

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS FLORESTAIS E DA MADEIRA

MIQUÉIAS DE SOUZA REIS

IMPACTO DA MODIFICAÇÃO TÉRMICA EM SISTEMAS FECHADO E
ABERTO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA DE *Eucalyptus*
grandis

JERÔNIMO MONTEIRO
ESPÍRITO SANTO
2023

MIQUÉIAS DE SOUZA REIS

IMPACTO DA MODIFICAÇÃO TÉRMICA EM SISTEMAS FECHADO E
ABERTO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA DE *Eucalyptus*
grandis

Monografia apresentada ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Industrial Madeireiro.

Orientador: Prof. Djeison Cesar Batista

Coorientador: Prof. Humberto Fantuzzi Neto

JERÔNIMO MONTEIRO

ESPÍRITO SANTO

2023


MIQUÉIAS DE SOUZA REIS

IMPACTO DA MODIFICAÇÃO TÉRMICA EM SISTEMAS
FECHADO E ABERTO NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA
MADEIRA DE *Eucalyptus grandis*

Monografia apresentada ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Industrial Madeireiro.


Aprovada em 14 de dezembro de 2023.

COMISSÃO EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **DJEISON CESAR BATISTA**
Data: 18/12/2023 17:59:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Professor Dr. Djeison Cesar Batista
Universidade Federal do Espírito Santo

Orientador

Documento assinado digitalmente
 **GABRIELA FONTES MAYRINCK CUPERTINO**
Data: 19/12/2023 09:43:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

MSc. Gabriela Fontes Mayrinck Cupertino
Programa de Pós-graduação em Ciências Florestais – UFES

Examinadora

Documento assinado digitalmente
 **VANIELE BENTO DOS SANTOS**
Data: 19/12/2023 15:52:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

MSc. Vaniele Bento dos Santos
Programa de Pós-graduação em Ciências Florestais – UFES
Examinador

Aos membros de minha família e à minha amada noiva, dedico os meus mais profundos sentimentos de afeto e carinho.

“Tudo posso naquele que me fortalece.” Filipenses 4:13.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, rendo graças a Deus pela exuberante natureza que nos envolve, pela preservação da saúde, pelo discernimento concedido e por todo o afeto generosamente derramado em minha existência. Expresso minha gratidão por ter proporcionado a presença de pessoas importantíssimas em meu caminho, bem como pela inestimável sabedoria e apoio oferecidos nos momentos mais desafiadores que até o presente vivenciei.

À Virgem Maria, pela intercessão constante.

Os demais agradecimentos não seguem uma ordem de importância ou prioridade:

À Universidade Federal do Espírito Santo, por minha formação acadêmica e pela infraestrutura e concessão de bolsa vinculada no Programa Institucional de Iniciação Científica.

Ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira – UFES, pela infraestrutura e laboratórios para realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (processo 203020/2018-9), pela concessão da bolsa na modalidade “pós-doutorado no exterior – PDE” ao Coordenador do projeto, possibilitando a coleta do material utilizado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Djeison Cesar Batista, pela oportunidade, confiança, orientação, amizade, ensinamentos e incentivo. Você sempre me mostrou que o caminho para o sucesso depende de 10% de nossa inspiração e 90% de nossa transpiração.

Ao meu coorientador e coordenador do Laboratório de Química da Madeira (LQM), Prof. Dr. Humberto Fantuzzi Neto; e ao técnico do LQM, Luciano da Costa Dias, pela experiência compartilhada e ajuda.

Ao coordenador do Laboratório de Biodeterioração e Proteção da Madeira, Prof. Dr. Juarez Benigno Paes, por ceder o laboratório e equipamentos para a realização de algumas análises.

À coordenadora do Laboratório de Qualidade da Madeira, Prof^a. Dra. Graziela Baptista Vidaurre, por ceder o laboratório e equipamentos para a realização de algumas análises.

Ao Prof. Adriano Ribeiro de Mendonça, pelos ensinamentos e auxílio com as análises estatísticas.

Aos meus pais, Valmir dos Reis e Maria Aparecida Reis, e aos meus irmãos, Ezequiel Reis, Neemias Reis e Isabel Vitória Reis, expresso minha profunda gratidão pelo afeto, cuidado, estímulo, orientações, suporte e convicção de que estão empenhados em proporcionar o melhor para mim. E aos meus avós, Nilton Pantaleão e Nelzi Pereira, que sempre estiveram orando por mim e me incentivando a nunca desistir dos desafios. Amo cada um de vocês!

À minha noiva, Beatriz Januário, quero expressar meu profundo apreço por todo o afeto, suporte, confiança e lealdade que tem me proporcionado. Além disso, agradeço por toda amizade, sempre pronta a me auxiliar e compartilhar sonhos. Sua presença tem sido um incentivo inestimável em minha jornada. Amo você! Dirijo também minha gratidão a todos os membros de sua família, pois reconheço e valorizo o amor e carinho que têm demonstrado. Sou grato a todos!

Aos colegas e amigos que contribuíram para a realização deste trabalho, e que fizeram parte da minha formação acadêmica e pessoal: Sandra Peron, Ana Maria Silva, Elizabete Silva, George Emerick, Gabriel Cruz, Lucas Lobato, Daiana Mattos, Willian Faian, membros da República Tri-Lambda, Tânia Baldoto, Vicente Albani, veteranos da Turma 2017/2 (grato a TODOS vocês), Jessica Sabrina Ferreira, Marcos Nicácio, Fernanda Maffioletti, Damielle Figueredo, Thiago Soares, Paulo Henrique Silveiras, Cleyton Machado, Deusdete Zandonadi e Matheus Pilro. Deus abençoe a TODOS!

Ao Grupo de Oração Universitário – GOU e membros que passaram ou que ainda fazem parte dele. Vocês nunca deixaram eu me afastar do propósito que Deus construiu para mim. Obrigado, e que Deus abençoe a TODOS!

À empresa Eucatex, agradeço pela oportunidade concedida para a realização do meu estágio supervisionado e pelo aperfeiçoamento proporcionado em minha carreira profissional. Estendo meus sinceros agradecimentos a TODOS os colaboradores que contribuíram para o meu desenvolvimento nesta importante etapa, com destaque especial para o Marco Túlio Lopes, Olavo Candolo, Tainara Silva, Alexandre Felipe, Naiara Arantes, Rafael Carvalho, Júlio Cesar Tobias, Henrique Galvão, Jonas Nunes, Danilo Camargo, Maysa Reginato, Priscila Vacilotto e todo o time da Unidade Florestal. Que Deus abençoe a todos os integrantes desta grande empresa!

RESUMO

A madeira oriunda da espécie *Eucalyptus grandis* tem sido objeto de extensas pesquisas no Brasil, especialmente no contexto da modificação térmica. Essa demanda é impulsionada pela extensa área de cultivo dessa espécie e pela imperativa necessidade de aprimorar atributos específicos, tais como estabilidade dimensional, coloração e resistência à biodeterioração, especialmente em relação à madeira juvenil. As mudanças notadas nas propriedades da madeira modificada termicamente são resultado de alterações substanciais em sua composição química. Diante disso, o objetivo principal deste estudo foi analisar o efeito da modificação térmica em sistemas fechado e aberto na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis*. Para isso, o material utilizado foi preparado em forma de serragem, peneirado (40/60 mesh) e climatizado. Sete tratamentos estatísticos distintos foram considerados: o primeiro compreendeu o Controle, que consistiu na madeira sem tratamento, enquanto os demais tratamentos envolveram a madeira modificada termicamente (MMT) nos sistemas fechado (150 °C, 160 °C e 170 °C) e aberto (170 °C, 190 °C e 210 °C). A produção da madeira modificada termicamente (MMT) foi realizada em um reator-piloto, simulando os processos industriais conhecidos como FirmoLin® e ThermoWood® para os sistemas fechado e aberto, respectivamente. A avaliação da composição química da madeira foi feita utilizando-se métodos analíticos convencionais em condições úmidas, determinando-se os teores de alfa-celulose, hemiceluloses, lignina total, além dos extrativos (totais, em acetona e em diclorometano). A modificação térmica, tanto em sistema fechado quanto aberto, impactou significativamente na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis*. Para uma mesma temperatura de modificação térmica (170 °C), notou-se maior efeito do processo em sistema fechado. Nos tratamentos realizados no sistema fechado, constatou-se que quanto mais elevada a temperatura, maior foi o efeito de degradação dos componentes da madeira. Por outro lado, nos tratamentos do sistema aberto, verificou-se uma mudança na composição química entre 170 °C e 190 °C, com uma estabilização evidente ao aumentar para 210 °C.

Palavras-chave: Eucalipto. FirmoLin®. ThermoWood®. Alfa-celulose. Hemiceluloses. Lignina total. Extrativos totais. Acetona. Diclorometano.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS	15
2.1. OBJETIVO GERAL.....	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1. IMPORTÂNCIA DA MADEIRA DE EUCALIPTO PARA A INDÚSTRIA BRASILEIRA	16
3.2. MODIFICAÇÃO TÉRMICA DA MADEIRA.....	17
3.3. EFEITO DA MODIFICAÇÃO TÉRMICA NA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA.....	19
4. METODOLOGIA	22
4.1. MATERIAL, IDENTIFICAÇÃO DOS TRATAMENTOS E MODIFICAÇÃO TÉRMICA	22
4.2. ANÁLISES QUÍMICAS	24
4.3. ANÁLISE ESTATÍSTICA	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1. CARBOIDRATOS.....	26
5.2. LIGNINA TOTAL.....	29
5.3. EXTRATIVOS.....	31
5.4. REGRESSÃO LINEAR.....	35
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	37
7. REFERÊNCIAS	38
APÊNDICE	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Equações de regressão ajustadas: sistema fechado	36
Tabela 2 – Equações de regressão ajustadas: sistema aberto	36

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Equipamentos para modificação térmica da madeira: a) Industrial; b) Laboratorial.	17
Figura 2 – Alterações dos constituintes químicos da madeira úmida pelo efeito da temperatura.	20
Figura 3 – Gráficos típicos de temperatura (esquerda) e pressão (direita) para a modificação térmica em sistema fechado, em que se identificam as três etapas do programa.	23
Figura 4 – Gráfico típico de temperatura para a modificação térmica em sistema aberto, em que se identificam as cinco etapas do programa.	23
Figura 5 – Resultados do teor de alfa-celulose (%).	26
Figura 6 – Resultados do teor de hemiceluloses (%).	28
Figura 7 – Resultados do teor de lignina total (%).	29
Figura 8 – Resultados do teor de extrativos totais.	31
Figura 9 – Resultados do teor de extrativos em acetona (%).	33
Figura 10 – Resultados do teor de extrativos em diclorometano (%).	34

1. INTRODUÇÃO

As madeiras tropicais brasileiras possuem alto valor econômico no mercado interno e externo devido às suas excelentes características decorativas (cor, brilho, textura) e propriedades (físicas, mecânicas, durabilidade), adequadas produtos maciços e fins estruturais (MATHEUS, 2018). Como solução para o abastecimento dessa cadeia de suprimentos, a utilização de espécies alternativas de rápido crescimento de florestas plantadas tem se tornado objeto de estudo e investimentos. Em geral, essas espécies têm propriedades inferiores e são menos resistentes à biodeterioração do que as espécies tropicais tradicionais (MOURA; BRITO; SILVA JÚNIOR, 2012).

