

Influência dos tratamentos de termorretificação e furfuração em propriedades tecnológicas de uma conífera

Influence of thermal rectification and furfurylation treatments on technological properties of a conifer

Ezequiel Gallio¹, Paula Zanatta¹, Nidria Dias Cruz¹,
Gustavo Spiering Zanol², Henrique Römer Schulz²,
Darci Alberto Gatto¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Rio Grande do Sul, Brasil.

² Curso de Engenharia Industrial Madeireira, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, Rio Grande do Sul, Brasil.

e-mail: egeng.florestal@gmail.com, paulazanatta236@gmail.com, nidria_cruz@hotmail.com, darcigatto@yahoo.com, gustavo-zanol@hotmail.com, henriqueschulz09@hotmail.com

RESUMO

O *Pinus elliottii* Engelm. possui uma vasta possibilidade de aplicações, porém, apresenta características indesejáveis às quais podem ser atenuadas com a adoção dos tratamentos de termorretificação e a furfuração. Assim, este trabalho analisou a influência que os tratamentos de furfuração e termorretificação exerceram em propriedades tecnológicas da madeira de *Pinus elliottii*. Para tanto, confeccionaram-se corpos de prova com dimensões de 15 x 15 x 250 mm (tangencial, radial e longitudinal), distribuídos igualmente em 5 tratamentos: controle, furfuração com carga de 25% de álcool furfúrico (T F25%) e termorretificação em diferentes temperaturas (T 180°C, T 200°C e T 220°C). Avaliaram-se a variação da massa (ΔM) segundo adaptação da norma ASTM D 2017 (2005), à massa específica aparente ao teor de umidade de 12% ($\rho_{12\%}$), os módulos de elasticidade (MOE) e ruptura (MOR) obtidos pelo ensaio de flexão estática conforme a norma ASTM D 143 (2014), e a variação colorimétrica da madeira em conformidade com as recomendações do sistema CIE-L*a*b*. Verificou-se que o tratamento com furfúrol provocou: aumentos significativos na massa, $\rho_{12\%}$, MOR, e causou o escurecimento da madeira, não afetando significativamente o MOE, em 5% de probabilidade de erro. Os tratamentos de termorretificação afetaram significativamente a perda de massa, contudo a maior diferença foi observada no tratamento T 220°C, o qual acarretou redução significativa no MOR em relação ao grupo controle, destacando-se que tal tratamento deixou a madeira com coloração semelhante aquela adquirida pela madeira tratada com furfúrol. Conclui-se que ambos os tratamentos causaram o escurecimento da madeira de *Pinus elliottii* agregando assim valor estético, sendo que o tratamento à base de furfúrol, com carga de 25%, ocasionou melhora nas propriedades tecnológicas da madeira. Apesar dos tratamentos de termorretificação terem aumentado o MOE, geraram perda de massa significativa, principalmente nos tratamentos mais agressivos, comprometendo assim possíveis usos da madeira com finalidade estrutural.

Palavras-chave: *Pinus elliottii*, modificação de madeira; colorimetria; propriedades físicas e mecânicas.

ABSTRACT

The *Pinus elliottii* Engelm. has a wide range of applications, but it has undesirable characteristics that can be attenuated with the adoption of thermal rectification and furfurylation treatments. Thus, this work analyzed the influence of two treatments of modification, furfurylation and thermal rectification, in technological properties of *Pinus elliottii* Engelm. wood. For this, samples with dimensions of 15 x 15 x 250 mm (tangential, radial and longitudinal) were prepared, distributed equally among 5 treatments: control, furfurylation with 25% loading of furfuryl alcohol (T F25 %) and thermortification at different temperatures (T 180 ° C, T 200 ° C and T 220 ° C). It were evaluated the mass loss (PM) according to ASTM D 2017 (2005), specific gravity at 12% moisture content ($\rho_{12\%}$), elastic modulus (MOE) and rupture (MOR) by performing the static bending test in accordance with ASTM D 143 (2014), and wood color variation in accordance with the CIE-

L*a*b* system recommendations. It was verified that the treatment with furfural caused: significant increases in the mass, $\rho_{12\%}$, MOR, and caused the wood darkening, not significantly affecting the MOE, in 5% probability of error. The thermal rectification treatments significantly affected the mass loss, however the highest difference was observed in the T 220 ° C treatment, which caused a significant reduction on MOR in relation to the control group, highlighting that such treatment left the wood with coloration similar to that obtained by wood treated with furfural. It's concluded that both treatments caused darkening of *Pinus elliottii* wood, thus adding aesthetic value, being that the furfural treatment with a 25% load caused an improvement on technological properties of wood. In spite of the thermal rectification treatments increased the MOE, they generated significant mass loss, mainly in the more aggressive treatments, thus compromising possible uses of the wood with structural purpose.

