

TRATTAMENTI TERMICI COME STRUMENTO PER MIGLIORARE IL LEGNO DI SCARSA QUALITÀ PROVENIENTE DA RIMBOSCHIMENTI DI CONIFERE

Alessandra Silvestri¹, Vittorio Vinciguerra¹, Ulderico Santamaria¹, Daniela Cavalli¹,
Marco Togni², Rinaldo Pernarella³, Manuela Romagnoli¹

¹DIBAF, Università degli Studi della Tuscia, Viterbo; mroma@unitus.it

²GESAAF, Università degli Studi di Firenze, Firenze

³Margaritelli S.p.A., Miralduolo di Torgiano (PG)

Campioni di legno ricavati da alburno di *Pinus nigra subsp. laricio* (Poir) Maire, ottenuti da un sito rimboschito vicino la città di Viterbo (Poggio Nibbio), sono stati trattati termicamente raggiungendo una temperatura di 210 °C. Sono state misurate varie proprietà fisiche come la densità, le variazioni dimensionali, il modulo di elasticità (MOE), il modulo di rottura a flessione (MOR), e la resistenza a compressione assiale prima e dopo il trattamento termico. I risultati ottenuti mostrano che il legno trattato diventa molto stabile sotto il profilo dimensionale, ma le sue prestazioni meccaniche diminuiscono anche se in misura minore rispetto a quanto evidenziato nel confronto con altre specie. La diminuzione delle caratteristiche meccaniche non è correlata alla diminuzione di massa volumica avvenuta dopo il trattamento termico. L'analisi delle componenti principali (PCA), applicata ai dati ottenuti mediante pirolisi-gas cromatografia-spettrometria di massa effettuate su campioni di legno, ha permesso di distinguere i campioni trattati da quelli non trattati sia per il legno primaticcio che per il tardivo, mentre non è in grado di differenziare i campioni di legno primaticcio da quelli di legno tardivo sia prima che dopo il trattamento termico.

Parole chiave: Thermowood, proprietà meccaniche, alburno, legno primaticcio, legno tardivo, Pirolisi-Gas cromatografia-Spettrometria di Massa.

Keywords: Thermowood, mechanical properties, sapwood, earlywood, latewood, Py-GC-MS.

<http://dx.doi.org/10.4129/2cis-as-tra>

1. Introduzione

In tempi recenti si assiste sempre più frequentemente ad un interesse per i prodotti che presentano una connotazione di benessere e di eco-compatibilità. Tra questi il legno presenta tutti i requisiti per assumere un ruolo di rilevanza, ma spesso per le debolezze intrinseche nella sua natura biologica, necessita di trattamenti che ne migliorino le prestazioni fisiche e meccaniche.

Tra i diversi sistemi di modificazione del legno, i trattamenti termici sono tra quelli maggiormente conosciuti poiché presentano l'innegabile vantaggio di aumentare la stabilità dimensionale (Kortelainen *et al.*, 2006) e la durabilità del materiale.

Il trattamento termico ad alta temperatura trasforma il legno in un nuovo materiale, conferendo prestazioni che dipendono dalle condizioni specifiche adottate durante il processo (Militz, 2002; Militz, 2008; Esteves e Pereira, 2009), ma non presenta nessun rischio ambientale nello smaltimento del materiale al termine del suo ciclo di vita (Hillis, 2006). La metodica potenzialmente può assumere ancora più rilevanza quando si considera la possibilità di valorizzare materiale di scarsissima qualità. Tra questo rientra quello che deriva dai rimboschimenti di

conifere che occupano circa 330.000 ettari (INFC, 2005) in Italia e che forniscono spesso legno destinato solo a bioenergia ed imballaggi. Questa è esattamente la situazione di un rimboschimento situato vicino alla città di Viterbo nel Lazio, località Poggio Nibbio, composto da conifere come il pino laricio (*Pinus nigra subsp. Laricio* (Poir.) Maire), la douglasia (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco), e il pino strobo (*Pinus strobus* L.), frutto di piantagioni della metà degli anni '70 e mai oggetto di diradamenti od operazioni colturali.

La mancata gestione selvicolturale di tali impianti, come spesso avviene per altre situazioni simili in Italia, non ha favorito la qualità del legname ritraibile e quindi migliori destinazioni d'uso finali.

Nonostante siano stati effettuati molti studi relativi agli effetti del trattamento termico sul legno di conifere, pochi hanno considerato il diverso comportamento dell'alburno e del durame, e nessuno ha analizzato la differenza delle caratteristiche del legno primaticcio e di quelle del legno tardivo che pure sono importanti elementi nella definizione della qualità del tessuto legnoso. In particolare, sono ancora pochi i contributi che forniscono informazioni di tipo chimico con particolare riferimento ad uno dei costituenti principali