As espécies de *Eucalyptus spp.* têm propriedades físicas e químicas apropriadas para o uso como lenha, carvão vegetal, celulose e papel, chapas de fibras e de partículas. No contexto brasileiro, o eucalipto tem destaque como a principal fonte de matéria-prima, correspondendo a 75% dos 9,9 milhões de hectares de florestas plantadas em 2022 (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2023). A eucaliptocultura desempenha um papel fundamental na economia brasileira, responsável pela sustentação de uma vasta cadeia produtiva (ANDREJOW et al., 2018).

Existem alguns tipos de tratamentos aplicados à madeira de florestas plantadas que podem melhorar as propriedades físicas e químicas desse material. Os métodos tradicionais de impregnação da madeira de eucalipto e pinus, com creosoto e sais metálicos, por exemplo, têm se mostrado muito eficientes na melhoria da resistência ao ataque de agentes xilófagos (VIDAL et al., 2015).

Nesse contexto, o arseniato de cobre cromatado (CCA) se destaca pela sua viabilidade econômica em comparação a outros tratamentos, como à base de óleos essenciais, tratamentos térmicos da madeira e tratamentos químicos com outras substâncias (SANTOS et al., 2022). Apesar da ampla utilização desse produto, há uma crescente preocupação ambiental em relação ao descarte em grande escala em aterros sanitários de madeiras tratadas com CCA após o término de sua vida útil (GOSSELIN; ZAGURY, 2020). Além disso, o uso da madeira tratada não é indicado para alguns produtos, tais como móveis para uso interno (MOURA; BRITO; SILVA JÚNIOR, 2012).

Por outro lado, a modificação térmica é uma alternativa que melhora algumas propriedades físicas (aumento da estabilidade dimensional), a aparência (escurecimento e homogeneização da cor) e a durabilidade natural (principalmente contra fungos) da madeira de árvores jovens, sem a utilização de produtos tóxicos. Isso contribui para ausência de restrições de descarte ao final da vida útil. A madeira modificada termicamente pode ter uso interno (mesmo em ambientes úmidos) e externo, porém sem contato com o solo (MOURA; BRITO; SILVA JÚNIOR, 2012; BATISTA et al., 2016a).

A modificação térmica é considerada uma alternativa mais ecologicamente correta em comparação com tratamentos que utilizam substâncias químicas tóxicas, minimizando assim o impacto ambiental negativo associado ao descarte de resíduos químicos. Além disso, a madeira modificada termicamente geralmente tem maior resistência a fungos, o que resulta em maior vida útil dos produtos, reduzindo a necessidade de substituição e, portanto, o consumo global de recursos (MENDOZA; BORGES; MORAIS, 2020).

Os estudos de modificação térmica devem considerar as variáveis dos diferentes tipos de processo e as alterações na composição química, que irão responder pelo grau de alteração nas propriedades da madeira modificada termicamente e seu uso final (BATISTA, 2020; HILL, 2006; MILITZ; ALTGEN, 2014; WENTZEL et al., 2018). Conforme Hill (2006), a modificação térmica da madeira oferece uma ampla variedade de métodos, cada um com características específicas. Essas variações incluem, principalmente, ajustes na temperatura e na duração do processo. A opção entre sistemas úmidos ou secos, considerando-se a presença ou ausência de água ou vapor de água, é outra consideração importante.

Além dos fatores mencionados anteriormente, o processo pode ser conduzido em sistemas aberto (pressão atmosférica) ou fechado (pressurizado). Os principais processos industriais de modificação térmica são classificados como processos em sistema aberto, tal como o ThermoWood®, que é o mais utilizado em nível mundial. Contudo, nos últimos tempos, foi despertado o interesse científico por processos em sistema fechado, principalmente por serem de menor duração que os processos em sistema aberto (BATISTA, 2020; WENTZEL et al., 2018; WENTZEL et al. 2019a; WENTZEL et al. 2019b).

A madeira submetida ao aquecimento passa por transformações químicas, em que as hemiceluloses são os primeiros constituintes estruturais a serem influenciados

pelo calor, enquanto a lignina e a celulose, como componentes majoritários, têm maior resistência à ação térmica. A redução das hemiceluloses contribui para a estabilidade dimensional, pois esse componente é mais suscetível à absorção de água. A modificação da lignina pode melhorar a resistência à degradação biológica, aumentando a durabilidade da madeira (SORATTO, 2012).

Com base no exposto anteriormente, elaborou-se o seguinte problema de pesquisa: qual o efeito de processos de modificação térmica em sistemas fechado (pressurizado) e aberto (não pressurizado) na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis*?

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Analisar o efeito da modificação térmica em sistemas fechado e aberto na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis*.

2.2. Objetivos específicos

- Comparar duas condições de processo: a) sistema fechado, ou pressurizado, que simula o processo industrial FirmoLin®; b) sistema aberto, ou não pressurizado, que simula o processo industrial ThermoWood®.
- Testar para cada condição de processo, três temperaturas finais: 150 °C, 160 °C e 170 °C em sistema fechado, e 170 °C, 190 °C e 210 °C em sistema aberto.
- Avaliar o efeito dos processos na composição química primária da madeira (teores de alfa-celulose, hemiceluloses e lignina).
- Analisar o teor de extrativos em diferentes solventes (totais, acetona e diclorometano).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Importância da madeira de eucalipto para a indústria brasileira

A indústria brasileira de árvores plantadas é uma referência mundial por sua atuação pautada pela sustentabilidade, competitividade e inovação. As florestas plantadas reduzem a pressão sobre as florestas naturais, contribuindo para a conservação da biodiversidade, além de muitos outros serviços ambientais. Logo, é possível verificar diversas contribuições do setor florestal para a conservação da riqueza da fauna e flora no Brasil.

A maioria das florestas plantadas do Brasil é composta por espécies de pinus e eucalipto, que são utilizadas como matéria-prima na indústria de celulose e papel, carvão vegetal, madeira serrada, produtos de madeira maciça e lâminas para fabricação de painéis. De acordo com a Indústria Brasileira de Árvores (2023), a área de árvores plantadas no Brasil no ano de 2022, totalizou 9,9 milhões de hectares (ha), com 7,6 milhões de ha de florestas de eucalipto, 1,9 milhões de ha de florestas de pinus e 0,5 milhão de ha com outras espécies. A Região Sudeste concentra a maior área, com 3,5 milhões de ha, em que Minas Gerais é o estado líder, com 2,2 milhões de ha.

Assim, inúmeros novos produtos têm sido produzidos do plantio de árvores, concretizando efetivamente a bioeconomia. O setor de base florestal tem a previsão de investimento de R\$ 62 bilhões nos próximos anos, em que os investimentos na indústria e nas florestas no ano de 2022 foi de R\$ 16,3 bilhões. Neste contexto, o setor que planta árvores é de extrema importância para a economia nacional, sendo o quarto maior do agro brasileiro (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2023).

Esses resultados são decorrentes do trabalho de décadas para a tropicalização das culturas de eucalipto e pinus, que juntamente com as técnicas sustentáveis de cultivo e manejo, tornaram o Brasil uma referência mundial no setor de árvores plantadas. O País não se tornou uma referência apenas na indústria de polpa celulósica e siderurgia, mas também pelo avanço da inovação biotecnológica, resultante de um grande investimento em pesquisa e desenvolvimento (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2021).

3.2. Modificação térmica da madeira

A modificação térmica da madeira é um processo industrial no qual a madeira é exposta a altas temperaturas, inferiores à sua combustão, que provocam a degradação de seus componentes químicos fundamentais, em especial as hemiceluloses, que são os mais sensíveis ao calor (BATISTA, 2020; MENEZES et al., 2014). Os processos podem ser classificados em dois grupos, conforme a pressão no interior do equipamento: sistema aberto, que funcionam sob pressão atmosférica; e sistema fechado, ou pressurizados, que utilizam vácuo ou pressão de vapor (HILL, 2006; MILITZ; ALTGEN, 2014). Na Figura 1 encontram-se alguns equipamentos utilizados para a produção de madeira modificada termicamente.



Figura 1 – Equipamentos para modificação térmica da madeira: a) Industrial; b) Laboratorial.

Fonte: Batista (2022) divulgado pela Revista Universidade (2022).

A modificação térmica da madeira em sistema aberto envolve um processo no qual a madeira é submetida a altas temperaturas (160 °C e 260 °C) na presença de ar ou vapor de água, por um período variável (BATISTA, 2019). Esse processo é comumente realizado em equipamentos semelhantes a câmaras de secagem.

A modificação térmica da madeira em sistema fechado é um processo em que a madeira é submetida a temperaturas mais baixas (140°C e 190°C), em um ambiente controlado com ausência ou restrição de oxigênio para evitar a combustão (ESTEVES, 2009; HILL, 2006). De acordo com Finnish ThermoWood Association (2003), a ausência de oxigênio impede a combustão da madeira, evitando danos e mantendo sua integridade estrutural. O calor aplicado remove água e compostos voláteis da madeira, resultando em mudanças na estrutura molecular e na composição química da madeira, necessitando de menos energia quando comparado ao sistema aberto. A escolha da técnica de modificação térmica (sistema aberto ou fechado) e suas condições específicas (temperatura, tempo de exposição, tipo de gás no ambiente, entre outros) podem variar dependendo do resultado desejado e do tipo de madeira a ser tratada (BATISTA, 2012).

A modificação térmica tem sido realizada em escala industrial na Europa, incluindo patentes em vários países como Finlândia, França, Holanda e Alemanha. Os diferentes processos são comumente realizados em temperaturas entre 140 °C e 220 °C (BATISTA, 2019). O resultado é um produto com propriedades diferentes em relação à madeira original, algumas das quais podem ser interessantes para diferentes aplicações.

Semelhante a outros processos industriais que utilizam altas temperaturas, como a secagem artificial e a carbonização, a qualidade da madeira modificada termicamente depende principalmente da espécie processada (GAO et al., 2018) e do processo (HILL, 2006; MILITZ; ALTGEN, 2014). A temperatura e a duração do programa são os principais fatores relacionados ao processo, mas os gases na atmosfera (como vapor de água, oxigênio e nitrogênio) e as condições de pressão nos equipamentos também devem ser considerados (WENTZEL; ALTGEN; MILITZ, 2018).

Uma das principais vantagens dos processos de modificação térmica é o aumento da resistência da madeira aos danos causados por microrganismos, sem o uso de produtos químicos tóxicos, os quais podem prejudicar pessoas e animais de estimação durante o serviço. Isso também facilita o gerenciamento da reciclagem e descarte de resíduos ao final da vida útil (BATISTA, 2012). Do mesmo modo, esses produtos possuem propriedades estéticas mais atrativas, assemelhando-se com madeiras tropicais, com coloração mais escuras (BATISTA, 2012; LOPES, 2010), o que contribui para um aumento do valor de mercado. Outra vantagem desse processo

consiste no aumento da estabilidade dimensional da matéria-prima, que garanta maior abrangência de usos desse material, como saunas e banheiros, por exemplo (BATISTA et al., 2016a).