Keywords: *Pinus elliottii*; wood modification; colorimetry; physical and mechanical properties.

1. INTRODUÇÃO

A madeira de *Pinus elliottii* Engelm. está disponível em grande volume no setor madeireiro. Sua madeira pode ser empregada para diversas finalidades, como celulose e papel, extração de resina, movelaria e construção civil [1]. Contudo, a madeira dessa espécie é caracterizada por possuir baixa durabilidade e estabilidade dimensional, cor pálida e susceptibilidade à deterioração por agentes xilófagos.

Para atenuar esses efeitos indesejáveis, a utilização de processos que modifiquem as propriedades tecnológicas da madeira, visando à conservação ou melhora destas, estão em constante evolução por parte dos pesquisadores. Dentre estes processos, a retificação térmica e furfurilação da madeira destacam-se devido aos padrões estéticos e tecnológicos que conferem às madeiras tratadas.

Nesse contexto, o processo de modificação por furfurilação consiste na impregnação de álcool furfúrico no interior da madeira mediante o uso de autoclave. O álcool furfúrico pode ser obtido a partir de resíduos de biomassa vegetal [2]. Os estudos relacionados a esse tratamento tiveram início na década de 60, e analisando os resultados obtidos pelas pesquisas, observa-se que o furfural fornece benefícios promissores à madeira [3]. As melhorias através da impregnação de álcool furfúrico, conduzem a redução da umidade de equilíbrio e aumento da estabilidade dimensional da madeira, que é proporcional ao aumento de massa, elevando assim a durabilidade [4]. Esse tratamento também proporciona alteração em parâmetros relacionados às propriedades mecânicas [2, 5].

Já o tratamento da termoretificação, quando aplicado na madeira, degrada os componentes químicos macromoleculares da madeira, iniciando com as hemiceluloses, seguido da celulose e, por fim, da lignina [6], ocasionando a perda de massa da madeira.

A madeira tratada pelo calor possui novas características, como: melhoras na estabilidade dimensional e resistência biológica ao ataque de fungos xilófagos [7, 8], maior durabilidade em serviço [9], melhores propriedades térmicas [10], maior valor estético em razão de sua coloração [11], adquirindo assim características parecidas às madeiras tratadas por meio da furfurilação.

Portanto, esta semelhança torna a impregnação com furfural promissora, pois pode proporcionar alta proteção aos agentes xilófagos, melhor estabilidade dimensional, aumento de massa e o escurecimento, podendo ser uma alternativa à modificação da madeira por termoretificação.

Diante do exposto, este trabalho objetivou analisar a influência que os tratamentos de termoretificação com três faixas de temperaturas e com furfural acarretaram em propriedades físicas, mecânicas e colorimétricas da madeira de *Pinus elliottii* Engelm.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material utilizado

Utilizaram-se tábuas da espécie *Pinus elliottii* Engelm., com aproximadamente 20 anos de idade, provenientes de um povoamento homogêneo, localizado no município de Piratini, Rio Grande do Sul.

A partir das tábuas, foram confeccionados corpos de prova com dimensões de 15 mm x 15 mm x 250 mm (planos tangencial, radial e longitudinal, respectivamente), os quais ficaram acondicionados em câmara climatizada, ajustada com umidade relativa de 65% e temperatura de 20° C, até que atingissem a estabilização da massa. Atingido o equilíbrio higroscópico (12% de umidade), efetuaram-se os tratamentos de termoretificação e furfurilação. As dimensões e as massas das amostras foram obtidas com o uso de paquímetro digital e balança analítica, com precisões de $\pm 0,01$ mm e $\pm 0,01$ g, respectivamente.

2.2 Modificação da madeira

Para o tratamento de termorreificação, realizado em uma estufa laboratorial, os corpos de prova permaneceram expostos à temperaturas de 180 °C (T 180°), 200 °C (T 200°) e 220 °C (T 220°) por 2 horas.

Já para a modificação da madeira por furfurilação empregou-se uma única carga de álcool furfurílico (T F25%), composta por: 25% de álcool furfurílico, 65% de etanol, 5% de água destilada e 5% de ácido cítrico. Visando a impregnação da solução na madeira utilizou-se uma autoclave horizontal laboratorial, empregando-se o processo de vácuo-pressão, com pressão de 8 kgf/cm² durante 90 minutos.

Finalizados os tratamentos, os corpos de prova tratados foram encaminhados para uma estufa laboratorial, ajustada à uma temperatura de 70 °C, para que ocorresse etapa de polimerização da solução no interior da madeira, determinado pela massa constante.