del legno: la lignina. Il contenuto di lignina cambia da legno primaticcio e tardivo: è noto che la maggiore concentrazione della lignina nel legno è nella lamella mediana della parete cellulare (Giordano, 1984; Gindl, 2005); tuttavia alcuni studi hanno dimostrato la presenza di un maggior quantitativo di lignina nella parete cellulare primaria e secondaria, in *Pinus sylvestris* e *Picea abies*, rispetto alla lamella mediana (Hänninen *et al.*, 2011). Gli studi sul contenuto di lignina nel legno primaticcio e tardivo non sempre presentano lo stesso risultato: a volte è maggior nel legno primaticcio, come dimostrato da uno studio realizzato su *Pinus sylvestris* (Antonova *et al.*, 2012), in cui si ha un contenuto superiore di composti fenolici e acidi fenolici liberi rispetto al legno tardivo. Anche attraverso il trattamento termico si può determinare un maggior contenuto di lignina, dovuto probabilmente alla riduzione degli zuccheri che provocano l'aumento del rapporto delle componenti del legno in favore delle strutture fenoliche (Brito *et al.*, 2008). Il *Thermowood*, prodotto con il trattamento termico, deriva da un brevetto che espone il materiale a graduali aumenti di calore e temperature elevate, in modo tale da ottenere una serie di modificazioni strutturali e chimiche che generano alcuni effetti molto positivi e vantaggiosi (Boonstra *et al.*, 2006; Gonzales-Peña *et al.*, 2009; Ates *et al.*, 2009; Poncsak *et al.*, 2010):

In questo quadro generale si inserisce il presente contributo che valuta gli effetti del trattamento termico sull'alburno, e sul legno primaticcio e tardivo in campioni di pino laricio proveniente da un rimboschimento situato presso Poggio Nibbio. Gli obiettivi specifici sono indagare:

- i parametri fisici e meccanici dell'alburno prima e dopo un trattamento termico;
- gli effetti qualitativi sulle componenti chimiche del legno primaticcio e tardivo, facendo particolare riferimento alla lignina utilizzando la tecnica della pirólisi accoppiata alla gascromatografia - spettrometria di massa (Py-GC-MS).

2. Materiali e metodi

2.1 Area di studio

Quaranta alberi di pino laricio sono stati campionati dal sito rimboschito di Poggio Nibbio, vicino Viterbo (latitudine 42° 22', longitudine 12° 10'). La stazione è situata 890 m sul livello del mare e appartiene alla zona vulcanica del lago di Vico; la pendenza del terreno è piuttosto limitata (0-20 %), e il substrato geologico è composto prevalentemente di lave e tufi che lo rendono molto fertile. La piovosità media annua è di circa 1400 mm, che, secondo la classificazione fitoclimatica di Pavari, pone il sito ai margini della zona del *Castanetum*, con scarsa o assente siccità estiva (Ciancio e Portoghesi, 1995). Quest'area è stata soggetta a rimboschimenti a partire da metà degli anni '70, piantando diverse specie di conifere; nella zona di campionamento, vi è infatti un popolamento misto di pino laricio e abete di Douglas. Il legno ottenuto è generalmente di qualità scadente in relazione a diversi fattori. L'elevata fertilità della stazione, gli alberi sono cresciuti abbastanza

rapidamente, producendo anelli ampi e contenenti un'alta percentuale di legno primaticcio.

2.2 Materiali

Da ogni albero campionato è stata prelevata una tavola di dimensioni pari a 6 cm di spessore, 80 cm di lunghezza e 7 cm di larghezza; successivamente le tavole sono state tagliate per ottenere due porzioni di circa 40 cm di lunghezza. Da queste due tavole, sono stati ricavati campioni singoli di misura 2×2 cm nelle direzioni radiale e tangenziale, e 40 cm nella direzione longitudinale (Fig. 1). Per ciascuna delle coppie di campioni, uno dei due è stato inviato a un impianto francese di proprietà della Margaritelli s.p.a. per svolgere il trattamento termico, mentre il campione gemello è stato lasciato allo stato naturale (Fig. 1). I campioni sono stati oggetto di prove a rottura a flessione ed i provini sommitali di dimensione 2×2×3 cm sono stati tagliati per misurare le proprietà fisiche e la resistenza a compressione. In totale sono stati ottenuti 80 campioni (40 trattati e 40 non trattati).

2.3 Trattamento termico

Il trattamento termico è stato eseguito secondo le seguenti fasi :

- Fase di riscaldamento preliminare a 110 ° C;
- Fase di essiccazione: il legno è stato completamente essiccato per prepararlo per il trattamento con un graduale riscaldamento di 14 h fino ad una temperatura di 140° C; il processo è stato eseguito in un'atmosfera di vapore surriscaldato, con basso contenuto di ossigeno, che impediva la formazione di crepe e alterazioni all'interno del legno. Al termine di questa fase, l'umidità del legno è stata ridotta a poco più dello 0%;
- Fase di trattamento ad alta temperatura pari a 210 ° C, applicata per 2 h;
- Fase di raffreddamento: al termine del trattamento termico, si è ridotta la temperatura del legno ad 80-90°C nel corso di 15-20 h, raggiungendo al termine un'umidità del legno compresa tra 3-4 %.

2.4 Analisi fisiche e meccaniche

I campioni sono stati condizionati in laboratorio a 20 ° C e 65 % RH , raggiungendo una umidità di equilibrio del 12% nei campioni non trattati, mentre i campioni trattati termicamente si sono equilibrati ad una umidità dell'8-11 %.