A perda de massa decorrente do processo traz como desvantagem a redução da resistência mecânica da madeira (BATISTA, 2012; ESTEVES, 2014). Apesar de não ser adequada para utilizações estruturais, a madeira modificada termicamente tem grande utilização na construção, por exemplo, em painéis para revestimento de paredes e tetos (interiores e exteriores), mobiliário de jardim (sem contato com o solo) e molduras. Também pode ser aplicada em portas e janelas, bem como outros usos onde a perda de resistência mecânica não prejudica o desempenho (ESTEVES, 2014).

3.3. Efeito da modificação térmica na composição química da madeira

Estudos relatam que há efeitos da modificação térmica na composição química da madeira de *Eucalyptus* spp., em que ocorre redução significativa do teor de hemiceluloses (BRITO et al., 2008; BATISTA et al., 2016b; WENTZEL et al., 2019b). Em virtude da degradação dos constituintes menos estáveis termicamente, podem ocorrer alterações do conteúdo de glicose, e aumento dos teores de extrativos e lignina (aparente) (MOURA; BRITO; SILVA JÚNIOR, 2012). Na Figura 2 encontra-se o efeito da temperatura nos constituintes da madeira úmida.

Verificou-se que a modificação térmica impacta significativamente na composição química da madeira de *Eucalyptus* spp. (BATISTA, 2012; BATISTA, 2020; WENTZEL et al., 2018). Já na modificação térmica em sistema aberto, apesar da temperatura de tratamento ser maior, o efeito do processo é menos significativo (WENTZEL et al., 2018; WENTZEL et al., 2019a; WENTZEL et al., 2019b).

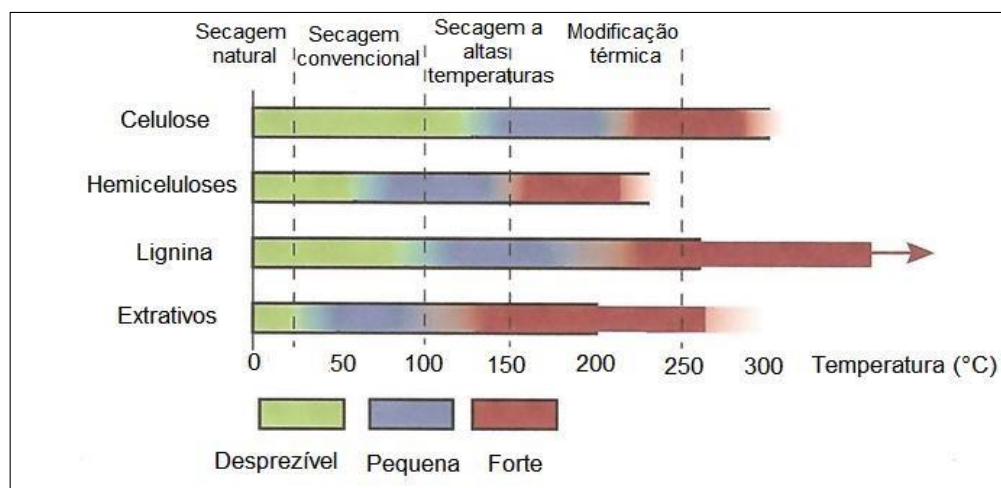


Figura 2 – Alterações dos constituintes químicos da madeira úmida pelo efeito da temperatura.

Fonte: Sundqvist (2004) citado por Batista (2012).

Os principais efeitos positivos das alterações químicas da madeira modificada termicamente são o aumento da estabilidade dimensional, devido à redução da higroscopicidade (HERRERA et al., 2018; HUANG et al., 2018; WENTZEL; ALTGEN; MILITZ, 2018;) e o aumento da resistência a fungos apodrecedores (GAO et al., 2018; HUANG et al., 2018). Os principais efeitos negativos são a redução da densidade e da resistência mecânica, devido à perda de massa (HUANG et al., 2018; WENTZEL et al., 2018).

Durante o processo de modificação térmica, a cristalinidade da celulose aumenta devido à degradação da celulose amorfa na parede celular. Apesar de serem carboidratos e terem reações químicas semelhantes, a celulose é um dos componentes mais estáveis termicamente da madeira e o oposto ocorre com as hemiceluloses (CANTERA et al., 2021; ESTEVES; GRAÇA; PEREIRA, 2008).

Existem diversos processos industriais de modificação térmica patenteados na Europa (ThermoWood[®], Platowood[®], Retification[®], Oil Heat Treatment[®], Vacu^{3®}, Termo Vuoto[®]) (BATISTA, 2019). Contudo, as alterações químicas dos carboidratos em todos os casos iniciam-se em decorrência de uma forte degradação de alguns componentes da madeira por desacetilação. Ao mesmo tempo, ocorre a diminuição do grau de polimerização, resultante da liberação dos ácidos carboxílicos produzidos (WENTZEL et al., 2019a).

A lignina também é modificada com o efeito da temperatura (WENTZEL et al., 2019b), em que a fração insolúvel é pouco degradada em temperaturas inferiores a 160 °C, sendo o constituinte da madeira com maior plasticidade de degradação em temperaturas maiores (BATISTA et al., 2016b). O teor de lignina solúvel na madeira é relativamente baixo e reduz ainda mais na madeira modificada termicamente (ESTEVES; GRAÇA; PEREIRA, 2008).

A lignina se degrada lentamente em comparação à celulose, a qual apresenta maiores transformações em condições severas de processo (CANTERA et al., 2021; ESTEVES; GRAÇA; PEREIRA, 2008). Esse efeito de degradação se torna ainda maior em tratamentos térmicos sob pressão. Mesmo assim, a lignina ainda é o componente da madeira mais resistente ao calor (BATISTA et al., 2016b; WENTZEL et al., 2019b).

De acordo com Batista et al. (2016a), que analisou um processo em sistema fechado, o teor de extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* aumentou significativamente a partir de 160 °C, ocorrendo redução ou estabilização com o aumento da temperatura. A acetona (solvente polar) tem sido um bom solvente para as extrações químicas pelo fato de oferecer risco quase nulo à saúde. Porém, é um solvente que possui menor capacidade extratora, extraíndo apenas alguns componentes hidrofílicos (açúcares e compostos fenólicos) quando utilizada isoladamente no processo de extração (SILVÉRIO et al., 2006).

O diclorometano é um solvente apolar eficiente para a solubilização de quaisquer compostos lipofílicos (gorduras, óleos vegetais, lipídios em geral). Apesar de ter grandes vantagens por extrair apenas compostos lipofílicos, oferece alguns riscos à saúde humana e riscos ambientais, além de ser um reagente de mais difícil aquisição. O efeito da modificação térmica no teor de extrativos depende do tipo de processo, em que se verifica o efeito de volatilização em sistemas abertos, enquanto no sistema fechado parte dos extrativos são preservados (BATISTA, 2012).

4. METODOLOGIA

4.1. Material, identificação dos tratamentos e modificação térmica

A madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill. utilizada no trabalho foi doada pela empresa Elco Pallets, Santa Teresa, Espírito Santo (ES), Brasil, em que as toras foram adquiridas de um produtor florestal do município de Fundão (ES). A madeira foi amostrada na forma de tábuas tangenciais de 30 mm de espessura por 2000 mm de comprimento e largura variável. Para a modificação térmica, as tábuas foram destopadas para 680 mm de comprimento, com distribuição homogênea entre os tratamentos.

A modificação térmica foi realizada em um reator-piloto de 65 L de capacidade (Wood Treatment Technology, Jyllandsvej, Dinamarca) de propriedade do Departamento de Biologia da Madeira e Produtos Madeireiros da Universidade Georg-August, Göttingen, Alemanha. Esse equipamento pode ser operado em sistema fechado (pressurizado) ou aberto (pressão atmosférica), simulando os processos industriais FirmoLin® e ThermoWood®, respectivamente. Foram examinados os tratamentos 150SF, 160SF e 170SF, que representam o sistema fechado (SF) a 150 °C, 160 °C e 170 °C, respectivamente; e os tratamentos 170SA, 190SA e 210SA, que representam o sistema aberto (SA) a 170 °C, 190 °C e 210 °C, respectivamente; e o Controle.

O programa do processo em sistema fechado (Figura 3) foi realizado em três etapas: i) aquecimento a 12 °C h⁻¹ até atingir a temperatura final de processo; ii) manutenção da temperatura final por 180 minutos; iii) resfriamento a -20 °C h⁻¹ até 65 °C, quando o processo é finalizado e o reator é imediatamente descarregado.

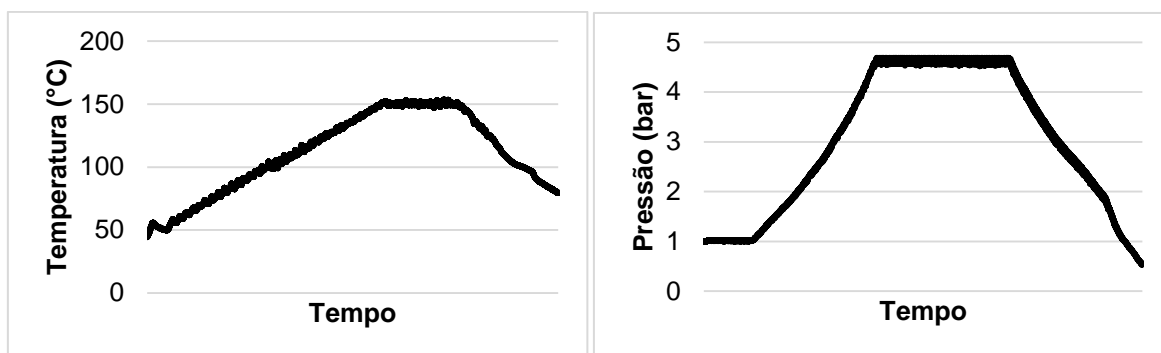


Figura 3 – Gráficos típicos de temperatura (esquerda) e pressão (direita) para a modificação térmica em sistema fechado, em que se identificam as três etapas do programa.

Fonte: Batista (2020).

O programa do processo em sistema aberto (Figura 4) foi realizado em cinco etapas: i) aquecimento a 12 °C/h até 100 °C; ii) aquecimento a 2 °C/h até 130 °C; iii) aquecimento a 12 °C/h até a temperatura final de processo; iv) manutenção da temperatura final por 180 minutos; v) resfriamento a -20°C/h até 65 °C, quando o processo é finalizado e o reator é imediatamente descarregado.

