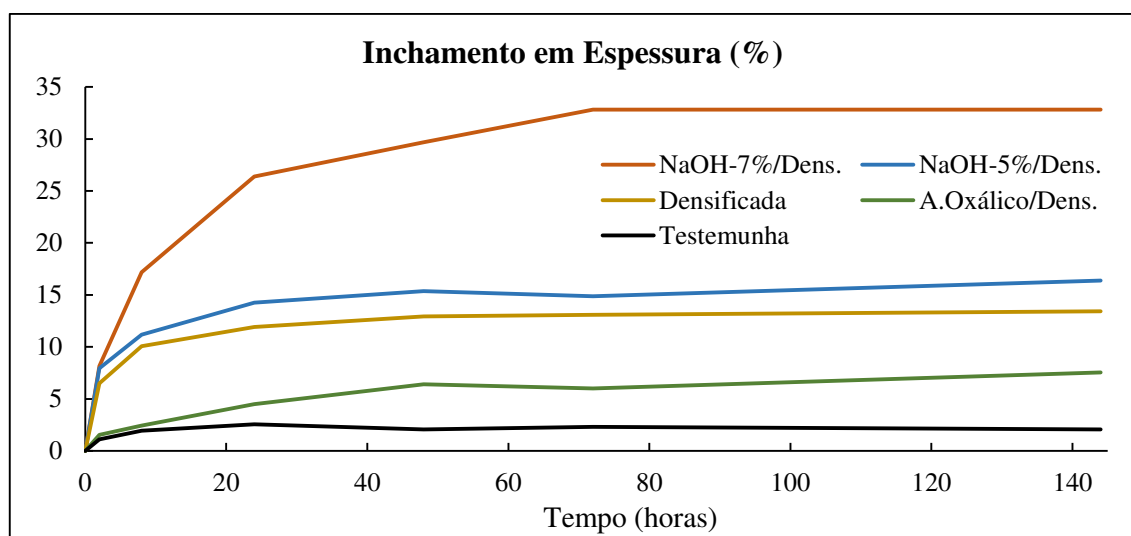
Os pré-tratamentos, tanto com NaOH quanto com ácido oxálico, resultaram na redução da rigidez da estrutura lenhosa da madeira, tornando-a mais maleável para a etapa seguinte de densificação. Com isso, as taxas de compactação atingidas nas madeiras submetidas a esses pré-tratamentos foram maiores e, por consequência, elevaram significativamente os valores médios de densidade em relação à testemunha. O pré-tratamento com ácido oxálico resultou nos maiores incrementos dessa propriedade pela densificação, além de produzir peças

densificadas com nenhum ou poucos defeitos visíveis. Por outro lado, a densificação das madeiras tratadas com NaOH, principalmente na concentração de 5%_{m/m}, não resultaram em incrementos de densidade similares ao observado para as madeiras tratadas com ácido oxálico, além da ocorrência de defeitos nas peças densificadas, tais como rachaduras superficiais e deformações laterais. Provavelmente, o nível de prensagem utilizado nesse experimento foi excessivo para a madeira tratada com NaOH, resultando nessa perda de qualidade.

Os pré-tratamentos favoreceram a redução na umidade de equilíbrio higroscópico das madeiras densificadas, principalmente as pré-tratadas com ácido oxálico. A hidrólise e solubilização parcial dos constituintes de maior higroscopicidade da madeira, tais como as hemiceluloses e alguns extrativos hidrossolúveis, além da impermeabilização física em decorrência da densificação, são algumas das causas prováveis para essa redução.

Na Figura 21 são apresentados as curvas de inchamento em espessura das madeiras testemunha e densificadas. Observa-se que os inchamentos das madeiras densificadas dos pré-tratamentos alcalinos, principalmente com 7%_{m/m} de NaOH, foram exageradamente elevados. Por outro lado, o pré-tratamento com ácido oxálico resultou nas madeiras densificadas de maior estabilidade dimensional, na qual a curva de inchamento foi próxima à da testemunha e menor que à da madeira densificada sem a aplicação de pré-tratamentos. Portanto, a utilização de ácido oxálico é promissora no intuito de reduzir o inchamento irreversível (*springback*) das madeiras densificadas, o que é citado, por muitos autores, como um dos principais desafios na utilização desses materiais.