Dopo aver misurato il valore di massa volumica, i campioni sono stati immersi in acqua e sono stati poi sottoposti ad una essiccazione in stufa a 103°C, così da poter valutare il ritiro totale nelle tre direzioni ortotropiche. Le prove meccaniche sono state eseguite utilizzando una macchina di prova universale Zwick-Roell. In tutto, sono state effettuate, seguendo la procedura ed i parametri illustrati da Romagnoli e Spina (2013), le prove di resistenza a compressione assiale, modulo di elasticità (MOE), modulo di rottura (MOR).

2.5 Analisi chimiche

Sono state successivamente effettuate delle analisi chimiche strumentali, finalizzate alla caratterizzazione chimica della lignina; lo studio si è svolto considerando

separatamente il legno primaticcio e quello tardivo, i quali sono stati selezionati meccanicamente e polverizzati tramite mulino e filtro con fori di 0.002 mm. Sono stati ricavati in totale 40 campioni, suddivisibili nelle categorie: legno primaticcio, trattato e non trattato; legno tardivo, trattato e non trattato. Questi campioni sono stati sottoposti a pirolisi analitica accoppiata alla gas cromatografia-spettrometria di massa (Py-GC-MS). I prodotti di pirolisi sono stati identificati confrontando i loro spettri di massa con quelli contenuti nelle librerie disponibili (NIST 08 e Wiley 6) nel software di gestione dello spettrometro di massa e tramite studi di frammentografia; in particolare, nel caso in cui il riconoscimento non è stato possibile attraverso la biblioteca di spettri, si è svolto il confronto del tempo di ritenzione del composto sconosciuto con i dati della letteratura (Meier e Faix, 1992).

Le aree normalizzate dei picchi identificati sono state poi elaborate applicando l'analisi delle componenti principali (PCA) e il Test di Kruskal - Wallis attraverso i programmi statistici "R versione 4.0" e "Systat". L'analisi delle componenti principali consiste in un metodo finalizzato alla riduzione di un numero più o meno elevato di variabili, creando delle nuove variabili latenti le così dette "componenti principali" che risultano dalle combinazioni lineari delle variabili originali e la cui caratteristica principale è quella di essere tra loro ortogonali (Piazza, 2008; Massart *et al.*, 2004). L'analisi avviene attraverso la trasformazione lineare delle variabili, che proietta quelle originarie in un nuovo sistema cartesiano nel quale esse sono ordinate in un ordine decrescente di varianza: di conseguenza, la variabile con maggiore varianza viene proiettata sul primo asse e la seconda sul secondo asse.

3. Risultati e discussioni

3.1 Proprietà fisiche e meccaniche

Il risultato più importante del trattamento termico consiste nell'aumento della stabilità dimensionale, oltre ad una forte diminuzione dei valori dei ritiri di circa il 40% (Fig. 2).

La modifica del legno indotta dal trattamento, riduce notevolmente il coefficiente di anisotropia nel pino (circa il 14%); questi risultati sono comparabili con quelli ottenuti da Militz (2002) per il pino domestico. L'effetto favorevole del trattamento termico sulla stabilità dimensionale è ulteriormente confermato da un valore ASE del 44% (dati non mostrati). Il trattamento termico eseguito non ha influenzato in modo particolare la massa volumica, poiché rispetto allo stato tale quale (NT) è risultata inferiore e, peraltro in maniera non molto significativa, solo del 2%. Dopo il trattamento, è stato osservato un deterioramento generale delle prestazioni meccaniche, risultato che concorda con la maggior parte dei riferimenti bibliografici su conifere trattate ad una temperatura di circa 200°C (Esteves e Pereira, 2009; Bakar *et al.*, 2013; Bengtsson *et al.*, 2002), o una temperatura maggiore di 280°C (Stamm *et al.*, 1946; Esteves e Pereira, 2009) (Fig. 3). Il parametro che maggiormente diminuisce dopo il trattamento termico è il MOR per il quale si registra

una diminuzione del 28%, confermandosi parametro molto sensibile ai trattamenti termici sia su conifere che su latifoglie (Repellin e Guyonnet, 2003; Ates *et al.*, 2009; Srinivas e Pandey, 2012; Esteves e Pereira, 2009; Leijten, 2004). Anche la resistenza a compressione in genere diminuisce nei legni trattati termicamente, ma in questo caso (Korkut, 2012; Ates *et al.*, 2009), si assiste ad un lieve aumento (4% a $p < 0.05$) nei campioni trattati, lo stesso avviene nei MOE. L'aumento dei valori di MOE e di resistenza a compressione trova riscontro in altri studi condotti su pino (Santos, 2000; Tao *et al.*, 2011; Boonstra *et al.*, 2007; Bal, 2014).

La regressione lineare tra densità e ritiri nonché densità e caratteristiche meccaniche diminuisce considerevolmente dopo il trattamento, e comunque anche nei campioni non trattati non era particolarmente elevata.