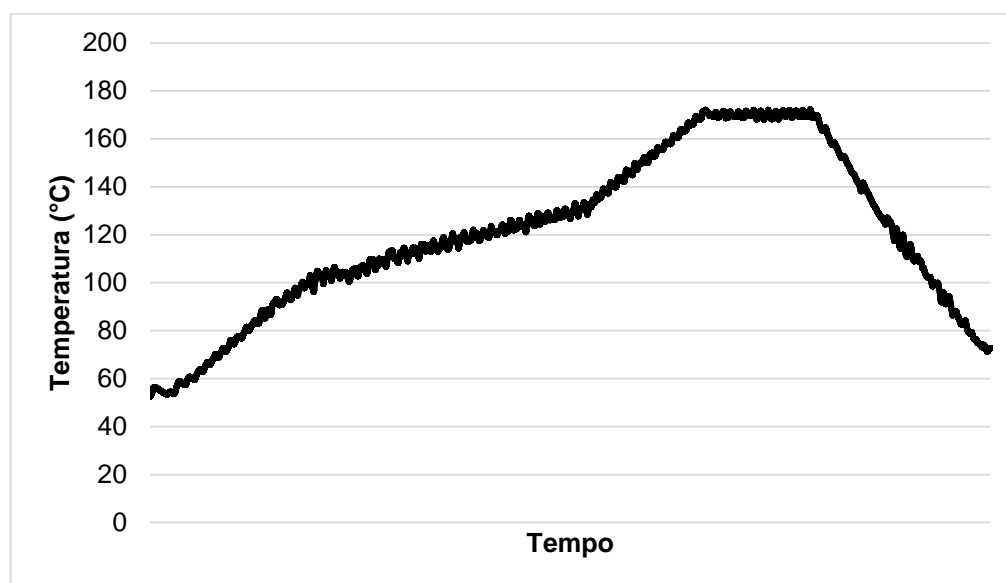


Figura 4 – Gráfico típico de temperatura para a modificação térmica em sistema aberto, em que se identificam as cinco etapas do programa.

Fonte: Batista (2020).

4.2. Análises químicas

As análises químicas foram realizadas no Laboratório de Química da Madeira, do Departamento de Ciências Florestais e da Madeira na Universidade Federal do Espírito Santo. A serragem foi classificada em peneiras (40 e 60 mesh), utilizando-se o material retido na peneira de 60 mesh. Em seguida, a serragem foi climatizada (20 ± 2 °C e $65 \pm 5\%$ de umidade relativa) por 28 dias.

As análises foram realizadas em triplicata, exceto as de extrativos totais, que foram realizadas em seis réplicas, pela necessidade de se preparar material livre de extrativos para as análises químicas dos componentes estruturais da parede celular (alfa-celulose, hemiceluloses e lignina).

O teor de extrativos totais foi obtido conforme a norma T 264 cm-97 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 1997b), utilizando-se 2,0000 g de serragem absolutamente seca por réplica. A extração foi realizada na seguinte sequência: cinco horas em etanol:tolueno (1:2, v:v); quatro horas em etanol; lavagem com água destilada, depositando-se toda a amostra em um Becker, que foi levado ao banho-maria por 60 minutos a 100 ± 2 °C.

Os teores de lignina solúvel e insolúvel foram determinados conforme os métodos de Goldschmid (1971) e Gomide e Demuner (1986), respectivamente. O teor de lignina total foi obtido pela soma de ambos. A quebra dos carboidratos do material livre de extrativos foi realizada com ácido sulfúrico a 72 %, seguida de autoclavagem e filtração em óxido de alumínio. A lignina solúvel (resíduo do processo de filtração) foi diluída em 1 L de água destilada e quantificada por espectrofotometria, em escala de absorvância de 215 nm e 280 nm.

Os carboidratos estruturais foram determinados conforme a norma T 203 cm-99 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 1999). A quebra da lignina do material livre de extrativos foi realizada em banho-maria sob agitação, com uma solução de água destilada, clorito de sódio (80% de pureza) e ácido acético (100%). Em um intervalo de 60 minutos, foram adicionados clorito de sódio e ácido acético, repetindo-se esse procedimento por três vezes. O material filtrado e seco em estufa resultou na holocelulose. Utilizou-se esse material para a determinação do teor de alfa-celulose, utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio a 17,5% para a quebra das hemiceluloses (carboidratos de baixo peso molecular). Em seguida, o material foi lavado com hidróxido de sódio a 17,5%, ácido

acético, acetona e água destilada. Por fim, o material foi filtrado e seco em estufa. O teor de hemiceluloses foi calculado pela diferença entre os teores de holocelulose e alfa-celulose.

Foram determinados os teores de extrativos em acetona e diclorometano, conforme a norma T 204 cm-97 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 1997a). Para ambos os testes, foram utilizadas três réplicas de 2,0000 g, que foram extraídas por cinco horas e secas em estufa posteriormente.

4.3. Análise estatística

A análise estatística foi conduzida em um delineamento inteiramente casualizado, com um nível de significância estabelecido em 5% de probabilidade para todos os testes realizados. O efeito dos sete tratamentos foi avaliado por meio da análise de variância (ANOVA), e para validar esse procedimento, empregou-se o teste de Bartlett, que avalia uma das suposições fundamentais da ANOVA, que é a homogeneidade das variâncias entre os tratamentos (RIBEIRO JUNIOR, 2001). Quando a hipótese nula foi rejeitada (valor $p < 0,05$), empregou-se o teste de Tukey com a finalidade de diferenciação das médias dos tratamentos. Para os casos em que não houve homogeneidade das variâncias, apresentou-se a média como medida de tendência central, incluindo também o desvio padrão como medida de dispersão.

Testou-se um modelo estatístico para todas as análises químicas em que as variâncias foram homogêneas, visando avaliar o quão bem um modelo de regressão se ajusta aos dados observados. Nesse caso, os tratamentos foram divididos em dois grupos, ambos contendo o controle, sistema fechado e sistema aberto. O coeficiente de determinação (R^2 , 0,00 a 1,00) forneceu uma indicação da proporção da variabilidade na variável dependente que é explicada pelo modelo de regressão (MONTGOMERY; PECK; VINING, 2021). Ou seja, o R^2 foi utilizado para medir o quão bem (mais próximo a 1,00) as variáveis independentes (variáveis explicativas) no modelo explicam a variação na variável dependente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Carboidratos

Para o teor de alfa-celulose, as variâncias foram homogêneas conforme o teste de Bartlett (p -valor = 0,64^{ns}), aplicando-se a ANOVA (240,39^{**}). As médias de alfa-celulose dos tratamentos em sistema fechado foram diferentes entre si, e superiores à do Controle. Conforme ilustrado na Figura 5, observa-se para os tratamentos em sistema fechado que o teor de alfa-celulose decresceu com o aumento da temperatura.

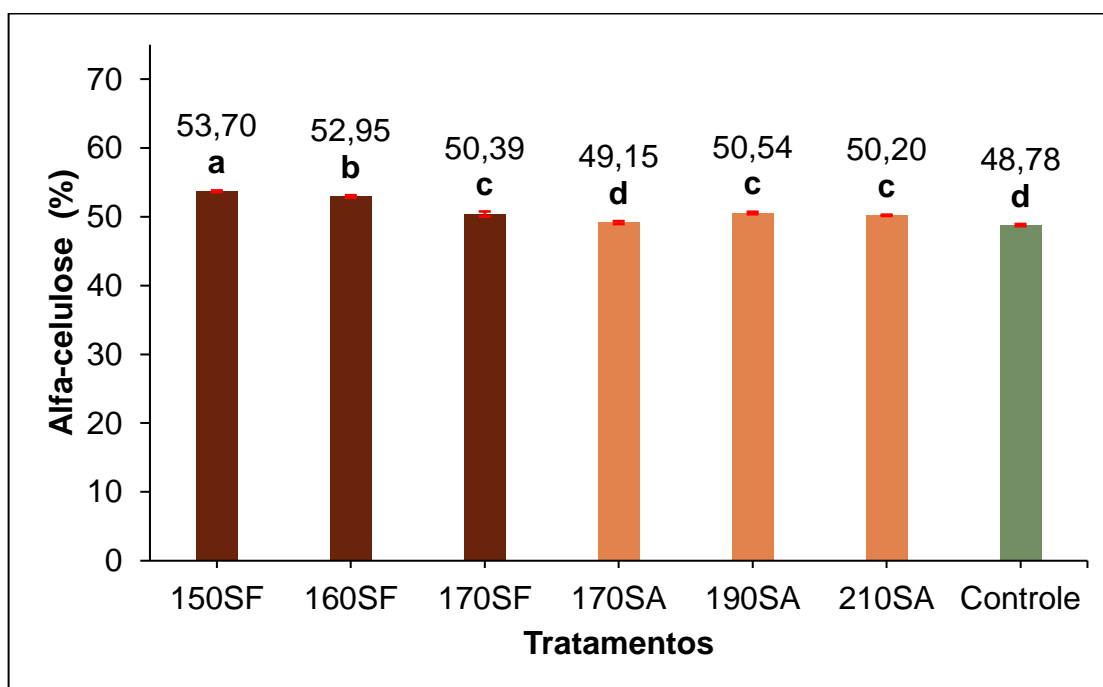


Figura 5 – Resultados do teor de alfa-celulose (%).

Fonte: O autor (2023).

Nota: 150SF, 160SF e 170SF representam os tratamentos em sistema fechado (SF) a 150 °C, 160 °C e 170 °C, respectivamente; 170SA, 190SA e 210SA representam os tratamentos em sistema aberto (SA) a 170 °C, 190 °C e 210 °C, respectivamente. Médias com uma mesma letra minúscula não se diferem em nível de 5% pelo teste de Tukey.

O tratamento 150SF se destaca com uma maior diferença em relação ao Controle, alcançando 4,92 pontos percentuais (p.p.). Conforme Sundqvist (2004) apud Batista (2012), a degradação da celulose é quase nula em temperaturas próximas de 150 °C, características que podem ser desejáveis onde a madeira modificada

termicamente (MMT) necessita de maior resistência mecânica. Assim, a diferença substancial entre os tratamentos e o Controle é mais atribuída à variação dos outros componentes da madeira de *Eucalyptus grandis*, do que à degradação térmica da celulose. Isso ocorre devido à celulose ser uma substância cristalina e resistente ao calor (CANTERA et al., 2021; ESTEVES; GRAÇA; PEREIRA, 2008).

Nos tratamentos realizados em sistema aberto, foram observados dois conjuntos distintos em relação ao grupo Controle. O tratamento 170SA não apresentou diferença significativa em comparação ao Controle. Já os tratamentos 190SA e 210SA não diferiram entre si, porém ambos foram superiores ao Controle. Vale ressaltar para o sistema aberto que o teor de alfa-celulose cresceu para as temperaturas mais elevadas. Conforme discutido anteriormente, esse aumento é apenas aparente.

Para o teor de hemiceluloses, as variâncias foram heterogêneas conforme o teste de Bartlett (p-valor = 0,009**), impossibilitando a realização da ANOVA. De acordo com os resultados da Figura 6, nota-se que a média do tratamento 160SF (8,85%) apresentou a maior diferença absoluta em comparação com o Controle (30,81%), que obteve a média mais elevada. Vale destacar que a segunda maior média foi observada no tratamento 170SA (23,25%), a qual foi 7,56 pontos percentuais (p.p.) menor em relação à média do Controle.