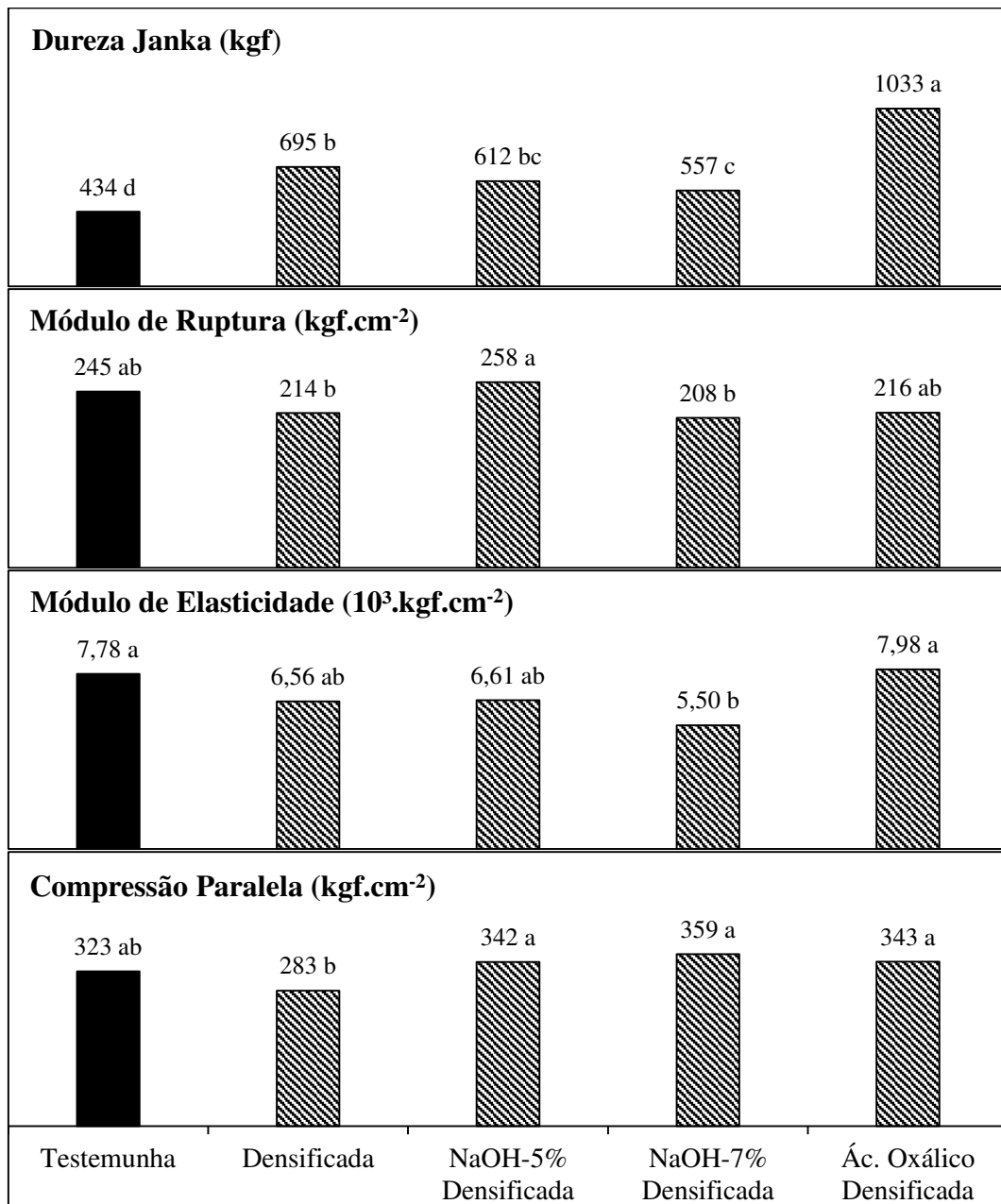
Figura 21 – Inchamento em espessura após imersão prolonga em água das madeiras de pinus testemunha e densificadas em função da condição de pré-tratamento.



Na Figura 22 são apresentados os valores médios de resistência mecânica das madeiras testemunha e densificadas em função dos pré-tratamentos. Observou-se que a dureza Janka aumentou significativamente nas madeiras densificadas em relação à testemunha, sendo a maior diferença observada para as madeiras tratadas com ácido oxálico (+138%). As adições de NaOH reduziram a dureza das madeiras densificadas quando comparadas à madeira densificada sem pré-tratamento. Os módulos de ruptura (MOR) e de elasticidade (MOE) das madeiras densificadas foram significativamente iguais ou inferiores aos da testemunha. Entre as madeiras densificadas, os pré-tratamentos que resultaram nos maiores valores de MOR e MOE foram os realizados com NaOH-5% e com ácido oxálico, respectivamente. Não foram observadas diferenças significativas entre as madeiras densificadas dos tratamentos com NaOH (5%_{m/m} e 7%_{m/m}) e ácido oxálico para os valores de resistência à compressão paralela.