2.3 Caracterizações das madeiras tratadas

Finalizados os tratamentos, as propriedades físicas avaliadas foram a massa específica aparente ao teor de umidade de 12% ($\rho_{12\%}$) por meio da Equação 1, e a variação de massa (ΔM) conforme adaptação da Equação 2, descrita pela norma ASTM D 2017 [12].

$$\rho_{12\%} = M_{12\%} / V_{12\%} \quad (1)$$

$$\Delta M = ((M_I - M_F) / M_I) * 100 \quad (2)$$

Em que: $\rho_{12\%}$ – massa específica aparente ao teor de umidade de 12% (g.cm⁻³); $M_{12\%}$ – massa do corpo de prova ao teor de umidade de 12% (g); $V_{12\%}$ – volume do corpo de prova ao teor de umidade de 12% (cm³); ΔM – perda de massa do corpo de após o tratamento (%); M_I – massa do corpo de prova antes do tratamento (g); M_F – massa do corpo de prova após o tratamento (g).

Por meio do ensaio de flexão estática, seguindo as recomendações da norma ASTM D 143 [13], obtiveram-se os módulos de elasticidade (MOE) e ruptura (MOR) das madeiras submetidas aos tratamentos. Para isso, utilizou-se uma máquina universal de ensaios mecânicos (EMIC), com sistema computadorizado de aquisição de dados, equipada com célula de carga de 3 toneladas.

Já a variação colorimétrica em função dos tratamentos foi determinada com a utilização de aparelho colorímetro Konica Minolta CR 400, ângulo de observação de 10° e sistema CIE L*a*b*. Avaliaram-se a luminosidade (L*), coordenada cromática verde-vermelho (a*), a coordenada cromática azul-amarelo (b*), a saturação da cor (C*), o ângulo de tinta (h*) e a variação total da cor (ΔE), sendo esta última determinada com a utilização das Equações 3, 4, 5 e 6.

$$\Delta L^* = L^*_{PT} - L^*_{AT} \quad (3)$$

$$\Delta a^* = a^*_{PT} - a^*_{AT} \quad (4)$$

$$\Delta b^* = b^*_{PT} - b^*_{AT} \quad (5)$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (6)$$

Em que: ΔL^* – variação da luminosidade; Δa^* – variação da coordenada cromática verde-vermelho; Δb^* – variação da coordenada cromática azul-amarelo; ΔE – variação total da cor da madeira; L^*_{AT} , a^*_{AT} , b^*_{AT} – valores de luminosidade, coordenada cromática verde-vermelho e coordenada cromática azul-amarelo, antes à aplicação dos tratamentos, respectivamente; L^*_{PT} , a^*_{PT} , b^*_{PT} – valores de luminosidade, coordenada cromática verde-vermelho e coordenada cromática azul-amarelo, posterior à aplicação dos tratamentos, respectivamente.

2.4 Análise estatística dos resultados

Obtidos os resultados, e por meio do teste LSD de Fisher, realizou-se a análise da variância (ANOVA) visando comparar e verificar a existência de diferenças significativas entre os diferentes tratamentos, efetuando-se posteriormente à comparação das médias. Determinou-se a correlação de Pearson para analisar o grau de dependência entre variáveis de interesse no estudo. As análises estatísticas foram desenvolvidas utilizando probabilidade de erro de 5%.

3. RESULTADOS

3.1 Propriedades físicas

Com base nos resultados obtidos percebe-se que o tratamento de furfuração da madeira incrementou significativamente a massa em relação ao grupo controle, enquanto os tratamentos de termorreificação acarretaram perdas de massa (PM) significativas em função do aumento das faixas de temperatura (Tabela 1).

Tabela 1: Resumo estatístico e valores médios de variação da massa (ΔM) e massa específica aparente à 12% de umidade ($\rho_{12\%}$) para os tratamentos na madeira de *Pinus elliottii* Engelm.

TRATAMENTO	ΔM (%)	$\rho_{12\%}$ (g.cm ⁻³)
Controle	-	0,607 (0,011) b
T F25%	- 15,19 (1,41) a	0,644 (0,006) a
T 180°C	10,53 (0,17) b	0,552 (0,031) c
T 200°C	12,66 (0,34) c	0,550 (0,031) c
T 220°C	15,99 (1,02) d	0,527 (0,025) d
CV (%)	181,42	8,31
F	2.364,25 *	31,54 *

Em que: valores positivos e negativos para a variação da massa (ΔM) indicam perda e ganho de massa respectivamente. Valores entre parênteses apresentam o desvio padrão do tratamento, e médias nas colunas seguidas por mesma letra não diferem entre si, conforme o teste LSD Fisher, em 5% de probabilidade de erro; CV – coeficiente de variação; * – significativo em 5% de probabilidade de erro pelo teste F ($p \leq 0,05$).