De acordo com a Figura 6, a quantidade de hemiceluloses nos tratamentos realizados em sistema aberto demonstrou redução à medida que a temperatura aumentou. Essa conclusão era esperada em sistemas abertos, nos quais a umidade relativa é baixa, resultando em maior influência da temperatura (ESTEVES; GRAÇA; PEREIRA, 2008; WENTZEL et al., 2019a). Ao comparar o mesmo nível de temperatura (170 °C) em diferentes processos, verificou-se que a média do teor de hemiceluloses em sistemas aberto foi duas vezes maior. As diferenças mais marcantes entre os processos em sistema aberto e fechado foram de 20,0 p.p. e 7,6 p.p., respectivamente. Esse achado reforça a ideia de que processos em sistema fechado provocam maior perda de massa de hemiceluloses do que processos em sistema aberto (BATISTA et al., 2016b; WENTZEL et al., 2019a).

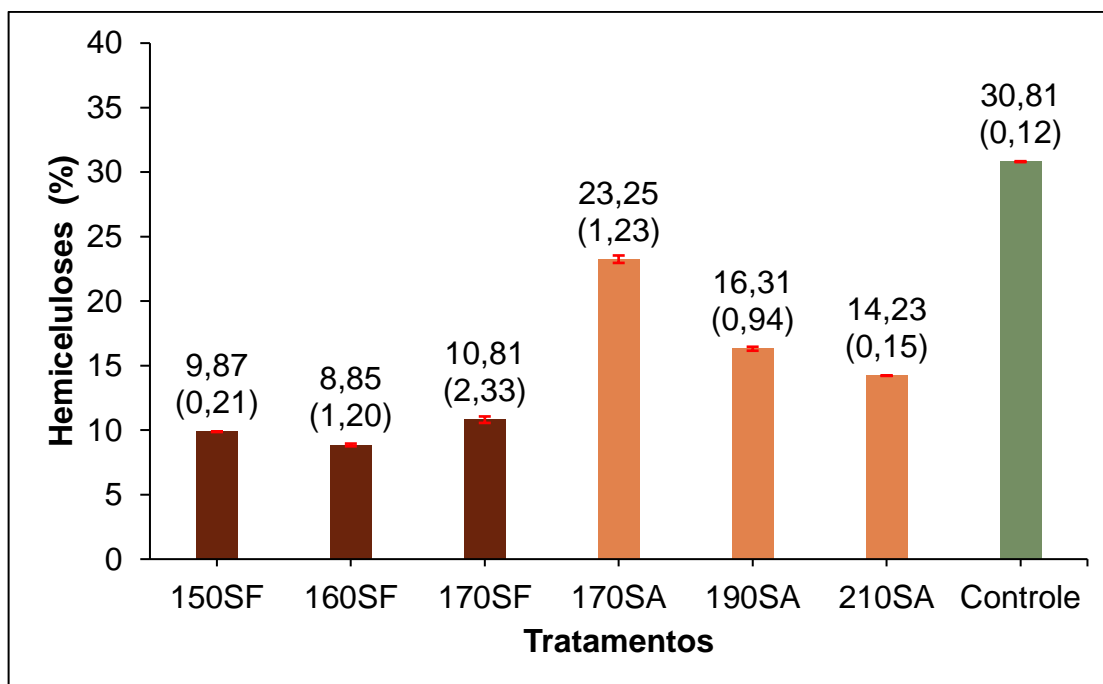


Figura 6 – Resultados do teor de hemiceluloses (%).

Fonte: O autor (2023).

Nota: 150SF, 160SF e 170SF representam o sistema fechado (SF) a 150 °C, 160 °C e 170 °C, respectivamente; 170SA, 190SA e 210SA representam o sistema aberto (SA) a 170 °C, 190 °C e 210 °C, respectivamente. Resultados entre parênteses são os coeficientes de variação (%).

Conforme Wentzel et al. (2019b), foi constatado que a modificação térmica em sistema fechado é mais severa à madeira. Desse modo, observa-se na Figura 6, o efeito da degradação térmica nos tratamentos, com maior diferença absoluta de 22 p.p. do tratamento 160SF para o Controle. Esse resultado reforça que na madeira modificada termicamente, as hemiceluloses são bastante afetadas pela degradação térmica (WENTZEL et al., 2019a), principalmente pelo tipo de processo utilizado. Esses resultados de hemiceluloses podem quase anular dependendo da temperatura de tratamento e do tipo de hemicelulose degradada (CALONEGO et al., 2016; WENTZEL et al., 2019a).

Conforme Bobleter e Binder (1980) apud Wentzel et al. (2019a), a quebra dos elementos que compõem a estrutura secundária (arabinose e galactose) é sucedida pela decomposição dos elementos constituintes da estrutura principal (manose, glicose e xilose), resultando na desidratação das pentoses e hexoses correspondentes, convertendo-as em furfurais e hidroximetilfurfurais. Com o aumento da temperatura, esses carboidratos de menor peso molecular degradam-se facilmente com modificações em sistema fechado, incluindo a xilose (ESTEVES; GRAÇA;

PEREIRA, 2008). Componentes estes, que são os principais responsáveis pela higroscopicidade da madeira (BRITO et al.,2008).

5.2. Lignina Total

As variâncias foram homogêneas conforme o teste de Bartlett (p -valor = 0,21^{ns}), aplicando-se a ANOVA (59,50^{**}). As médias de lignina total dos tratamentos realizados em sistema fechado foram diferentes entre si, e superiores à do Controle. Conforme ilustrado na (Figura 7), observa-se para os tratamentos em sistema fechado que o teor de lignina total aumentou com o aumento da temperatura.

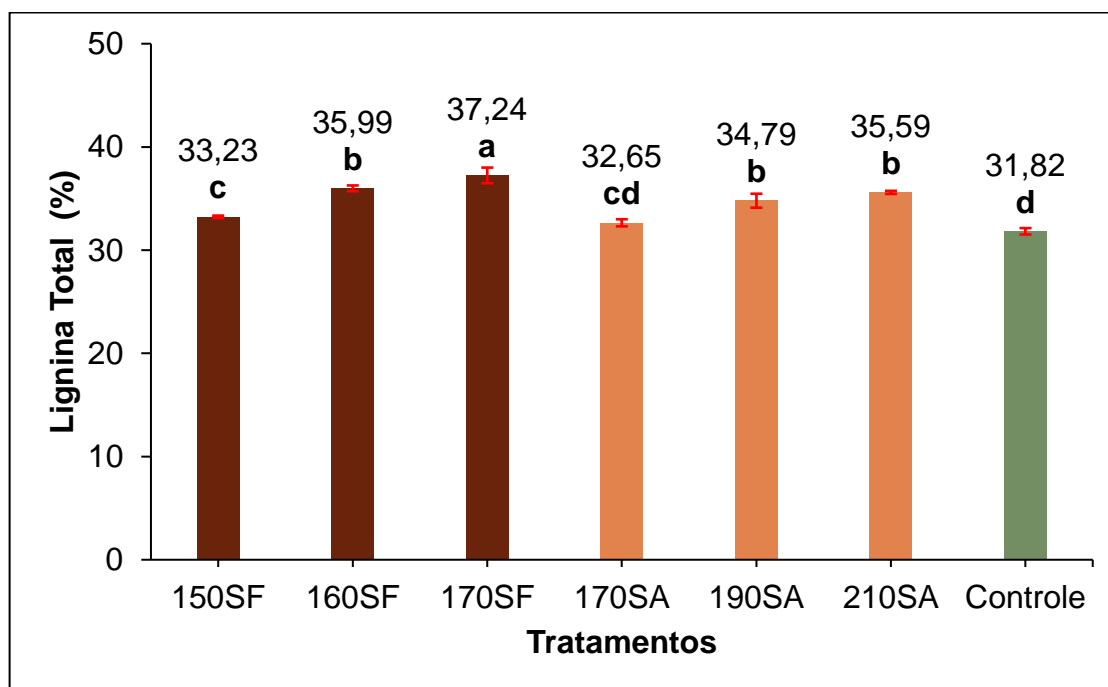


Figura 7 – Resultados do teor de lignina total (%).

Fonte: O autor (2023).

Nota: 150SF, 160SF e 170SF representam os tratamentos em sistema fechado (SF) a 150 °C, 160 °C e 170 °C, respectivamente; 170SA, 190SA e 210SA representam os tratamentos em sistema aberto (SA) a 170 °C, 190 °C e 210 °C, respectivamente. Médias com uma mesma letra minúscula não se diferem em nível de 5% pelo teste de Tukey.

Conforme evidenciado na Figura 7, nota-se um aumento no teor de lignina à medida que a temperatura dos tratamentos é aumentada, esse fato acontece para ambos os processos. No entanto, para uma temperatura de tratamento idêntica

(170°C) em diferentes processos, a média mais elevada foi registrada no sistema fechado. Especificamente, houve uma redução de 4,59 p.p. na média do sistema aberto em comparação com o sistema fechado. Esses resultados indicam a existência de discrepâncias nas modificações entre os sistemas aberto e fechado (WENTZEL et al., 2019a).

Os ganhos aparentes de todos os tratamentos térmicos, independentemente do tipo de processo, reafirmam que ao realizar a modificação térmica em sistema fechado, a lignina pode passar por diversas reações, se degradando lentamente, tendendo à formação de produto sólido, isso devido à alta temperatura utilizada no tratamento. Contudo, isso pode resultar na formação de ligações cruzadas entre os elementos que compõem a lignina (WENTZEL et al., 2019b).

Quanto as variações na coloração e na estabilidade dimensional da madeira, podem ser atribuídas às mudanças na lignina. Durante o processo de modificação térmica, a lignina solúvel pode liberar determinados ácidos, os quais alteram a cor da madeira devido a sua própria reatividade (WENTZEL et al., 2019a), comumente resultando em uma tonalidade mais escura. Essas transformações ocorridas na lignina, também alteram as propriedades mecânicas da madeira, pois de fato, a lignina confere união às microfibrilas de celulose e às hemiceluloses.

Notavelmente, o tratamento mais severo (170SF) provocou um aumento aparente no teor de lignina insolúvel de aproximadamente 5,42 p.p. em relação ao Controle. Efetivamente, demonstra-se que este elemento se degrada de forma mais gradual quando comparado à celulose, ocasionando mudanças notáveis em situações rigorosas de elevadas temperaturas (BATISTA, 2020; CANTERA et al., 2021; WENTZEL et al., 2019a). Desse modo, essas transformações desaceleradas evidenciam o efeito de plasticidade de degradação da lignina (BATISTA et al., 2016b).

Segundo as afirmações de Wentzel et al. (2019b), tais variações podem estar ligadas ao processo de desacetilação, levando à despolimerização das hemiceluloses, que afeta as mudanças na lignina total. Em síntese, os acréscimos no teor de lignina em comparação com o grupo de Controle representam ganhos resultantes das modificações no equilíbrio da massa da parede celular. Essas interações mútuas têm o potencial de impactar a diminuição da perda de massa da madeira (WENTZEL et al., 2018).