De maneira geral, a maior taxa de compactação atingida nas madeiras pré-tratadas com ácido oxálico, sem a ocorrência de defeitos secundários, afetou diretamente as suas propriedades mecânicas. A resistência das madeiras densificadas deste tratamento foi significativamente maior, sendo a maior discrepância observada para a dureza Janka. Essas peças de madeira densificadas poderiam ser utilizadas, por exemplo, para pisos ou braços de instrumentos musicais, devido aos elevados valores de dureza. Por outro lado, os pré-tratamentos com NaOH, assim como nos valores de densidade, não resultaram em ganhos similares na resistência mecânica da madeira densificada, observando-se, até mesmo, a redução do módulo de elasticidade em relação à testemunha. Portanto, nas condições de pré-tratamento e densificação utilizadas neste experimento, a adição de NaOH foi prejudicial à qualidade mecânica da madeira densificada.

Figura 22 – Resistência mecânica das madeiras de pinus testemunha e densificadas em função da condição de pré-tratamento.

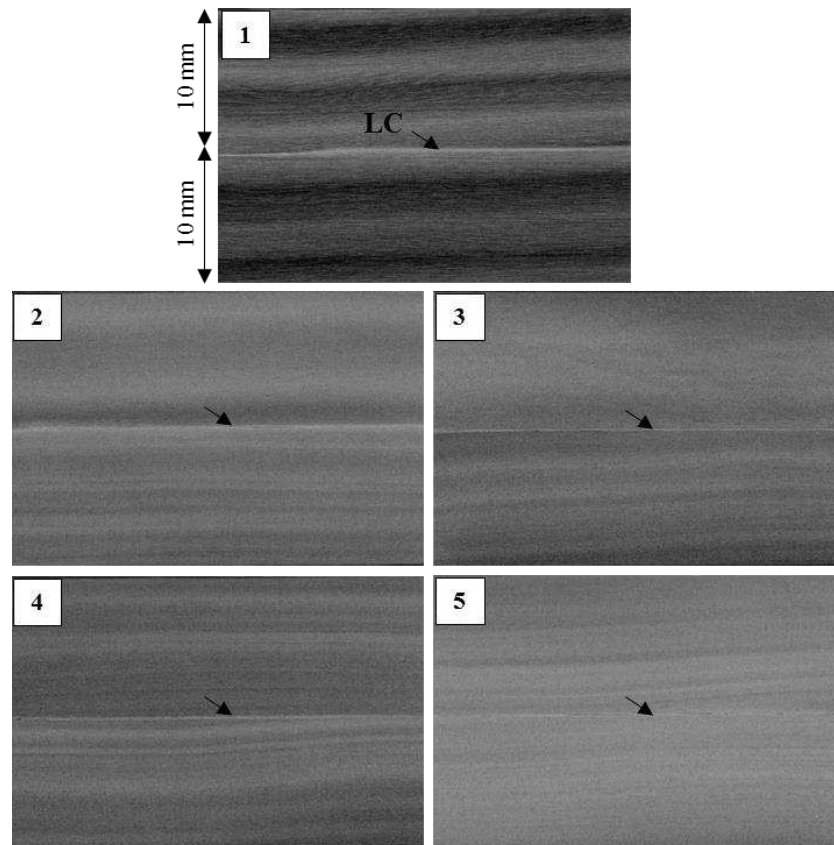


Colunas com médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Médias Tukey a 5%.

Na Figura 23 são apresentadas as imagens obtidas por tomografia de raios-X das juntas coladas produzidas com madeiras testemunha e densificadas. Observou-se que os pré-tratamentos, seguidos pela densificação termomecânica, promoveram a homogeneização da estrutura microscópica da madeira. Enquanto na testemunha (1) há a distinção entre os lenhos iniciais (faixas de tonalidades mais escura) e os lenhos tardios (faixas de tonalidades mais claras), nas madeiras densificadas isso não foi observado. Nas juntas produzidas com as madeiras testemunha, destaca-se também a linha de cola, devido a maior diferença de

densidade. Todavia, nas madeiras densificadas, essa distinção não é tão nítida, especialmente para o pré-tratamento com ácido oxálico