Comportamento semelhante à PM pode ser notado na massa específica aparente ($\rho_{12\%}$), com exceção aos tratamentos T 180°C e T 200°C, os quais não apresentaram diferenças significativas nessa propriedade física. Convém salientar que o tratamento T F25% incrementou em aproximadamente 6,09% a $\rho_{12\%}$, enquanto o T 220°C causou decréscimo aproximado de 13,18%.

3.2 Propriedades mecânicas

Quanto aos módulos de ruptura (MOR) e de elasticidade (MOE), provenientes do ensaio de flexão estática (Tabela 2), foi observada a ocorrência de diferenças significativas entre os tratamentos somente para o MOR. O tratamento com temperatura mais agressiva (T 220°C) reduziu em 28,46% o MOR. Já os demais tratamentos ocasionaram aumento desse parâmetro tecnológico, destacando-se o T F25%, o qual proporcionou um ganho de aproximadamente 38,45% na resistência à ruptura após o processo de furfuração.

Tabela 2: Resumo estatístico e valores médios dos parâmetros relacionados ao ensaio mecânico de flexão estática para os tratamentos na madeira de *Pinus elliottii* Engelm.

TRATAMENTO	MOR (MPa)	MOE (MPa)
Controle	86,06(13,62) b	9.658,99 (1.941,19) a
T F25%	119,15(6,98) a	12.849,50 (716,86) a
T 180°C	97,81(19,45) b	11.974,2 (1.638,75) a
T 200°C	88,36(19,85) b	11.286,3 (2.011,37) a
T 220°C	61,57 (2,99)c	10.897,4 (680,96) a

CV (%)	24,61	16,25
F	14,61 *	5,34 ^{ns}

Em que valores entre parênteses apresentam o desvio padrão do tratamento, e médias nas colunas seguidas por mesma letra não diferem entre si, conforme o teste LSD Fisher, em 5% de probabilidade de erro; CV – coeficiente de variação; * – significativo em 5% de probabilidade de erro pelo teste F ($p \leq 0,05$); ^{ns} – não significativo em 5% de probabilidade de erro pelo teste F ($p > 0,05$); MOR – módulo de ruptura; MOR – módulo de elasticidade.

Quanto ao MOE, o qual não apresentou diferença significativa, observou-se que todos os tratamentos apresentaram aumento nesse parâmetro tecnológico em relação ao grupo controle: 33,01% (T F25%), 23,97% (T 180°C), 16,85% (T 200°C) e 12,82% (T 220°C).

3.3 Variação colorimétrica

Percebe-se que os tratamentos de termorretificação e furfurilação provocaram escurecimento significativo da madeira (Figura 1 e Tabela 3) em comparação ao tratamento controle. Visualizam-se as tonalidades mais escuras nos tratamentos T F25% e T 220°C, os quais não diferiram entre eles quanto aos parâmetros colorimétricos L^* e ΔE .



Figura 1: Variação da cor dos corpos de prova em função dos tratamentos aplicados.

No que tange aos parâmetros relacionados às coordenadas cromáticas a^* e b^* , verifica-se que todos os tratamentos diferiram do tratamento controle. As maiores variações foram obtidas nos tratamentos T 200°C, aumento de 102,59% para a coordenada cromática a^* , e no T 220°C, o qual reduziu a coordenada cromática b^* em 42,35%.

Tabela 3: Resumo estatístico e valores médios dos parâmetros colorimétricos para os tratamentos na madeira de *Pinus elliottii* Engelm.

TRATAMENTOS	L^*	a^*	b^*	C^*	h	ΔE
Controle	76,77 a (5,92)	5,41 a (1,27)	24,44 b (2,31)	24,93 c (2,58)	77,53 a (2,40)	-
T F25%	34,63 d (2,39)	9,51 d (0,70)	18,11 d (1,88)	20,47 d (1,95)	62,15 d (1,43)	42,68 a (6,84)
T 180°C	65,10 b (6,70)	8,22 b (1,12)	29,14 a (1,33)	30,16 a (1,51)	74,50 b (1,80)	15,03 c (5,26)
T 200°C	44,37 c (6,93)	10,96 e (0,66)	23,42 c (3,11)	25,99 b (2,81)	64,72 c (2,84)	33,77 b (6,58)

T 220°C	34,55 d (3,96)	8,68 c (1,38)	14,09 e (3,43)	16,57 e (3,61)	57,59 e (3,12)	43,83 a (6,15)
CV (%)	34,96	24,84	26,72	22,76	11,81	39,07
F	709,45 *	209,82 *	306,63 *	239,5 *	721,28 *	272,74 *