5.3. Extrativos

5.3.1. Extrativos totais

As variâncias foram homogêneas conforme o teste de Bartlett (p -valor = 0,69^{ns}), aplicando-se a ANOVA (3477^{**}). Com relação aos tratamentos realizados em sistema fechado, as médias de extrativos totais foram maiores que a média do Controle, excedendo em 7,88 p.p. para o tratamento com maior média (150SF). Verifica-se na Figura 8 uma redução significativa nos extrativos totais à medida que a temperatura aumenta. Já nos tratamentos realizados em sistema aberto, houve a identificação de dois conjuntos distintos em relação ao Controle. O tratamento 170SA apresentou média inferior à do Controle, enquanto as médias dos tratamentos 190SA e 210SA não diferiram entre si e foram superiores à do Controle.

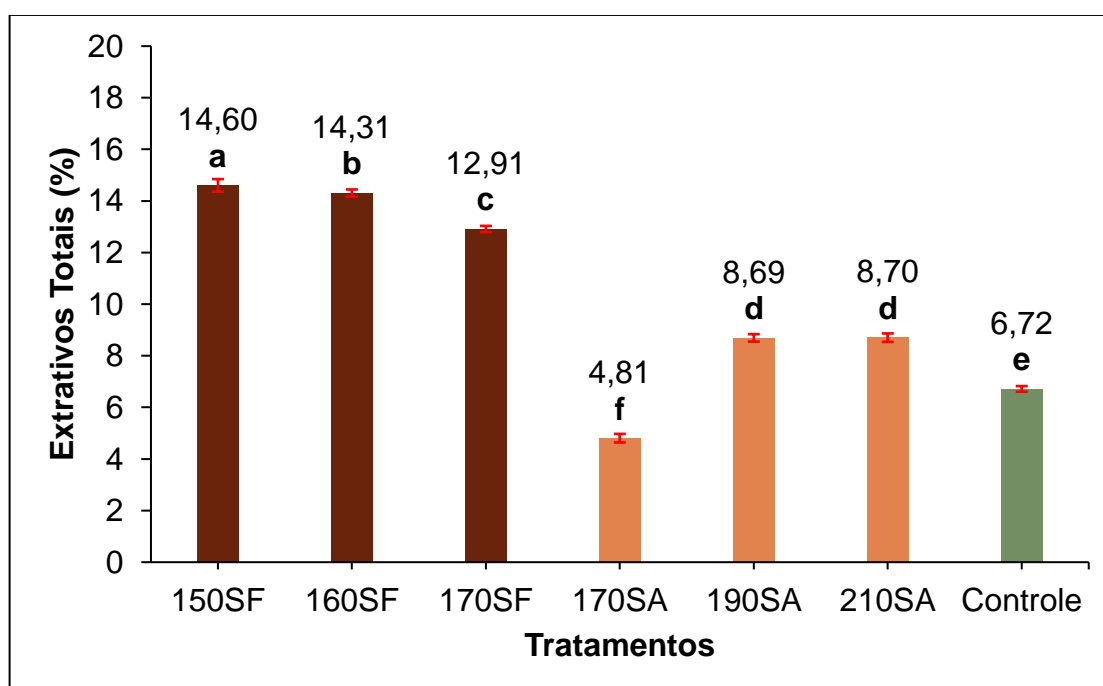


Figura 8 – Resultados do teor de extrativos totais.

Fonte: O autor (2023).

Nota: 150SF, 160SF e 170SF representam os tratamentos em sistema fechado (SF) a 150 °C, 160 °C e 170 °C, respectivamente; 170SA, 190SA e 210SA representam os tratamentos em sistema aberto (SA) a 170 °C, 190 °C e 210 °C, respectivamente. Médias com uma mesma letra minúscula não se diferem em nível de 5% pelo teste de Tukey.

Para os processos com a mesma temperatura de tratamento (170 °C), houve uma alta discrepância entre as médias, verificando-se uma diferença absoluta de 8,10 p.p. O aumento no teor de extrativos totais evidenciou o fato de ter acontecido uma degradação acentuada de outros constituintes da madeira, e que foram retirados na extração química.

Wentzel et al. (2019a) afirma que os tratamentos conduzidos em um sistema ausente de oxigênio, próximo aos 200 °C, pode haver diminuição para a madeira de eucalipto. Conforme indicado por referências anteriores, como Batista et al. (2016b) e Wentzel et al. (2019a), a diferença dos teores de extrativos entre os processos indica uma degradação mais severa para o sistema fechado, caso que pode ser notado claramente para os níveis de hemiceluloses (Figura 6). No sistema fechado, muitas variedades de extrativos podem ser preservados por não haver o efeito de volatilização, porém em temperaturas mais elevadas estes podem ser afetados pela degradação térmica (BATISTA, 2020).

5.3.2. Extrativos em acetona

As variâncias foram homogêneas conforme o teste de Bartlett (p -valor = 0,07^{ns}), aplicando-se a ANOVA (383^{**}). Nota-se na Figura 9 que os tratamentos 150SF e 170SF, em sistema fechado, não apresentaram diferenças significativas entre si ao nível de 5% de significância. Em contraste, o tratamento 160SF apresentou a média mais elevada em relação aos demais, destacando-se superiormente à média do Controle em 5,92 p.p.

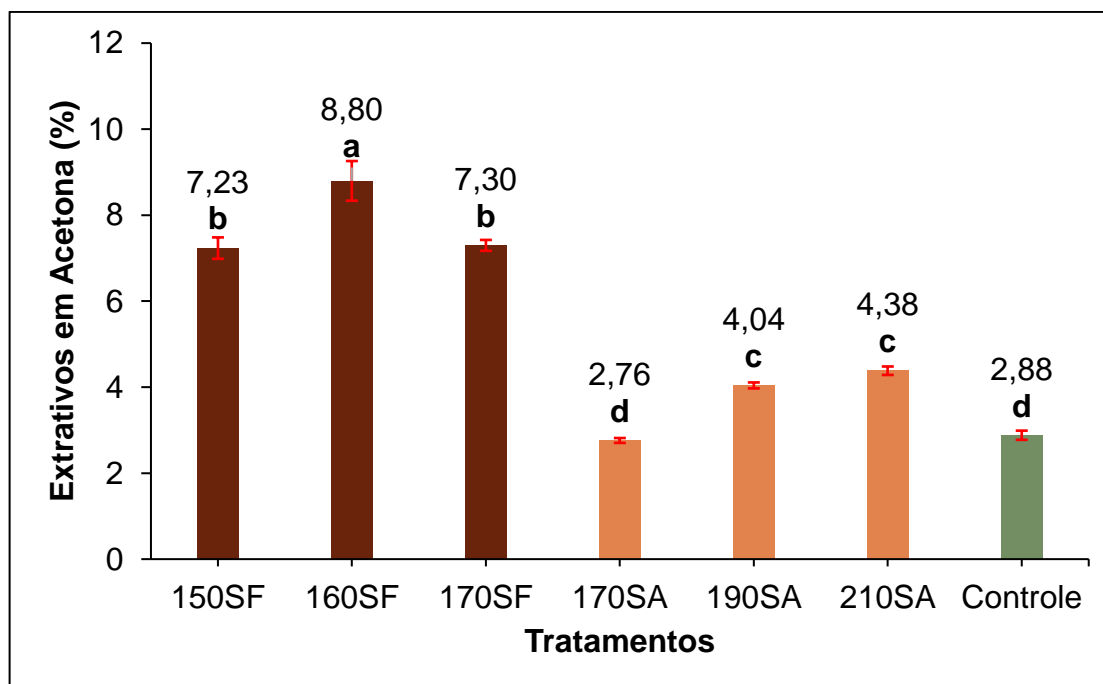


Figura 9 – Resultados do teor de extrativos em acetona (%).

Fonte: O autor (2023).

Nota: 150SF, 160SF e 170SF representam os tratamentos em sistema fechado (SF) a 150 °C, 160 °C e 170 °C, respectivamente; 170SA, 190SA e 210SA representam os tratamentos em sistema aberto (SA) a 170 °C, 190 °C e 210 °C, respectivamente. Médias com uma mesma letra minúscula não se diferem em nível de 5% pelo teste de Tukey.

Comparando-se as Figuras 8 e 9, observa-se diferença na capacidade extratora dos solventes utilizados, em que os extrativos solubilizados possuem forte influência na coloração da madeira. A acetona, um solvente polar com risco à saúde quase nulo, de baixo custo e fácil aquisição quando comparado a outros solventes, tem sido extensivamente empregada em extrações químicas (MÉSZÁROS et al., 2007; PINCELLI et al., 2012). Porém, como afirmado por Silvério et al. (2006), as propriedades de extração desse solvente são limitadas, possuindo afinidade com apenas componentes hidrofílicos.

Nos tratamentos realizados em sistema aberto, não foram encontradas diferenças significativas entre as médias do teor de extrativos em acetona nos tratamentos 190SA e 210SA. E, semelhante à tendência do sistema fechado, ambas as médias foram superiores à média do Controle. Foram os tratamentos com menor diferença absoluta entre si, obtendo 0,34 pontos p.p.

Ao comparar a mesma temperatura de tratamento (170 °C) em diferentes processos, observou-se que a média do teor de extrativos no sistema fechado foi 2,6

vezes maior do que no sistema aberto. Esse resultado foi semelhante ao observado para o teor de extrativos totais (2,7 vezes maior). Esse resultado era esperado pelo fato de a modificação térmica em temperaturas elevadas causar nos extrativos o fenômeno de volatilização em sistema aberto, ao passo que em um sistema fechado parte dos extrativos permaneceram retidos na madeira (BATISTA, 2012). Tal evidência sugere a presença de disparidades entre as modificações nos sistemas aberto e fechado (CANTERA et al., 2021).

5.3.3. Extrativos em diclorometano

As variâncias foram homogêneas conforme o teste de Bartlett (p -valor = 0,32^{ns}), aplicando-se a ANOVA. Na Figura 10 são apresentadas as médias dos teores de extrativos obtidos utilizando diclorometano, um solvente que pode ser utilizado no procedimento de extração química.