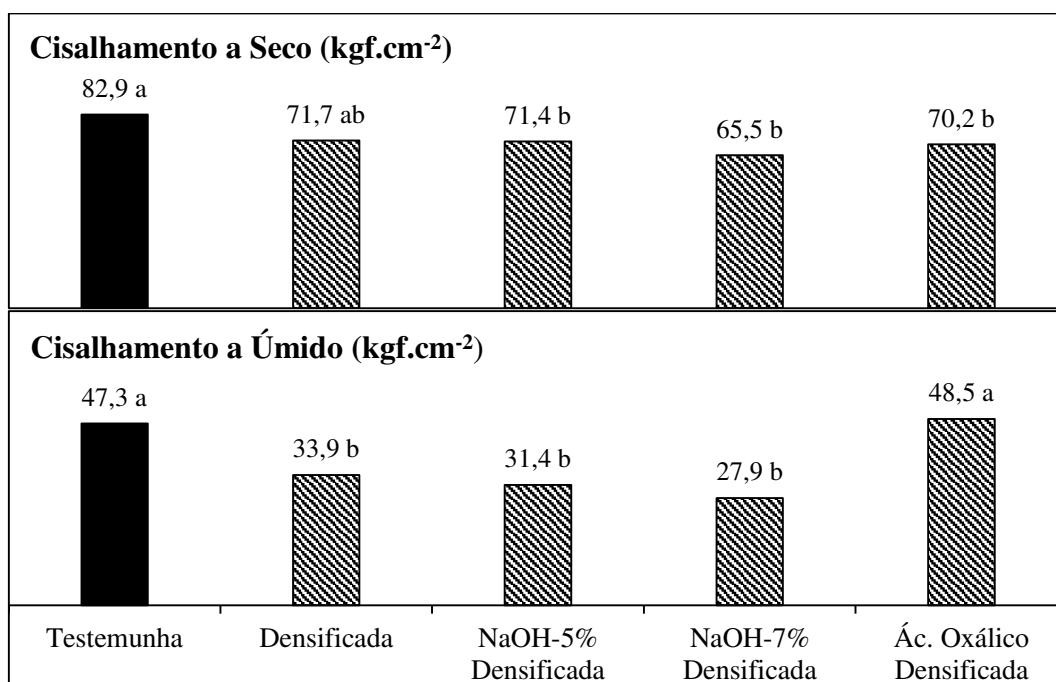
Figura 23 – Imagens obtidas por tomografia de raios-X das madeira de pinus – testemunha e densificadas – coladas com adesivo resorcinólico.



Sendo: 1 – Testemunha; 2 – Densificada; 3 – NaOH-5% Densificada; 4 – NaOH-7% Densificada; 5 - Ácido Oxálico Densificada; LC (setas): Linha de cola

Na Figura 24 são apresentados os valores de resistência ao cisalhamento na linha de cola das juntas de madeiras testemunha e densificadas. Observou-se que, na condição seca, os valores de resistência ao cisalhamento foram significativamente menores para todas as juntas de madeiras densificadas, em comparação ao valor médio obtido para a testemunha. Na condição úmida, não foram observadas diferenças significativas entre as juntas testemunhas e as juntas de madeiras densificadas do pré- tratamento com ácido oxálico, as quais obtiveram as maiores médias gerais. Destaca-se a menor redução (30,9%) nos valores de resistência, entre as condições seca e úmida, das madeiras densificadas do pré-tratamento com ácido oxálico. Essas variações foram maiores para as demais juntas coladas, com reduções médias 42,9%, 56,0% e 57,4% para a testemunha e densificadas após os pré-tratamentos com NaOH-5% e NaOH-7%, respectivamente.

Figura 24 – Resistência ao cisalhamento na linha de cola nas condições seca e úmida das madeiras testemunha e densificadas unidas com adesivo resorcinólico.



Colunas com médias seguidas de mesma letra não diferem entre si pelo Teste de Médias Tukey a 5%.

A densificação reduziu os valores de resistência ao cisalhamento das juntas coladas de madeira, na condição seca, para todos os tratamentos em relação à testemunha. Esta redução pode ser resultante da penetração insatisfatória de adesivo na superfície menos porosa das madeiras densificadas. Conforme discutido por Iwakiri (2005) e Albino et al. (2012), a penetração do adesivo é um dos mecanismos fundamentais para a qualidade de adesão na madeira. Além desta, outras modificações decorrentes da prensagem a quente possivelmente também contribuíram para tal redução. Segundo Ferreira (2017), o aumento de temperatura durante o tratamento térmico pode diminuir a molhabilidade e rugosidade da superfície da madeira, além de aumentar o teor de extrativos, o que resulta na menor interação entre o adesivo e a madeira. Apesar disso, os valores observados neste experimento para as madeiras densificadas foram semelhantes ou superiores aos citados na literatura para a colagem de madeira de pinus *in natura* com adesivos resorcinólicos. Bianche et al. (2016), por exemplo, citam valores de 46 kgf.cm⁻² (condição seca) e 37,6 kgf.cm⁻² (condição úmida) na colagem com resorcinol na mesma gramatura.