Em que: valores entre parênteses apresentam o desvio padrão do tratamento, e médias nas colunas seguidas por mesma letra não diferem entre si, conforme o teste LSD Fisher, em 5% de probabilidade de erro; CV – coeficiente de variação; * – significativo em 5% de probabilidade de erro pelo teste F ($p \leq 0,05$); ns – não significativo em 5% de probabilidade de erro pelo teste F ($p > 0,05$); L* – Luminosidade ou claridade; a* – coordenada cromática verde-vermelho; b* – coordenada cromática azul-amarelo; C* – saturação da cor; h* – ângulo de tinta; ΔE – variação total da cor da madeira.

Outra variável colorimétrica que apresentou diferenças significativas dos demais tratamentos quando comparados ao grupo controle foi a C*, a qual demonstrou comportamento semelhante à coordenada cromática b*, pois o tratamento T 220°C reduziu 33,53% em relação ao controle. Por fim, considerando o h, verifica-se que o T 220°C teve um decréscimo de aproximadamente 25,72% do valor encontrado para o tratamento controle. Para todas as variáveis colorimétricas analisadas, o tratamento T 180°C apresentou à menor variação de cor em comparação com o controle.

Por meio da análise das variáveis colorimétricas L*, a*, b*, C e h, obtidas neste estudo e o agrupamento de Cluster considerando essas variáveis [14], foi possível determinar as cores que a madeira de *P. elliptii* adquiriu em função dos diferentes tratamentos aplicados: branco – controle; oliva – T F25%; amarelo-claro – T 180°C; marrom-claro – T 200°C e marrom-escuro – T 220°C.

3.4 Correlação de Pearson

Entre as variáveis analisadas, nota-se uma correlação significativa e inversa à PM, a $\rho_{12\%}$ e o MOR (Tabela 4). Este último correlaciona-se de forma significativa com os parâmetros colorimétricos b* e C* e com o MOE.

Tabela 4: Correlação de Pearson relacionando características físicas, mecânicas e colorimétricas de interesse.

	$\rho_{12\%}$	PM	MOR	MOE	L*	a*	b*	C*	h	ΔE
$\rho_{12\%}$	-	-0,846	0,635	0,257	0,084	-0,192	0,015	-0,015	0,196	-0,143
PM		-	-0,566	-0,073	-0,005	0,144	0,049	0,073	-0,128	0,025
MOR			-	0,675	0,084	0,145	0,342	0,360	0,219	-0,102
MOE				-	-0,215	0,353	0,061	0,106	-0,151	0,207
L*					-	-0,726	0,768	0,688	0,974	-0,966
a*						-	-0,167	-0,043	-0,652	0,719
b*							-	0,992	0,838	-0,741
C*								-	0,766	-0,660
h									-	-0,954
ΔE										-

Em que: valores de correlação destacados na cor vermelha são significativos, considerando 5% de probabilidade de erro; $\rho_{12\%}$ – massa específica aparente ao teor de umidade de equilíbrio de 12% (g/cm^3); PM – perda de massa (%); MOR – módulo de ruptura (MPa); MOE – módulo de elasticidade (MPa); L* – Luminosidade ou claridade; a* – coordenada cromática verde-vermelho; b* – coordenada cromática azul-amarelo; C* – saturação da cor; h – ângulo de tinta; ΔE – variação total da cor da madeira.

O MOE por sua vez correlacionou-se significativamente com o parâmetro colorimétrico a*. Observando os parâmetros colorimétricos, constata-se a inexistência de correlação significativa somente entre a coordenada cromática a*, com a coordenada cromática b* e a saturação da cor C*.

4. DISCUSSÃO

O tratamento de furfuração acarretou o ganho de massa devido ao processo de polimerização do furfurool no

interior da madeira e fixação na parede celular desse material, corroborando com o relatado por MANTANIS; LIKYDIS [4]. Em estudo utilizando diferentes concentrações de furfural na espécie *Pinus massoniana*, DONG *et al.* [15] obtiveram ganhos de massa de 33,92%, 49,44% e 55,63% para as respectivas concentrações de 30%, 50% e 70%, sendo estes superiores ao valor encontrado no presente estudo.

Quando se aplica o processo de termorretificação, quanto mais agressivas as temperaturas e o tempo empregados, maior é a taxa de degradação dos componentes químicos da madeira, principalmente as hemiceluloses e a celulose. Inicialmente, o decréscimo de massa pode ser atribuído à perda de umidade e componentes voláteis da madeira [16]. Acima de 100 °C, por às hemiceluloses apresentarem maior instabilidade térmica [17, 18] quando comparadas à celulose e à lignina, explica o aumento progressivo da perda de massa em função da agressividade do tratamento de retificação térmica. Posteriormente, inicia-se a degradação mais intensa da celulose e na sequência da lignina.