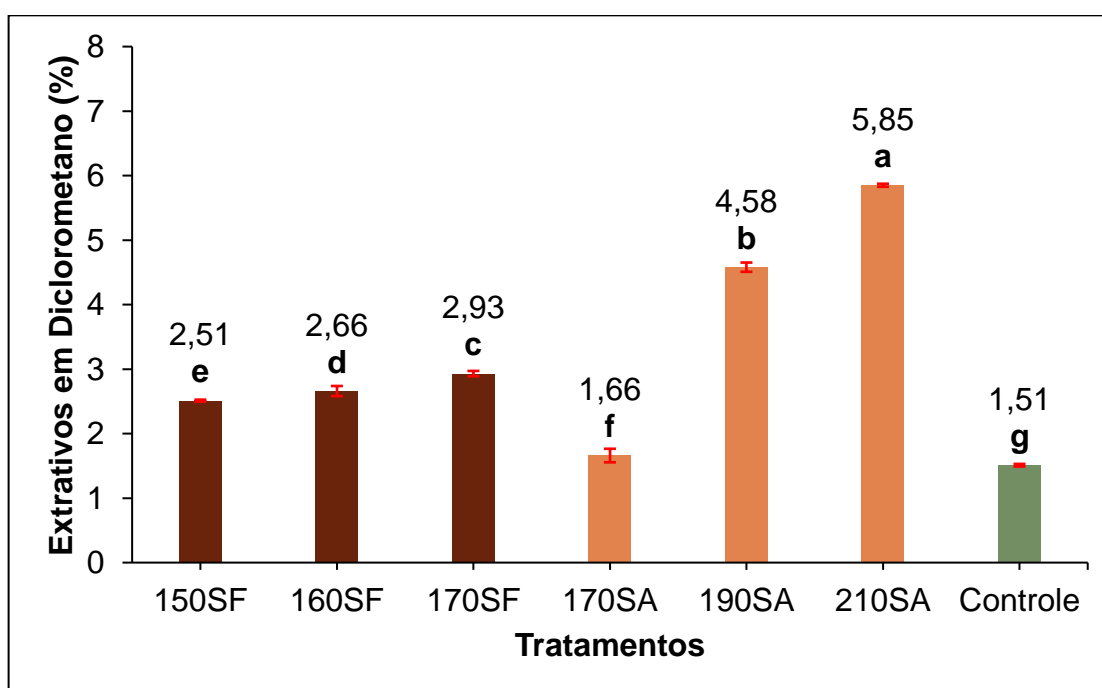


Figura 10 – Resultados do teor de extrativos em diclorometano (%).

Fonte: O autor (2023).

Nota: 150SF, 160SF e 170SF representam os tratamentos em sistema fechado (SF) a 150 °C, 160 °C e 170 °C, respectivamente; 170SA, 190SA e 210SA representam os tratamentos em sistema aberto (SA) a 170 °C, 190 °C e 210 °C, respectivamente. Médias com uma mesma letra minúscula não se diferem em nível de 5% pelo teste de Tukey.

Pode-se observar que todos os tratamentos em sistema fechado demonstraram diferenças estatisticamente significativas a um nível de 5%. Notavelmente, a média do Controle (1,51%) foi inferior a todas as médias dos tratamentos testados, havendo aumento no teor de extrativos da madeira modificada termicamente em ambos os sistemas.

Na mesma temperatura de tratamento (170 °C), houve uma redução de 43% no teor de extrativos do sistema fechado para o sistema aberto, o que pode estar relacionado ao baixo efeito de volatilização para o processo em sistema aberto. Verifica-se na Figura 10 um aumento suave no teor de extrativos à medida que a temperatura é aumentada nos tratamentos em sistema fechado. Enquanto no sistema aberto os extrativos seguem a mesma tendência, porém o aumento da temperatura provocou um crescimento abrupto no teor de extrativos.

Caracterizado pela sua natureza apolar, o diclorometano, embora possua vantagens notáveis em termos de extração, oferece riscos à saúde humana, além de ser de difícil aquisição, sendo controlado pela Polícia Federal do Brasil. Este solvente demonstra eficácia na dissolução de todos os compostos lipofílicos, como gorduras, óleos vegetais e lipídios em geral (SILVÉRIO et al., 2006).

5.4. Regressão linear

Para cada análise química e tipo de sistema de modificação térmica decidiu-se ajustar um modelo que possa estimar o teor do componente químico analisado. Todos os coeficientes estimados (β_0 , β_1 e β_2), foram significativos ao nível de 1% de significância. Não foram ajustados modelos para o teor de hemiceluloses, tanto para o sistema fechado quanto para o sistema aberto, porque as variâncias dos tratamentos não foram homogêneas.

Para os processos em sistema fechado (Tabela 1), a equação com o melhor ajuste foi verificada para o teor de extrativos em diclorometano, com $R^2 = 99,86\%$. Isso indica que quase toda a variação no teor de extrativos em diclorometano pode ser explicada pelas variações das temperaturas testadas no sistema fechado. Um ganho importante quando comparado com o ajuste do modelo do teor de extrativos em acetona, com $R^2 = 92,20$.

Tabela 1 – Equações de regressão ajustadas: sistema fechado

Madeira modificada termicamente – sistema fechado		
Componente	Equação ajustada	R² (%)
Alfa-celulose	$\hat{Y} = 48,7779^{**} + 0,2126^{**} x - 0,0012^{**} x^2$	97,31
Lignina total	$\hat{Y} = 31,8211^{**} - 0,1536^{**} x + 0,0011^{**} x^2$	97,29
Extrativos totais	$\hat{Y} = 6,7689^{**} + 0,1791^{**} x - 0,0008^{**} x^2$	99,68
Extrativos em acetona	$\hat{Y} = 2,8727^{**} + 0,0615^{**} x - 0,0002^{**} x^2$	92,20
Extrativos em diclorometano	$\hat{Y} = 1,5135^{**} - 0,0060^{**} x + 0,0001^{**} x^2$	99,86

Fonte: O autor (2023).

Nota – Y: teor do componente químico (%); X: temperatura de tratamento (°C); **: significativo a 1 %.

Para os processos em sistema aberto (Tabela 2), a equação com o melhor ajuste foi verificada para o teor de lignina total, com R²= 95,54%. Isso indica que aproximadamente 96% da variação no teor de extrativos em diclorometano pode ser explicada pelas variações das temperaturas testadas no sistema fechado.

Tabela 2 – Equações de regressão ajustadas: sistema aberto

Madeira modificada termicamente – sistema aberto		
Componente	Equação ajustada	R² (%)
Alfa-celulose	$\hat{Y} = 48,7733^{**} - 0,0125^{**} x + 0,0001^{**} x^2$	74,03
Lignina total	$\hat{Y} = 31,8174^{**} - 0,0465^{**} x + 0,0003^{**} x^2$	95,54
Extrativos totais	$\hat{Y} = 6,7543^{**} - 0,0867^{**} x + 0,0005^{**} x^2$	70,83
Extrativos em acetona	$\hat{Y} = 2,8726^{**} - 0,0312^{**} x + 0,0002^{**} x^2$	90,15
Extrativos em diclorometano	$\hat{Y} = 1,5058^{**} - 0,0778^{**} x + 0,0005^{**} x^2$	95,12

Fonte: O autor (2023).

Nota – Y: teor do componente químico (%); X: temperatura de tratamento (°C); **: significativo a 1 %.

Para ambos os tipos de processo, é importante enfatizar que um alto valor de R², mesmo próximo a 100%, não implica causalidade e não assegura a capacidade do modelo de prever com precisão valores futuros, apesar da significância observada em todos os coeficientes a um nível de 1%. Portanto, é essencial considerar outras métricas e critérios ao avaliar um modelo de regressão.

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A modificação térmica, tanto em sistema fechado quanto aberto, impactou na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis*. Na temperatura de 170 °C, notou-se uma alteração substancialmente maior na composição química no sistema fechado, processo no qual simula o processo industrial FirmoLin®. Nos tratamentos realizados no sistema fechado, constatou-se que quanto mais elevada a temperatura, maior foi o efeito de degradação dos componentes da madeira. Por outro lado, nos tratamentos do sistema aberto, verificou-se uma mudança na composição química entre 170 °C e 190 °C, com uma estabilização evidente ao aumentar para 210 °C.

A alfa-celulose mostrou ser o componente mais estável termicamente quando comparado aos demais. Para a lignina total, houve tendência semelhante, com aumento aparente nas condições testadas, exceto em 170 °C no sistema aberto. O efeito da temperatura em ambos os tipos de processo foi mais nítido no teor de hemiceluloses, que foi reduzido em relação ao Controle em todos os tratamentos. Os teores de extrativos totais e extrativos em acetona tiveram comportamentos semelhantes, aumentando significativamente nas condições testadas, exceto em 170 °C no sistema aberto. Os teores de extrativos em diclorometano em ambos os processos tenderam a aumentar com o aumento da temperatura, principalmente para o sistema aberto.

Por fim, para embasar mais profundamente o impacto da modificação térmica em sistemas fechado e aberto na composição química da madeira, sugere-se a realização de outras análises, tais como espectroscopia e cromatografia. Ainda, para permitir a decisão sobre o uso da madeira em produtos maciços, de acordo o processo e a temperatura, sugere-se a realização de ensaios físicos, mecânicos e de durabilidade, bem como de processamento, como usinagem, acabamentos, adesão e fixação com uniões metálicas.

7. REFERÊNCIAS

ANDREJOW, G. M. P.; PEDRASSANI, D.; TUSSULINI, F.; ANGELO, A. C.; TAMBARUSSI, E. V.; AUER, C. G. Planalto norte catarinense: considerações sobre o setor florestal e a eucaliptocultura. **Desenvolvimento Regional em Debate**. [S.l.], v. 8, n. 2, p. 143–168, 2018.

BATISTA, D. C. **Madeira modificada termicamente de *Eucalyptus grandis* W. Hill em sistemas fechado e aberto**. Relatório final de estágio pós-doutoral, Processo 203020/2018-9. Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, 2020. 84f.

_____. **Modificação térmica da madeira de *Eucalyptus grandis* em escala industrial pelo processo brasileiro VAP HolzSysteme®**. 2012. 339 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal – Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

_____. Retificação térmica, termoretificação, tratamento térmico, tratamento com calor ou modificação térmica. *Ciência Florestal*, **Santa Maria**, v.29, n.1, p.463-480, 2019.

BATISTA, D. C.; MUÑIZ, G. I. B. de.; OLIVEIRA, J. T. da S.; PAES, J. B.; NISGOSKI, S. Effect of the Brazilian thermal modification process on the chemical composition of *Eucalyptus grandis* juvenile wood: Part 1: Cell wall polymers and extractives contents. **Maderas. Ciencia y tecnología**, Concepción, v. 18, n. 2, p. 273-284, 2016.

BATISTA, D. C.; MUÑIZ, G. I. B. de.; OLIVEIRA, J. T. da S.; PAES, J. B.; NISGOSKI, S. Effect of the Brazilian thermal modification process on the chemical composition of *Eucalyptus grandis* juvenile wood: Part 2: Solubility and ash content. **Maderas. Ciencia y tecnología**, Concepción, v. 18, n. 2, p. 285-292, 2016.

BRITO, J. O.; SILVA, F. G.; LEÃO, M. M.; ALMEIDA, G. Alterações na composição química de madeiras de eucalipto e pinus submetidas a tratamento térmico. **Bioresource Technology**, Essex, v. 99, p. 8545-8548, 2008.

BOONSTRA, M.J.; RIJSDIJK, J.F.; SANDER, C.; KEGEL, E.; TJEERDSMA, B.; MILITZ, H.; VAN ACKER, J.; STEVENS, M. Microstructural and physical aspects of heat treated wood. Part 1. Softwoods. **Maderas. Ciencia y tecnología**, Concepción, v. 8, n. 3, p. 193-208, 2006.