A igualdade estatística observada para a resistência ao cisalhamento das juntas coladas das madeiras testemunha e densificadas do pré-tratamento com ácido oxálico, quando testadas na condição úmida, evidenciou o potencial de utilização destas na confecção de produtos engenheirados com as junções feitas por colagem. A estabilidade dimensional, maior que das

demais madeiras densificadas, é um fator que pode ter favorecido a manutenção parcial da qualidade de adesão entre as peças densificadas do pré-tratamento ácido, quando essas foram imersas em água por 24 horas. Por outro lado, para as juntas coladas das madeiras densificadas dos pré-tratamentos alcalinos (NaOH-5% e NaOH-7%), as maiores reduções na resistência ao cisalhamento na condição úmida, provavelmente, foram causadas pelas tensões internas geradas pelo inchamento e a conseqüente maior acessibilidade da água à linha de cola.

6. CONCLUSÕES

Os tratamentos de pré-hidrólise, seguidos pela densificação termomecânica, constituem uma via tecnicamente promissora para agregar valor à madeira de pinus destinada aos fins construtivos e de alto desempenho estrutural. No geral, dentre os principais ganhos obtidos por meio desta combinação de tratamentos são os elevados valores de densidade e de resistência mecânica, além da maior homogeneidade estrutural, menor higroscopicidade e coloração com tonalidades mais escuras, em relação à madeira testemunha.

Do primeiro experimento conclui-se que a auto-hidrólise em temperaturas próximas a 175 °C é o pré-tratamento que melhor favorece a posterior densificação da madeira de pinus, possibilitando maiores taxas de compactação sem a ocorrência de defeitos aparentes, como deformações e fissuras superficiais, e proporcionando coloração de tonalidade mais escura, incrementos significativos na densidade, dureza Janka e resistência à compressão paralela e à flexão estática, além da redução na higroscopicidade.

Do segundo experimento conclui-se que o tratamento de pré-hidrólise em solução alcalina a 175 °C, seguido pela densificação, possibilita os maiores ganhos na resistência mecânica da madeira de pinus, além da redução na higroscopicidade. Entretanto, quando imersas em água por prolongados períodos de tempo, as madeiras densificadas deste tratamento são menos estáveis dimensionalmente, apresentando maiores valores de inchamento em espessura que às madeiras testemunhas e densificadas dos demais tratamentos.

Do terceiro experimento conclui-se que a adição do ácido oxálico viabiliza o tratamento de pré-hidrólise da madeira de pinus na temperatura de ebulição da água, resultando em ganhos significativos na posterior densificação, como maiores valores de densidade e resistência mecânica que as madeiras densificadas dos demais tratamentos, além de serem mais estáveis dimensionalmente. Na condição úmida, as juntas coladas produzidas com as madeiras deste tratamento são tão resistentes ao cisalhamento na linha de colas quanto às juntas testemunha e maior que as das demais madeiras densificadas.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Muitos desafios e oportunidades podem ser listados para a eventual implantação, em maior escala, da tecnologia proposta. A pré-hidrólise e densificação termomecânica da madeira de pinus é uma técnica promissora, todavia outros estudos são necessários e incentivados para a sua comprovação e consolidação. O primeiro desafio a ser discutido está na obtenção de água para o processo e na correta destinação de seus efluentes. Por ser um processo dependente do consumo de água e que modifica as propriedades da mesma, a pré-hidrólise da madeira em escala industrial pode resultar em relevantes impactos ambientais se não for devidamente controlada. Até mesmo para a auto-hidrólise, na qual não se utiliza nenhum tipo de reagente químico, a geração secundária de compostos orgânicos ácidos reduz significativamente o pH dos efluentes. Para contornar tal situação, é necessário o estudo mais aprofundado para o seu tratamento e/ou reutilização. Os reatores utilizados para a pré-hidrólise devem ser implantados, preferencialmente, em ciclo fechado com o máximo reaproveitamento dos efluentes nas rodadas subsequentes de tratamento.

Outro desafio importante é aprimorar a linha contínua de produção de madeiras densificadas em escala industrial. A redução do tempo de espera entre as etapas de pré-hidrólise e de densificação é essencial para maximizar os ganhos com este processo. Se a densificação for realizada imediatamente após a pré-hidrólise, tem-se a vantagem das peças de madeira já estarem aquecidas e mais maleáveis, facilitando a prensagem e tornando desnecessária a etapa de reaquecimento em autoclave. Estudos sobre combinações ótimas de tempo e temperatura devem ser considerados para maximizar os ganhos em cada via específica de pré-hidrólise da madeira, além da avaliação de outros reagentes químicos e em outras concentrações. Além disso, tratamentos pós-densificação devem ser considerados para reduzir o inchamento irreversível da madeira densificada ao contato direto e prolongado com a água, na qual inclui-se o estudo sobre a utilização de substâncias impermeabilizantes. Por fim, deve-se avaliar a durabilidade natural das madeiras densificadas aos diversos agentes deterioradores.