POUBEL *et al.* [7] ao submeter a madeira de *Pinus caribaea* a tratamento de termorretificação por período de 2 horas e temperaturas de 200 °C e 220 °C, obteve perdas de massa de 10,41% e 19,28%, respectivamente, indicando comportamento semelhante ao encontrado neste estudo, no que tange a maior perda de massa como aumento da temperatura.

O aumento nos módulos de elasticidade (MOE) e ruptura (MOR) em função da impregnação de furfural na madeira pode estar associado com o processo de polimerização *in situ* ocorrida nos lúmens e na parede celular. O álcool furfurílico, devido sua elevada polaridade, reage com a parede celular da madeira, polimerizando-se após a aplicação de temperaturas [4,19]. Assim, as modificações recorrentes na estrutura química da madeira em função do processo de polimerização podem contribuir para o enrijecimento da parede celular, e consequente aumento de suas propriedades mecânicas.

Mesmo que inicialmente as menores faixas de temperatura (180 °C e 200 °C) tenham aumentado os valores de MOE e MOR em comparação ao tratamento controle, obteve-se uma tendência de redução dessas propriedades em função do aumento da agressividade da termorretificação, conforme observado por CADERMARTORI *et al.* [10] em sua pesquisa. Conforme descrito anteriormente, por meio da aplicação de altas temperaturas durante o processo, tem-se a degradação dos polímeros que constituem o material. Altas temperaturas podem transformar celulose amorfa em cristalina [8], e que em conjunto com a redução do teor de umidade de equilíbrio da madeira, em função da redução da quantidade de grupos OH- (hidroxilas), acarretaria em um aumento da resistência mecânica, corroborando o abordado por BOONSTRA *et al.* [20]. Contudo, a degradação das hemiceluloses em função do aumento de temperatura pode contribuir para a redução da resistência mecânica, indo de acordo com o proposto por ESTEVES; PEREIRA [21].

A variável colorimétrica luminosidade (L^*) varia de 0 a 100, e representa as cores preta e branca, respectivamente [11]. O decréscimo desse valor do tratamento controle em comparação à madeira furfurilada pode ocorrer devido ao furfural, que em sua forma líquida, apresenta uma coloração avermelhada. Há de se destacar que para o processo de polimerização aplicou-se uma temperatura de 70 °C, a qual pode ter contribuído para o escurecimento. Pesquisas que destacam a polimerização da madeira com furfural e sua influência nas características colorimétricas ainda são escassas. A redução da variável colorimétrica L^* dos tratamentos de termorretificação em relação ao grupo controle é atribuída à degradação das hemiceluloses e à alteração das características e migração dos extrativos [10, 22, 23] tendência essa observada também por MOURA; BRITO [24] e PERTUZZATTI *et al.* [25].

A coordenada cromática a^* (com sinal positivo (+) representa que a madeira tende à tonalidade vermelha, enquanto que sinal negativo (-) antes de valor destaca que a madeira possui uma tendência a cor verde [11, 25]. O aumento dos valores dessa variável em função dos tratamentos indica que houve modificação dos componentes químicos da madeira [26]. Para as madeiras termorretificadas, esta modificação é dada pelas degradações dos polímeros e para a madeira furfurilada pela polimerização. CADERMARTORI *et al.* [10], MOURA; BRITO [24] e PERTUZZATTI *et al.* [25] observaram comportamento semelhante ao do presente estudo em relação à variável cromática a^* , isto é, há um aumento destes valores com a retificação térmica.

Já a coordenada cromática b^* (matriz amarela) associa-se com a cor azul e amarela, quando representada pelos sinais negativo (-) e positivo (+), respectivamente [11, 25]. Devido à madeira de *Pinus elliottii* tender a um tom mais amarelado, é esperado que o tratamento de termorretificação ocasione a redução desse parâmetro, pois os extrativos e a lignina estão diretamente associados com cromóforos responsáveis pela coloração amarela [23], acarretando no escurecimento da madeira.

A variável colorimétrica saturação (C^*) indica a pureza da cor em relação ao branco, sendo que quanto menor for seu valor, mais opaca torna-se a cor da madeira [27]. Os tratamentos de termorretificação ocasionaram redução do valor de C^* , demonstrando comportamento semelhante à coordenada cromática b^* . Isto indica que uma vez que os valores de b^* são maiores dos que o de a^* , a saturação C^* tende a ser influenciada

principalmente pela matriz amarela (b*), estando isso em conformidade com o argumentado por ZANUNCIO *et al.* [11]. Tais reduções na saturação e sua associação com a matriz amarela, em função de tratamentos de termorreificação também foram observadas por PINCELLI *et al.* [23] e CADEMARTORI *et al.* [10].