CALONEGO, F. W.; SEVERO, E. T. D.; SANSÍGOLO, C. A.; REZENDE, M. A.; BRUDER, E. M.; COSTA, V. E. Calorific value and chemical properties in juvenile and mature wood of thermally modified *Eucalyptus grandis*. **Drvna industrija**, v. 67, n. 3, p. 207-214, 2016.

CANTERA, L.; ALONSO, R.; LUPO, S.; BETTUCCI, L.; AMILIVIA, A.; MARTÍNEZ, J.; DIESTE, A. Decay resistance of thermally modified *Eucalyptus grandis* wood against wild strains of *Trametes versicolor* and *Pycnoporus sanguineus*. **Wood Material Science & Engineering**, Montevideo, p. 1-10, 2021.

CONTE, B.; MISSIO, A. L.; PERTUZZATT, A.; CADEMARTORI, P. H. G.; GATTO D. A. Propriedades físicas e colorimétricas da madeira termorretrificada de *Pinus elliottii* var. *elliottii*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 104, p. 555-563, 2014.

ESTEVEES, B.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Extractive composition and summative chemical analysis of thermally treated eucalypt wood. **Holzforschung**, Berlin, v. 62, p. 344-351, 2008.

ESTEVEES, B. Utilização e comercialização de madeira modificada. **Seminário Intervir em Construções Existentes de Madeira**, Viseu, p. 37-46, 2014.

ESTEVEES, B. Wood modification by heat treatment: A review. **BioResources**, Viseu, p. 370-404, 2009.

FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION. **ThermoWood® handbook**, Helsinki, 2003.

GAO, J.; KIM, J.S.; TERZIEV, N.; CUCCUI, I.; DANIEL, G. Effect of thermal modification on the durability and decay patterns of hardwoods and softwoods exposed to soft rot fungi. **International Biodeterioration and Biodegradation**, [S.l.], n. 127, p. 35-45, 2018.

GOLDSCHMID. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. (Ed.). **Lignins**. New York: Wiley-Interscience, 1971. p. 241-266.

GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, São Paulo, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GOSSELIN, M.; ZAGURY, G. J. Metal (loid) s inhalation bioaccessibility and oxidative potential of particulate matter from chromated copper arsenate (CCA)-contaminated soils. **Chemosphere**, [S.l.], v. 238, p. 124557, 2020.

HERRERA, R.; ARRESE, A.; HOYOS-MARTINEZ, P. L. de; LABIDI, J.; LLANO-PONTE, R. Evolution of thermally modified wood properties exposed to natural and artificial weathering and its potential as an element for façades systems. **Construction and Building Materials**, [S.l.], v. 172, p. 233-242, 2018.

HILL, C.A.S. **Wood modification**: Chemical, termal and other processes. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006. 239 p. Disponível em:

<https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=UUzNmOVNGYC&oi=fnd&pg=PR7&dq=HILL,+C.+Wood+modification:+chemical,+thermal+and+other+processes&ots=yqqrijKGZG&sig=kxuzetBblYWIXcWk2aQSzHvLFPs#v=onepage&q&f=true>.

Acesso em: 15 setembro 2021

HUANG, X., KOCAEFE, D., KOCAEFE, Y.; PICHETTE, A. Combined effect of acetylation and heat treatment on the physical, mechanical and biological behavior of jack pine (*Pinus banksiana*) wood. **European Journal of Wood and Wood Products**, [S.l.], v. 76, p. 525-540, 2018.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório Anual 2023**. Brasília: IBÁ, 2023. 88 p.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório Anual 2021**. Brasília: IBÁ, 2021. 15-16; 45 p.

KIM, J. Y.; OH, S.; PARK, Y. K. Overview of biochar production from preservative-treated wood with detailed analysis of biochar characteristics, heavy metals behaviors, and their ecotoxicity. **Journal of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 384, p. 121356, 2020.

LOPES, J. O. **Colorimetria da madeira termorretificada de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden**. 28 f. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) – Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010.

MATHEUS, A. C. C. O Pagamento por Serviços Ambientais para o Desenvolvimento Florestal Sustentável. **Virtuajus**, Belo Horizonte, v. 3, n. 5, p. 55-70, 2018.

MENDOZA, Z.; BORGES, P.; MORAIS, P. Modificação térmica em madeiras tropicais. **ENCICLOPEDIA BIOSFERA**, [S.l.], v. 17, n. 32, 2020.

MENEZES, W. M.; SANTINI, E. J.; SOUZA, J. T.; GATTO, D. A.; HASELEIN, C. R. Thermal modification on the physical properties of wood. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 44, n. 6, p. 1019-1025, 2014.

MÉSZÁROS, E.; JAKAB, E.; VÁRHEGYI, G. TG/MS, Py-GC/MS and THM-GC/MS study of the composition and thermal behavior of extractive components of *Robinia pseudoacacia*. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.79, n.1, p.61-70, 2007.

MILITZ, H.; ALTGEN, M. Process and properties of thermally modified wood manufactured in Europe. In: SCHULTZ, T. P.; GOODELL, B.; NICHOLAS, D.D. (Org.). **Deterioration and Protection of Sustainable Biomaterials**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 2014. cap. 16, p. 269-285.

MONTGOMERY, D. C.; PECK, E. A.; VINING, G. G. **Introduction to linear regression analysis**. 7ª ed. John Wiley & Sons, 2021.

MOURA, L. F. de; BRITO, J. O.; SILVA JÚNIOR, F. G. da. Effect of thermal treatment on the chemical characteristics of wood from *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden under different atmospheric conditions. **Cerne**, Lavras, v. 18, n. 3, p. 449-455, 2012.

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

REVISTA UNIVERSIDADE - As pesquisas e a produção científica da UFES. **Modificação térmica agrega benefícios à madeira, aponta pesquisa**. 2022. Disponível em: <https://blog.ufes.br/revistauniversidade/2022/06/14/modificacao-termica-agrega-beneficios-a-madeira-aponta-pesquisa/>. Acesso em: 05 agosto 2022.

RIBEIRO JÚNIOR, J. I. **Análises estatísticas no SAEG**. Viçosa, MG: UFV, 2001.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. de A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P.; PILÓ-VELOSO, D. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 30, p. 1009-1016, 2006.

SANTOS, C. E.; CANDATEN, L.; SILVA, P. R. B.; TREVISAN, R. Madeira preservada com CCA: proficuidade, potencial deletério, toxicidade dos resíduos e tecnologias de recuperação. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, Maringá, v. 15, n. 1, p. 153-166, 2022.

SORATTO, D. N. **Effect of heat treatment variables on the properties of *Eucalyptus* sp.** 2012. 76 f. Dissertação (Mestrado em Manejo Florestal; Meio Ambiente e Conservação da Natureza; Silvicultura; Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 203 cm-99**: Alpha-, beta- and gama-cellulose in pulp. Norcross, 1999.

_____. **T204 cm-97**: Solvent extractives of wood and pulp. Norcross, 1997a.

_____. **T264 cm-97**: Preparation of wood for chemical analysis. Norcross, 1997b.

VIDAL, J. M.; EVANGELISTA, W. V.; SILVA, J. C.; JANKOWSKY, I. P. Preservação de madeiras no Brasil: histórico, cenário atual e tendências. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 25, p. 257-271, 2015.

WENTZEL, M.; ALTGEN, M.; MILITZ, H. Analyzing reversible changes in hygroscopicity of thermally modified eucalypt wood from open and closed reactor systems. **Wood Science and Technology**, [S.l.], v. 52, n. 4, p. 889-907, 2018.

WENTZEL, M.; FLECKENSTEIN, M.; HOFMANN, T.; MILITZ, H. Relation of chemical and mechanical properties of *Eucalyptus nitens* wood thermally modified in open and closed systems. **Wood Material Science & Engineering**, [S.l.], v. 14, n. 3, p. 165-173, 2019a.

WENTZEL, M.; ROLLERI, A.; PESENTI, H.; MILITZ, H. Chemical analysis and cellulose crystallinity of thermally modified *Eucalyptus nitens* wood from open and closed reactor systems using FTIR and X-ray crystallography. **European Journal of Wood and Wood Products**, [S.l.], v. 77, n. 4, p. 517-525, 2019b.

APÊNDICE

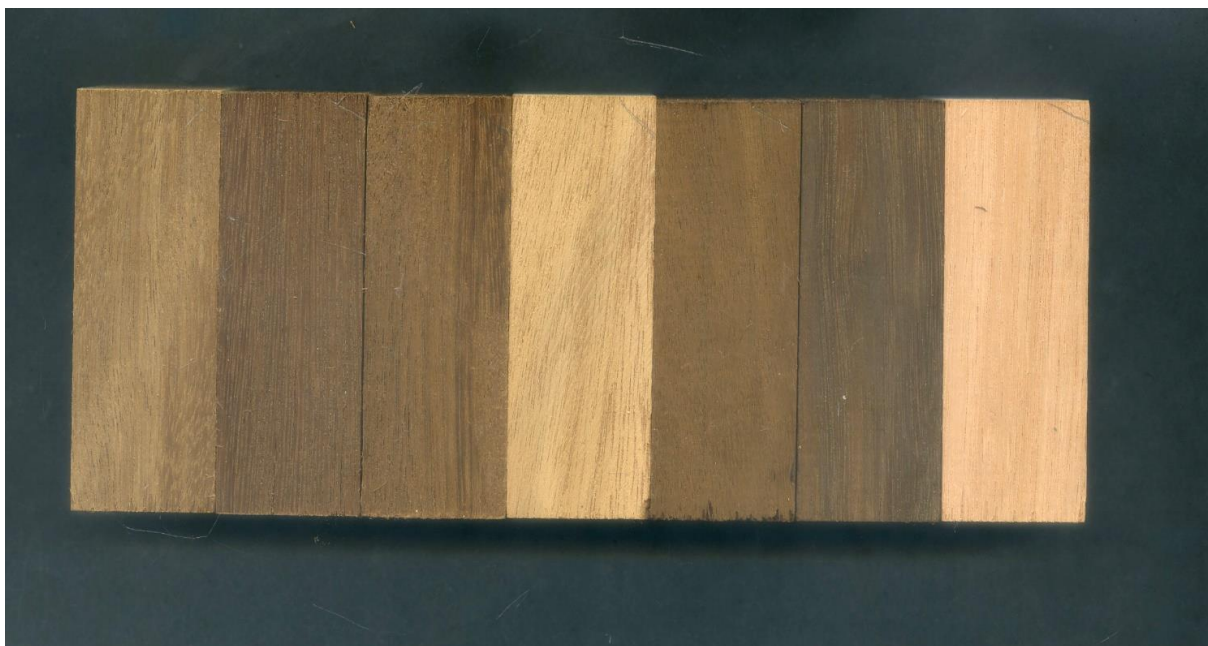


Figura A1 – Aspecto da madeira modificada termicamente, da esquerda para a direita: 150SF, 160 SF, 170SF, 170SA, 190SA, 210SA e Controle.

Fonte: O autor (2023).