Com relação às oportunidades, tem-se o forte apelo ambiental associado a utilização de madeiras oriundas de plantações florestais sustentáveis e de rápido crescimento, como as do gênero *Pinus*, reduzindo a pressão de exploração sobre as florestas nativas. Normalmente, o preço de comercialização da madeira *in natura* de pinus é várias vezes menor que das madeiras nativas ditas “de lei”, que são tradicionalmente demandas para usos mais nobre na construção civil e de alta performance estrutural. Com isso, apesar dos custos envolvidos nas etapas de pré-

hidrólise e densificação termomecânica, a madeira densificada de pinus pode atender parcialmente essa demanda ao atingir valores de resistência mecânica similares às madeiras nativas mais nobres, contudo a custos relativamente menores e por meio de cadeias de produção mais sustentáveis. Além do pinus, outras espécies de rápido crescimento e de baixo custo podem e devem ser avaliadas em relação ao potencial de densificação, tais como o paricá (*Schizolobium amazonicum*), uma espécie nativa da Floresta Amazônica que vem despertando forte interesse da setor brasileiro de silvicultura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas: Projeto de Estruturas de Madeira. **NBR 7190/97**. ABNT, 1997.
- ALBINO, V.C.S.; MORI, F.A.; MENDES, L.M. Influência das características anatômicas e do teor de extrativos totais da madeira de *Eucalyptus grandis* w. hill ex Maiden na qualidade da colagem. **Ciência Florestal**, v. 22, n. 4, p. 803-811, 2012.
- ANPM – Associação Nacional dos Produtores de Pisos de madeira. **Pisos de madeira: características de espécies brasileiras**. ANPM, 2015. 184 p.
- ARRUDA, L.M; DEL MENEZZI, C.H.S. Effect of thermomechanical treatment on physical properties of wood veneers. **International Wood Products Journal**, v. 4, n. 4, p. 217-224, 2013.
- ASDRUBALI, F.; FERRACUTI, B.; LOMBARDI, L.; et al. A review of structural, thermo-physical, acoustical, and environmental properties of wooden materials for building applications. **Building and Environment**, v. 114, p. 307-332, 2017.
- BACH, Q.V.; TRAN, K.Q.; SKREIBERG, Ø.; et al. Effects of wet torrefaction on reactivity and kinetics of wood under air combustion conditions. **Fuel**, v. 137, p. 375-383, 2014.
- BACH Q, SKREIBERG Ø. Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: a review and comparison with dry torrefaction. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 665-677, 2016.
- BAMI, L.K.; MOHEBBY, B. Bioresistance of poplar wood compressed by combined hydro-thermo-mechanical wood modification (CHTM): Soft rot and brown-rot. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, p. 866-870, 2011.
- BEKHTA, P.; PROSZYK, S.; KRYSZTOFIK, T. et al. Effects of short-term thermomechanical densification on the structure and properties of wood veneers. **Wood Material Science & Engineering**, v. 12, n. 1, p. 40-54, 2017.
- BELINI, U.L.; TOMAZELLO FILHO, M.; CASTRO, V.R.; et al. Microtomografia de Raios X (microCT) aplicada na caracterização anatômica da madeira de folhosa e de conífera. **Floresta e Ambiente**, v. 18, n.1, p. 30-36, 2011.
- BIANCHE, J.J.; CARNEIRO, A.C.O.; LADEIRA, J.P.S.; et al. Shear strength in the glue line of *Eucalyptus* sp. and *Pinus* sp. wood. **Revista Árvore**, v. 40, n. 6, p. 1109-1117, 2016.
- BRONCALION, P.H.S.; RODRIGUES, R.R.; GANDOLFI, S.; NAVE, A.G. A silvicultura de espécies nativas para viabilização econômica da restauração florestal na Mata Atlântica. In: MARTINS, S.V. **Restauração Ecológica de Ecossistemas Degradados**. 2013. p. 212-239.
- CADEMARTORI, P.H.G.; SANTOS, P.S.B.; SERRANO, L. et al. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of *Gympie messmate* wood. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 360-366, 2013.

CARNEIRO, A.C.O.; VITAL, B.R.; FREDERICO, P.G.U.; et al. Caracterização energética das madeiras de clones de *Eucalyptus* cultivados em diferentes localidades. **Ciência da Madeira**, v. 8, n. 3, p. 127-135, 2017.

CARVALHO, D.M.; SEVASTYANOVA, O.; PENNA, L.S. et al. Assessment of chemical transformations in eucalyptus, sugarcane bagasse and straw during hydrothermal, dilute acid, and alkaline pretreatments. **Industrial Crops and Products**, v. 73, p. 118-126, 2015.