O ângulo de tinta h caracteriza a predominância de uma determinada tonalidade em uma cor, aonde varia de 0° a 90°, representando as cores vermelho e amarelo, respectivamente [23, 28]. Tal como no presente estudo, CADEMARTORI *et al.* [10], ZANUNCIO *et al.* [11] e PERTUZZATTI *et al.* [25] notaram a redução do ângulo de tinta de madeiras termorreificadas, indicando o escurecimento das mesmas, tendendo a uma tonalidade mais avermelhada.

5. CONCLUSÕES

A aplicação de todos os tratamentos térmicos e de furfuração acarretou modificações nas propriedades físicas, mecânicas e colorimétricas analisadas da madeira de *Pinus elliottii* Engelm. Verificou-se que o tratamento à base de álcool furfúrico, com carga de 25%, gera melhorias significativas na massa, MOE e MOR, além do proporcionar uma tonalidade mais escura, agregando valor estético à madeira tratada.

Dos tratamentos de termorreificação, a temperatura mais agressiva (T 220°C) diminuiu indesejavelmente e consideravelmente a massa e o MOR, entretanto, tal faixa de temperatura escureceu a madeira, deixando-a semelhante àquela submetida ao tratamento de furfuração.

Do ponto de vista da qualidade da madeira, a utilização do furfurool apresenta-se como uma alternativa promissora aos tratamentos de madeira que visam melhores respostas quanto às propriedades tecnológicas inerentes ao material. Visto o potencial da furfuração da madeira com estes resultados, recomendam-se mais estudos testando diferentes cargas de furfurool com distintas espécies madeireiras, a fim de determinar cargas eficientes em função da finalidade à qual se pretende empregar a madeira furfuralada.

6. AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de doutorado e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] FLORIANO, E. P., SCHENEIDER, P. R., FINGER, C. A., *et al.*, “Análise econômica da produção de *Pinus elliottii* na Serra do Sudeste, Rio Grande do Sul”, *Ciência Florestal*, v. 19, n. 4, pp. 393-406, 2009.
- [2] LANDE, S., WESTIN, M., SCHNEIDER, M., “Properties of furfurylated wood”, *Scandinavian Journal of Forest Research*, v. 19, n. 5, pp. 22-30, 2004.
- [3] HADI, Y.S., WESTIN, M., RASYID, E., “Resistance of furfurylated wood to termite attack”, *Forest Products Journal*, v. 55, n. 11, pp. 85-88, 2005.
- [4] MANTANIS, G., LYKIDIS, C., “Evaluation of weathering of furfurylated wood decks after a 3-year outdoor exposure in Greece”, *Drvna Industrija*, v. 66, n. 2, pp. 115-122, 2015.
- [5] EPMEIER, H., WESTIN, M., RAPP, A., “Differently modified wood: comparison of some selected properties”, *Scandinavian Journal of Forest Research*, v. 19, n. 5, pp. 31-37, 2004.
- [6] GAŠPAROVIČ, L., LABOVSKÝ, J., MARKOŠ, J., *et al.*, “Calculation of kinetic parameters of the thermal decomposition of wood by distributed activation energy model (DAEM)”, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, v. 26, n. 1, p. 45-53, 2012.
- [7] POUBEL, D. S., GARCIA, R. A., SANTOS, W. A., *et al.*, “Efeito da termorreificação nas propriedades físicas e químicas da madeira de *Pinus caribaea*”, *Cerne*, Lavras, v. 19, n. 3, pp. 391-398, 2013.
- [8] CALONEGO, F. W., SEVERO, E. T. D., BALLARIN, A. W., “Physical and mechanical properties of thermally modified wood from *E. grandis*”, *European Journal of Wood and Wood Products*, v. 70, n. 4, pp. 453-460, 2012.
- [9] TREVISAN, H., LATORRACA, J. V. F., SANTOS, A. L. P., TEIXEIRA, J. G., CARVALHO, A. G., “Analysis of rigidity loss and deterioration from exposure in a decay test field of thermorectificated *Eucalyptus grandis* wood”, *Maderas. Ciencia y tecnologia*, v. 16, n. 2, pp. 217-226, 2014.
- [10] CADEMARTORI, P. H. G., MISSIO, A. L., MATTOS, B. D., SCHNEID, E., GATTO, D. A., “Physical and mechanical properties and colour changes of fast-growing *Gympie messmate* wood subjected to two-step steam-heat treatments”, *Wood Material Science and Engineering*, v. 9, n. 1, pp. 40-48, 2014.