3.2 Pirolisi-gascromatografia-spettrometria di massa e analisi delle componenti principali

Come risultato della Py-GC-MS, è stato prodotto un pirogramma, dal quale è risultato possibile individuare quattordici picchi attribuibili ai fenoli costituenti della lignina (Terron *et al.*, 1995; Del Rio *et al.*, 2001; Yokoi *et al.*, 1999). Il materiale legnoso pirolizzato infatti produce una miscela di fenoli semplici, risultanti dalla scissione dei legami C-O-C e C-C tra le unità fenoliche della lignina, e di eterocicli di tipo furanico derivanti dalla degradazione termica dei carboidrati. I fenoli prodotti mantengono gli schemi di sostituzione che avevano nel polimero (H o *p*-idrossifeniliche, G o *p*-guaiaiciliche, S o *p*-siringiliche) e di conseguenza può essere effettuata la loro classificazione e distinzione (del Rio *et al.*, 2001; Galletti *et al.*, 1995; Terron *et al.*, 1995), come riportato in tabella (Tab. 1).

Dalla PCA di tutte le aree percentuali attribuibili ai fenoli (Fig. 4), si osserva una distinzione abbastanza netta tra i campioni di legno trattato, contrassegnati con i simboli in nero, e quelli non trattati (simboli bianchi). Le componenti principali (PC1 e PC2) che caratterizzano il grafico descrivono il 41.16% della varianza totale; in particolare, la prima componente ne descrive il 23,28%, mentre la seconda il 17.88 %. Il test statistico di Kruskal-Wallis ha prodotto risultati diversi, che vengono mostrati da istogrammi i quali indicano i valori medi delle aree normalizzate dei rispettivi fenoli rilevati (Fig. 5).

Il primo grafico prodotto indica la situazione relativa ai campioni di legno tardivo (LW); il test di Kruskal-Wallis, applicato utilizzando come discriminante il trattamento, ha permesso di individuare quattro fenoli che determinano la differenza in tale situazione. Essi sono:

- B (*Metilguaiacolo*), che presenta un p-value pari allo 0.01, andando quindi a descrivere il 99.9% della varianza;
- D (*Vinilguaiacolo*) con p-value pari a 0.049, indica il 95% della varianza;
- H (*Isoeugenolo trans*) presenta p-value pari a 0.023, indicando quindi più del 95% della varianza.

Nel caso del legno primaticcio la situazione cambia lievemente poiché dopo il trattamento termico oltre al fenolo B (*Metilguaiacolo*) ed H (*isoeugenolo trans*),

cambia in percentuale anche il fenolo E (*Eugenolo*), e G (*Isoeugenolo cis*) che diminuiscono. In linea generale si può affermare che l'effetto della modificazione termica nei tessuti sia del legno primaticcio che del legno tardivo è quello della diminuzione in percentuale dei fenoli a maggior grado di complessità. Non si osservano modifiche sostanziali invece tra le composizioni fenoliche dei pirolizzati ottenuti dal legno primaticcio (EW) e quelle ottenute dal legno tardivo (LW) sia prima che dopo il trattamento.

4. Conclusioni

Il trattamento termico dell'alburno nel legno di pino laricio rappresenta una valida opportunità per valorizzare la qualità sia riferendosi all'alburno che ad accrescimenti sostenuti e quindi con una elevata percentuale di legno primaticcio e di legno tardivo. Infatti, seppure le caratteristiche meccaniche diminuiscono in seguito al trattamento, la loro riduzione non è tale da essere considerata inferiore a quella riscontrata in letteratura su molto specie anzi nei parametri MOE e compressione assiale si registra un aumento dei valori delle performances meccaniche.

Accanto a ciò deve essere nuovamente enfatizzato come con il trattamento termico anche nel pino laricio si riscontrano i ben noti effetti positivi sulla stabilità dimensionale.

Il materiale esaminato presenta accrescimenti sostenuti e quindi una maggior percentuale di legno primaticcio ma l'incremento di questo tessuto sembra non comportare variazioni significative sotto il profilo chimico rispetto a quello che avverrebbe in un tessuto caratterizzato da una maggiore percentuale di legno tardivo e quindi da anelli più stretti...

In sostanza relativamente ai soli parametri chimici, non fa molta differenza avere una elevata proporzione o una bassa percentuale di legno primaticcio.

Il trattamento termico si rileva quindi ancora una volta una buona opportunità per valorizzare un legno che attualmente è destinato a bioenergia o imballaggi.

I risultati possono essere incorporati nella scelta della gestione selvicolturale: in questo caso potrebbe non essere del tutto da scartare una gestione forestale che incrementi, per quella specifica situazione, l'entità degli accrescimenti anulari considerando che il prodotto se si opera per un trattamento termico avrebbe caratteristiche decisamente superiori rispetto al materiale originario.

Tabella 1. Elenco dei fenoli riscontrati con la Py-GC/MS.

Table 1. List of phenols found with the Py-GC/MS.