CHIO, C.; SAIN, M.; QIN, W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 232-249, 2019.

DA SILVA, C.M.S.; CARNEIRO, A.C.O.; VITAL, B.R.; et al. Biomass torrefaction for energy purposes – Definitions and an overview of challenges and opportunities in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2426-2432, 2018.

DA SILVA, C.M.S.; VITAL, B.R.; RODRIGUES, F.A.; et al. Hydrothermal and organic-chemical treatments of eucalyptus biomass for industrial purposes. **Bioresource Technology**, v. 289, 1217312, 2019.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Pinus na silvicultura brasileira**. Ed: SHIMIZU, J.Y. Embrapa Florestas, 2008. 223 p.

FERREIRA, B.S. **Avaliação do desempenho de compensados de *Pinus taeda* submetidos a tratamento térmico e químico**. 2017. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP. 2017.

FIGUEIRÓ, C.G.; VITAL, B.R.; CARNEIRO, A.C.O.; et al. Energy valorization of woody biomass by torrefaction treatment: a Brazilian experimental study. **Maderas – Ciencia y Tecnología**, v. 21, n.3, p. 1-16, 2019.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K.V.; LUDWING, C.H. (Eds.). **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. 1 ed. New York: John Wiley Interprice, 1971. p. 241-266.

GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, v. 47, n.8, 1986.

GONG, M.; LAMASON, C.; LI, L. Interactive effect of surface densification and post-heat-treatment on aspen wood. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 210, p. 293-296, 2010.

GONZÁLEZ, M.; CANTÓN, L.; RODRÍGUEZ, A.; LABIDI, J. Effect of organosolv and soda pulping processes on the metals content of non-woody pulps. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6621-6625, 2008.

HILL, C.A.S.; RAMSAY, J.; KEATING, B. et al. The water vapour sorption properties of thermally modified and densified wood. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 3191-3197, 2012.

IBÁ - **Indústria Brasileira de Árvores**. Relatório 2014. 100 p.
https://www.ipef.br/estatisticas/relatorios/anuario-iba_2014.pdf

IBÁ - **Indústria Brasileira de Árvores**. Relatório 2019. 80 p.
<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/iba-relatorioanual2019.pdf>.

IWAKIRI, S. (Ed.). **Painéis de madeira reconstituída**. Curitiba: FUPEF, 2005. 247 p.

LACERDA, T.M.; ZAMBON, M.D.; FROLLINI, E. Oxalic acid as a catalyst for the hydrolysis of sisal pulp. **Industrial Crops and Products**, v. 71, p. 163-172, 2015.

LAINÉ, K.; BELT, T.; RAUTKARI, L. Measuring the thickness swelling and set-recovery of densified and thermally modified Scots pine solid wood. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 8530-8538, 2013.

LAINÉ, K.; SEGERHOLM, K.; WALINDER, M. et al. Wood densification and thermal modification: hardness, set-recovery and micromorphology. **Wood Science and Technology**, v. 50, p. 883-894, 2016.

LYNAM, J.G.; CORONELLA, C.J.; YAN, W.; et al. Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 6192-6199, 2011.

MORAIS, A.P.S.; SANSÍGOLO, C.A.; OLIVEIRA NETO, M.O. Effects of autohydrolysis of *Eucalyptus urograndis* and *Eucalyptus grandis* on influence of chemical components and crystallinity index. **Bioresource Technology**, v. 214, p. 623-628, 2016.

NORME FRANÇAISE – AFNOR. **NF B51-032**: Laminated bonded wood: Test of compression shear, 1981.

QUAN, C.; GAO, N.; SONG, Q. Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 121, p. 84-92, 2016.

PALERMO, G.P.M.; LATORRACA, J.V.F.; SEVERO, E.T.D. et al. Delimitação entre os lenhos juvenil e adulto de *Pinus elliottii* Engelm. **Revista Árvore**, v. 37, n. 1, p. 191-200, 2013.

PARHAM, R.A.; GRAY, R.L. Formation and structure of wood. In: Rowell, R.M. **The Chemistry of Solid Wood**, American Chemical Society, 1984. p. 4-56.

PELIT, H.; SÖNMEZ, A.; BUDAKÇ, M. Effects of ThermoWood® Process Combined with Thermo-Mechanical Densification on some Physical Properties of Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.). **BioResources**, v. 9, n. 3, p. 4552-4567, 2014.

PELIT, H.; SÖNMEZ, A.; BUDAKÇ, M. Effects of Thermomechanical Densification and Heat Treatment on Density and Brinell Hardness of Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) and Eastern Beech (*Fagus orientalis* L.). **BioResources**, v. 10, n. 2, p. 3097-3111, 2015.