- [11] ZANUNCIO, A. J. V., FARIAS, E. S., SILVEIRA, T. A., “Termorretificação e colorimetria da madeira de *Eucalyptus grandis*”, *Floresta e Ambiente*, v. 21, n.1, pp. 85-90, 2014.
- [12] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), “Standard test method of accelerated laboratory test of natural decay resistance of woods”, *ASTM D 2017*, Annual Book of ASTM Standards, ASTM, West Conshohocken, PA, 2005.
- [13] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), “Standard test methods for small clear specimens of timber”, *ASTM D 143 – 94*, Philadelphia, 2014.
- [14] CAMARGOS, J. A. A., GONÇALEZ, J. C., “A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira”, *Brasil Florestal*, n. 71, p. 30-41, pp. 679-690, 2007.
- [15] DONG, Y., QIN, Y., WANG, K., *et al.*, “Assessment of the performance of furfurylated wood and acetylated wood: comparison among four fast-growing wood species”, *BioResources*, v. 11, n. 2, pp. 3679-3690, 2016.
- [16] KRAUSS, A., PIERNIK, M., PINKOWSKI, G., “Cutting power during milling of thermally modified pine wood”, *Drvna Industrija*, v. 67, n. 3, pp. 215-222, 2016.
- [17] MODES, K. S., SANTINI, E. J., VIVIAN, M. A., *et al.*, “Efeito da termorretificação nas propriedades mecânicas das madeiras de *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*”, *Ciência Florestal*, Santa Maria, v. 27, n. 1, pp. 291-302, 2017.
- [18] ALFREDSSEN, G., BADER, T. K., DIBDIAKOVA, J., *et al.*, “Thermogravimetric analysis for wood decay characterization”, *European Journal of Wood and Wood Products*, v. 70, n. 4, pp. 527-530, 2012.
- [19] PILGÅRD, A., TREU, A., VAN ZEELAND, A. N. T., *et al.*, “Toxic hazard and chemical analysis of leachates from furfurylated wood”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 29, n. 9, pp. 1918–1924, 2010.
- [20] BOONSTRA, M. J., VAN ACKER, J., TJEERDSMA, B. F., *et al.*, “Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituents”, *Annals of Forest Science*, v. 64, n. 7, pp. 679-690, 2007.
- [21] ESTEVES, B., PEREIRA, H. M., “Wood modification by heat treatment: a review”, *BioResources*, v. 4, n. 1, pp. 370-404, 2009.
- [22] DUBEY, M. K., PANG, S., WALKER, J., “Changes in chemistry, color, dimensional stability and fungal resistance of *Pinus radiata* D. Don wood with oil heat-treatment”, *Holzforschung*, v. 66, pp. 49-57, 2012.
- [23] PINCELLI, A. L. P. S. M., 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, pp. 239-248, 2012.
- [24] MOURA, L. F., BRITO, J. O., “Efeito da termorretificação sobre as propriedades colorimétricas das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*”, *Scientia Forestalis*, Piracicaba, v. 39, n. 89, pp. 69-76, 2011.
- [25] PERTUZZATTI, A., MISSIO, A. L., CONTE, B., *et al.*, “Propriedades físicas da madeira de *Pinus elliottii* var. *elliottii* termorretificada sob diferentes atmosferas”, *Ciência da Madeira*, v. 7, n. 1, pp. 7-15, 2016.
- [26] CHEN, Y., FAN, Y., GAO, J., *et al.*, “The effect of heat treatment on the chemical and color change of black locust (*Robinia pseudocacia*) wood flour”, *BioResources*, v. 7, n. 1, pp. 1157-1170, 2012.
- [27] MATTOS, B. D., CADEMARTORI, P. H. G., LOURENÇON, T. V., *et al.*, “Colour changes of Brazilian eucalypts wood by natural weathering”, *International Wood Products Journal*, v. 5, n. 1, pp. 33-38, 2014.
- [28] TOLVAJ, L., NÉMETH, K., “Correlation between hue-angle and colour lightness of steamed black locust wood”, *Acta Silvatica and Lignaria Hungarica*, v. 4, pp. 55-59, 2008.

ORCID

Ezequiel Gallio	https://orcid.org/0000-0002-0603-1065
Paula Zanatta	https://orcid.org/0000-0003-2200-1189
Nidria Dias Cruz	https://orcid.org/0000-0002-0125-6126
Henrique Römer Schulz	https://orcid.org/0000-0002-8162-7723
Gustavo Spiering Zanol	https://orcid.org/0000-0002-3244-1447



Darci Alberto Gatto

<https://orcid.org/0000-0002-6805-3243>