<i>Picco</i>	<i>Nome composto</i>	<i>Formula</i>	<i>Peso molecolare</i>	<i>Tempo di ritenzione (s)</i>
A	Guaiacolo	C ₇ H ₈ O ₂ (=G)	124	6.9
B	p-Metilguaiacolo	G-CH ₃	138	7.9
C	3-Etilguaiacolo	G-CH ₂ CH ₃	152	8.7
D	Vinil-guaiacolo	G-CH=CH ₂	150	9.3
E	Eugenolo	G-CH=CHCH ₃	164	9.5
F	Catecolo	C ₆ H ₆ O ₂	110	9.7
G	Isoeugenolo cis	G-CH=CHCH ₃ (Z)	164	10.0
H	Isoeugenolo trans	G-CH=CHCH ₃ (E)	164	10.5
I	Vanillina	G-(CO)H	152	10.7
L	Omovanillina	G-(CO)CH ₃	166	11.2
M	Acetoguaiacone	C ₉ H ₁₀ O ₃	166	11.4
N	Guaiacilacetone	G-(CO)CH ₂ CH ₃	180	11.8
O	Coniferilalcol	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180	12.1
P	Coniferaldeide	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	178	13.7

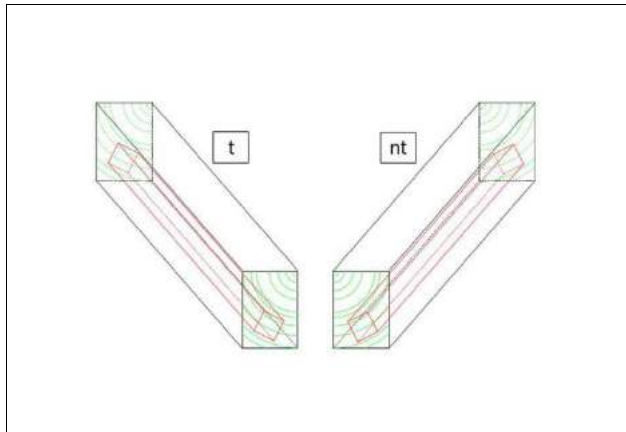


Figura 1. Provini gemelli di 2x2x40 cm ricavate dalle tavole; parte sottoposta a trattamento termico (T) parte lasciata allo stato naturale (NT).

Figure 1. Twin samples 2x2x40 cm cut from boards, sample heat treated (T) and sample not treated (NT).

Figura 2. Densità, ritiro radiale e tangenziale dei campioni trattati (T) e non trattati (NT) termicamente.
 Figure 2. Density, radial and tangential shrinkage of heat treated samples (T) and not-treated samples (NT).

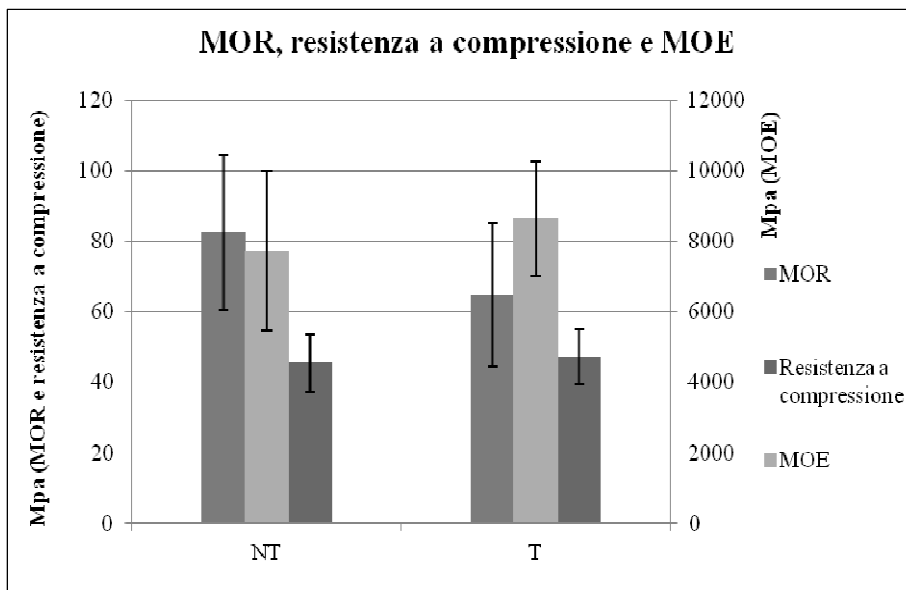
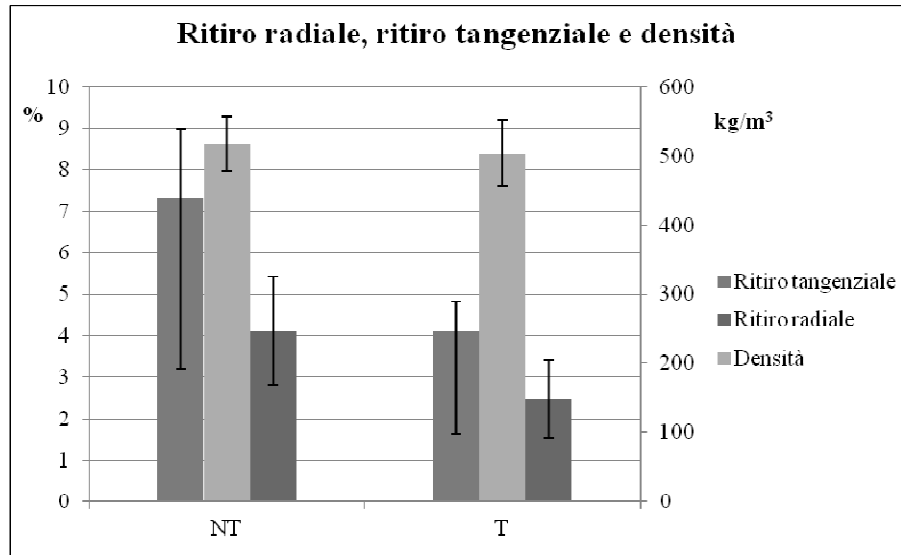


Figura 3. MOR, MOE e resistenza a compressione dei campioni trattati (T) e non trattati termicamente (NT).