PERTUZZATTI, A.; MISSIO, A.L.; CADEMARTORI, P.H.G. et al. Effect of Process Parameters in the Thermomechanical Densification of *Pinus elliottii* and *Eucalyptus grandis* Fast-growing Wood. **BioResources**, v. 13, n. 1, p. 1576-1590, 2018.

PERTUZZATTI, A. **Propriedades tecnológicas da madeira densificada de eucalipto submetida ao tratamento em óleo vegetal**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS. 2018.

PINCELLI, A.L.P.S.; MOURA, L.F.; BRITO, J.O. Effect of thermal rectification on colors of *Eucalyptus saligna* and *Pinus caribaea* woods. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, v. 14, n. 2, p. 239-248, 2012.

RAUTKARI, L.; LAINE, K.; KUTNAR, A. et al. Hardness and density profile of surface densified and thermally modified Scots pine in relation to degree of densification. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 2370-2375, 2013.

SAMANIEGO, M.R.P; YADAMA, V.; LOWELL, E.; HERRERA, R.E. A review of wood thermal pretreatments to improve wood composite properties. **Wood Science and Technology**, v. 47, p. 1285-1319, 2013.

SANTOS, T.M.; ALONSO, M.V.; OLIET, M. et al. Effect of autohydrolysis on *Pinus radiata* wood for hemicellulose extraction. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, p. 285-293, 2018.

SHEN, D.K.; GU, S.; BRIDGWATER, A.V. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: cellulose and hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 39-45, 2010.

SONG, J.; CHEN, C.; ZHU, S. et al. Processing bulk natural wood into a high-performance structural material. **Nature**, v. 554, p. 224-228, 2018.

STAPE, J.L.; BINKLEY, D.; RYAN, M.G.; et al. The Brazil Eucalyptus Potential Productivity Project: Influence of water, nutrients and stand uniformity on wood production. **Forest Ecology and Management**, v. 259, p. 1684-1694, 2010.

STEFANIDIS, S. D.; KALOGIANNIS, K. G.; ILIOPOULOU, E. F.; et al. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 143-150, 2014.

SURDI, P.G.; BORTOLETTO JÚNIOR, G.; CASTRO, V.R.; et al. Perfil de densidade do lenho utilizando métodos radiográficos. **Scientia Forestalis**, v. 42, n. 102, p. 229-236, 2014.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods T 264 om-88: preparation of wood for chemical analysis. In: **TAPPI Standard Method**. Atlanta, USA. Cd-Rom, 2001.

TRIBOT, A.; AMER, G.; ALIO, M.A.; et al. Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. **European Polymer Journal**, v. 112, p. 228-240, 2019.

TU, D.; SU, X.; ZHANG, T. et al. Thermo-mechanical Densification of *Populus tomentosa* var. *tomentosa* with Low Moisture Content. **BioResources**, v. 9, n. 3, p. 3846-3856, 2014.

VIDAURRE, G.; LOMBARDI, L.R.; OLIVEIRA, J.T.S.; ARANTES, M.D.C. Lenho Juvenil e Adulto e as Propriedades da Madeira. **Floresta e Ambiente**, v. 18, n. 4, p. 469-480, 2011.

VITAL, B. R. **Métodos de determinação da densidade da madeira**. Viçosa: Sociedade de Investigações Florestais, 1984. 21 p. (Boletim técnico, 1).

VITAL, B.R.; CARNEIRO, A.C.O.; PEREIRA, B.C.L. Qualidade da madeira para fins energéticos. In: SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J.H. **Bioenergia & Biorrefinaria – Cana-de-açúcar & Espécies florestais**. 2013. p. 271-298.

WAKERLEY, D.W.; KUEHNEL, M.F.; ORCHARD, K.L.; et al. Solar-driven reforming of lignocellulose to H₂ with a CdS/CdOx photocatalyst. **Nature Energy**, v. 2, 17021, 2017.

WELZBACHER, C.R.; WEHSENER, J.; RAPP, A.O.; HALLER, P. Thermo-mechanical densification combined with thermal modification of Norway spruce (*Picea abies* Karst) in industrial scale – Dimensional stability and durability aspects. **Holz Roh Werkst**, v. 66, p. 39-49, 2008.

WIEDENHOEF, A.C. Structure and Function of Wood. In: Rowell, R.M. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**, 2005. p. 9-32.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1781-1788, 2007.

YOON, S.Y.; HAN, S.H.; SHIN, S.J. The effect of hemicelluloses and lignin on acid hydrolysis of cellulose. **Energy**, v. 77, p. 19-24, 2014.

YU, Y.; WU, H.W. Significant differences in the hydrolysis behavior of amorphous and crystalline portions within microcrystalline cellulose in hot-compressed water. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, p. 3902–3909, 2010.