Figure 3. MOR, MOE and compression strength of the samples heat-treated (T) and not heat-treated (NT).

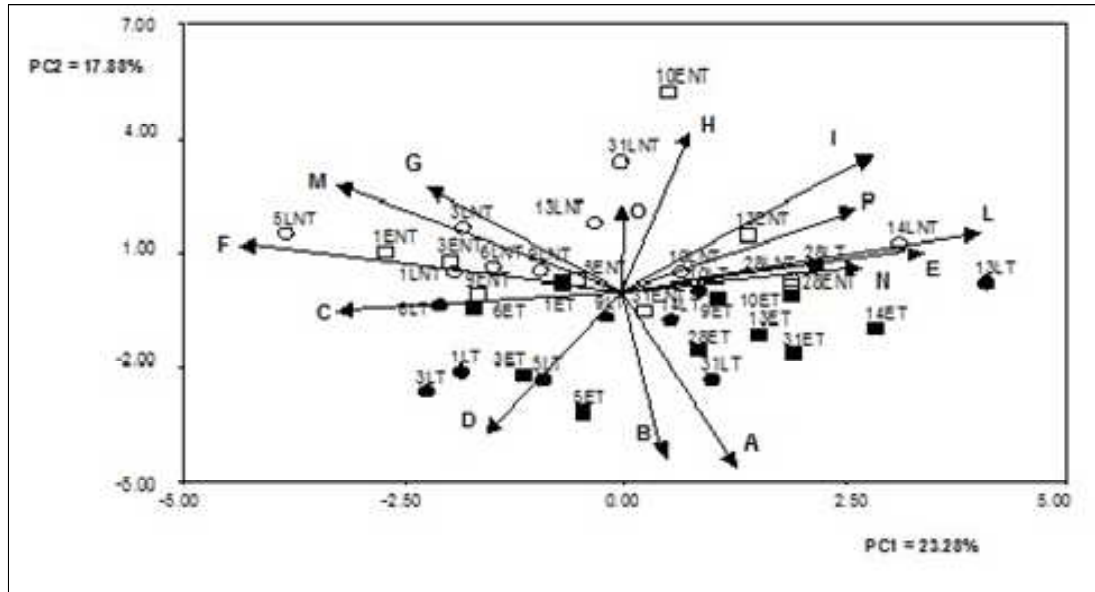


Figura 4. Analisi delle componenti principali, i campioni termicamente trattati e non trattati si posizionano in maniera opposta nella PC1.
 Figure 4. Principal component analysis, heat treated samples (T) and not treated (NT) are located in opposite side according to PC1.

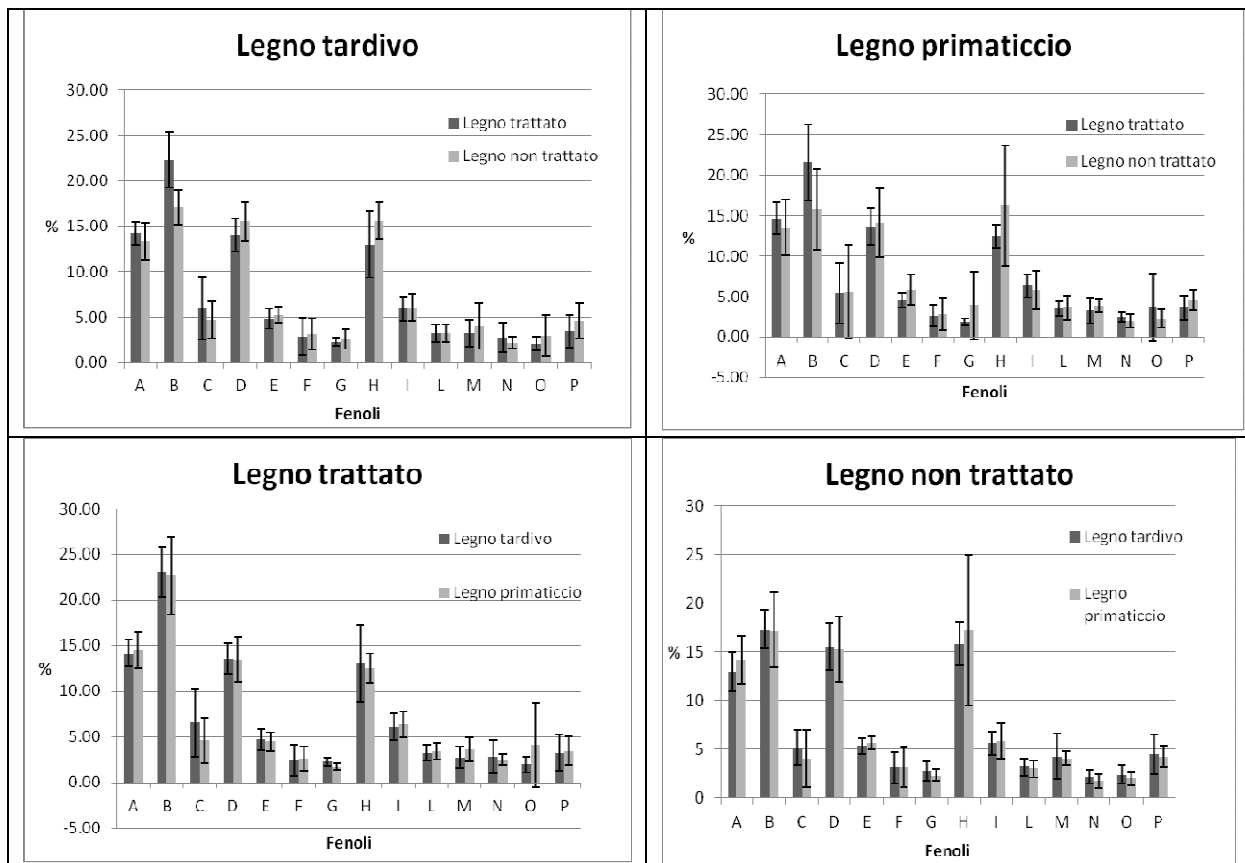


Figura 5. Istogrammi e analisi delle variazioni dei fenoli con Kruskal-Wallis: legno primaticcio (EW) trattato (T) e non trattato (NT) termicamente; legno tardivo (LW) trattato (T) e non trattato termicamente (NT); analisi delle variazioni dei fenoli nel passaggio tra legno primaticcio (EW) e legno tardivo (LW) sia nei campioni trattati termicamente (T) che nei campioni non trattati termicamente (NT).
 Figure 5. Histograms and pair ways Kruskal - Wallis test for of phenols analysis: comparison between earlywood (EW) heat treated (T) and not-treated (NT); Latewood (LW) heat-treated (T) and not heat-treated (NT); comparison between phenols of earlywood (EW) and latewood (LW) in samples heat-treated (T) and not heat-treated (NT).

SUMMARY

Heat treatments to improve low quality wood from conifer reforested sites

Wood samples obtained from sapwood of *Pinus nigra* subsp. *laricio* (Poir) Maire, from a reforested site in Italy, were heat-treated. Density, hardness, shrinkages and swelling, modulus of elasticity (MOE), modulus of rupture (MOR), and the compression strength were compared before and after the treatments. The results show that the thermally treated wood has a higher dimensional stability, and as expected the mechanical performance decreases but less than we presumed compared to other species and less affected by the decreasing of density. Py-GC-MS associated to the Principal Component Analysis (PCA) has showed as treated wood samples can be distinguished by non-treated wood samples in the earlywood such as in the latewood. Nevertheless there is not so much difference between earlywood and latewood both in raw material and in the heat treated ones.

BIBLIOGRAFIA

- Antonova G.F., Varaksina T.N., Zheleznichenko T.V., Stasova V.V., 2012 – *Changes in phenolic acids during maturation and lignification of Scots pine xylem*. *Ontogenez*, 43 (4): 250-260.
<http://dx.doi.org/10.1134/s1062360412040029>
- Ates S., Akyildiz M.H., Ozdemir H., 2009 – *Effects of heat treatment on Calabrian pine (Pinus brutia Ten.) wood*. *BioResources*, 4 (3): 1032-1043.
- Bakar B.F.A., Hiziroglu S., Tahir P.M., 2013 – *Properties of some thermally modified wood species*. *Materials and Design*, 43: 348-355.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.06.054>
- Bal B.C., 2014 – *Some physical and mechanical properties of thermally modified juvenile and mature black pine wood*. *European Journal of Wood Products*, 72 (1): 61-66.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00107-013-0753-9>
- Bengtsson C., Jermer J., Brem F., 2002 – *Bending strength of heat-treated spruce and pine timber*. In: *International Research Group Wood Pre, Section 4-Processes*, N. IRG/WP 02-40242.
- Boonstra M.J., Rijdsdijk J.F., Sander C., Kegel E., Tjeerdsma B., Militz H., van Acker J., Stevens M., 2006 – *Microstructural and physical aspects of heat treated wood*. *Maderas, Ciencia y tecnología*, 8 (3): 209-217.
- Boonstra M., Van Acker J., Tjeerdsma B., Kegel E., 2007 – *Strength properties of thermally modified softwoods and its relation to polymeric structural wood constituent*. *Annals of Forest Science*, 64 (7): 679-690.
<http://dx.doi.org/10.1051/forest:2007048>
- Brito J.O., Silva F.G., Leão M.M., Almeida G., 2008 – *Chemical composition changes in eucalyptus and pinus woods submitted to heat treatment*. *BiorTech*, 99 (18): 8545-8.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biorTech.2008.03.069>
- Ciancio O., Portoghesi L., 1995 – *Prove sperimentali di diradamento in popolamenti artificiali di pino laricio sui Monti Cimini*. *Annali Istituto Sperimentale Selvicoltura*, 24: 79-90.
- Del Rio J.C., Guitierrez A., Martinez M.J., Martinez A.T., 2001 – *Py-GC/MS study of Eucalyptus globulis wood treated with different fungi*. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, 58-59: 441-452.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00184-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00184-4)
- Esteves B.M., Pereira H.M., 2009 – *Wood modification by heat treatment: a review*. *BioResources*, 4 (1): 370-404.
- Galletti G.G., Bocchini P., 1995 – *Pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry of lignocellulose*. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 9: 815-826.
<http://dx.doi.org/10.1002/rcm.1290090920>
- Gindl W., 2005 – *The effect of varying latewood proportion on the radial distribution of lignin content in pine stem*, *Holzforschung*, 55 (5): 455-458.
- Giordano G., 1984 – *Tecnologia del legno, la materia prima*. vol. I-II-III, UTET, Torino.
- Gonzales-Peña M.M., Curling S.F., Hale M.D.C., 2009 – *On the effect of heat on chemical composition and dimensions of thermally-modified wood*. *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier Ltd., 94: 2184-2193.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.09.003>
- Hänniner T., Kontturi E., Vourinen T., 2011 – *Distribution of lignin and its coniferyl alcohol and coniferyl aldehyde groups in Picea abies and Pinus sylvestris as observed by Raman imaging*. *Phytochemistry*, 72: 1889-1895.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.phytochem.2011.05.005>
- Hillis C.A.S., 2006 – *Wood modification. Chemical, thermal and other processes*. John Wiley Sons. Chichester. <http://dx.doi.org/10.1002/0470021748>
- INFC, 2005 – *Inventario nazionale delle Foreste e dei serbatoi forestali di Carbonio*. www.infc.it
- Korkut S., 2012 – *Performance of three thermally treated tropical wood species commonly used in Turkey*. *Industrial Crops and Products*, 36 (1): 355-362.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.10.004>
- Kortelainen S-M., Antikainen T, Vitamieni P., 2006 – *The water absorption of sapwood and heartwood of Scots pine and Norway spruce heat-treated at 170 °C, 190 °C, 210°C, 230 °C*. *Holz als Roh und Werkstoff*, 64 (2): 192-197.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00107-005-0063-y>
- Leijten A.J.M., 2004 – *Heat treated wood and the influence on the impact bending strength*. *Heron*, (49): 349-359.
- Massart D.L., Vander Heyden Y., 2004 – *From Tables to Visuals: Principal Component Analysis - Part 1*. *LC•GC Europe*, 17 (11): 586-591.
- Militz H., 2002 – *Heat Treatment Technologies in Europe: Scientific Background and Technological State-of-Art*. In: *Proceedings of Conference on "Enhancing the durability of lumber and engineered wood products"*. February 11-13, 2002, Kissimmee, Orlando. Forest Products Society, Madison, US.
- Militz H., 2008 – *Processes and Properties of Thermally Modified wood manufactured in Europe*. In: *Schultz T.P., Militz H., M. Freeman, Goodell B., Nicholas D.D.,*

- Development of Commercial Wood Preservatives. Efficacy, Environmental and Health Issues, pp. 372-378.
- Piazza R., 2008 – *Chemimetria*. Università Ca' Foscari, Venezia.
- Repellin V., Guyonnet R., 2003 – *Evaluation of Heat Treated Beech by Non-destructive Testing*. In: European Conference on Wood Modification 2003, 3-4 April Ghent. <http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/12/37/23/PDF/Gand-VR-RG.pdf>.
- Romagnoli M., Spina S., 2013 – *Physical and mechanical wood properties of ring-shaken chestnut (Castanea sativa) trees*. Canadian Journal of Forest Research, 43 (2): 200-207.
<http://dx.doi.org/10.1139/cjfr-2012-0357>
- Santos J.A., 2000 – *Mechanical behavior of Eucalyptus wood modified by heat*. Wood Science and Technology, 34 (1): 39-43. <http://dx.doi.org/10.1007/s002260050006>
- Srinivas K., Pandey K.K., 2012 – *Effect of heat treatment on color changes, dimensional stability, and mechanical properties of wood*. Journal of Wood Chemistry and Technology, 32: 304-316.
<http://dx.doi.org/10.1080/02773813.2012.674170>
- Stamm A., Burr H., Kline A., 1946 – *Heat stabilized wood (Staybwood)*. In: Esteves and Pereira 2009. Industrial and Engineering Chemical Research, 38 (6): 630-634.
- Tao D., Lianbai G., Tao L., 2011 – *Influence of steam pressure on physical and mechanical properties of heat-treated Mongolian pine lumber*. European Journal of Wood and Wood Products, 69 (1): 121-126.
<http://dx.doi.org/10.1007/s00107-009-0406-1>
- Terron M.C., Fidalgo M.L., Galletti G.C., Gonzales A.E., 1995 – *Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of milled wood lignin of two Chilean woods naturally decayed by Ganoderma australe, Phlebia chrysocroea, and a brown-rot fungus*. Journal of Analytical Applied Pyrolysis, 33: 61-75.
[http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370\(94\)00861-T](http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370(94)00861-T)
- Yokoi H., Ishida Y., Ohtani H., Tsuge S., Sonodab T., Onab T., 1999 – *Characterization of within-tree variation of lignin components in Eucalyptus camaldulensis by pyrolysis-gas chromatography*. The Analyst, 124: 669-674. <http://dx.doi.org/10.1039/a809217f>