

UFRRJ
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS E FLORESTAIS

DISSERTAÇÃO

**Estabilidade da Cor da Madeira de *Pinus* Modificada
Termicamente e Tratada com Nanopartículas**

Dallyene da Silva Poubel

2014



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

**ESTABILIDADE DA COR DA MADEIRA DE *Pinus* MODIFICADA
TERMICAMENTE E TRATADA COM NANOPARTÍCULAS**

DALLYENE DA SILVA POUBEL

Sob a orientação da Professora

Rosilei Aparecida Garcia

e

Co-orientação do Professor

Roberto Carlos Costa Lelis

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências** no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

Seropédica, RJ

Abril de 2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E FLORESTAIS**

DALLYENE DA SILVA POUBEL

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, Área de Concentração em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 30/04/2014

Rosilei Aparecida Garcia. Prof^a. Dr^a. UFRRJ
(Orientadora)

Gilmara de Oliveira Machado Prof^a. Dr^a. UNICENTRO

Heber dos Santos Abreu Prof. Dr. UFRRJ

674.38

P872e

T

Poubel, Dallyene da Silva, 1988-
Estabilidade da cor da madeira de
Pinus modificada termicamente e
tratada com nanopartículas /
Dallyene da Silva Poubel. - 2014.
66 f.: il.

Orientador: Rosilei Aparecida
Garcia.

Dissertação (mestrado) -
Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro, Curso de Pós-Graduação
em Ciências Ambientais e
Florestais, 2014.

Bibliografia: f. 53-66.

1. Madeira - Conservação - Teses.
2. Pinheiro - Cor - Teses. 3.
Pinheiro - Efeito da temperatura -
Teses. 4. Pinheiro - Efeito da
radiação - Teses. 5. Nanotecnologia
- Teses. I. Garcia, Rosilei
Aparecida, 1975- II. Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro.
Curso de Pós-Graduação em Ciências
Ambientais e Florestais. III.
Título.

DEDICATÓRIA

*À Deus,
Aos meus pais,
Ao meu amor Rafael Fernandes,
DEDICO*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus pelo sua sabedoria e força durante toda a minha caminhada.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), por conceder momentos únicos dos quais nunca esquecerei e destes sentirei saudades.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado e à Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) pelo apoio financeiro concedido através do Auxílio à Pesquisa (APQ1).

Ao programa canadense MAECI/ PFLA (Ministère des Affaires Étrangères et du Commerce International/ Programme des futurs leaders dans les Amériques) pela bolsa de estágio no Canadá.

À professora Rosilei A. Garcia, pela orientação, ensinamento e companheirismo durante meus trabalhos de pesquisa.

Ao Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables (CRMR) da Université Laval, Québec, Canadá por ter me recebido com muito carinho durante os meus seis meses de estágio.

Ao professor Roberto Carlos Costa Lelis, pelo seu excelente papel como co-orientador e apoio.

Ao professor Bernard Riedl, pela paciência e orientação durante meu estágio de pesquisa na Université Laval.

Ao professor Alexandre Miguel pelo apoio na parte estatística do trabalho.

À minha família, Ubirajara Poubel e Teresinha Barbosa da Silva, por terem sido excelentes, meus exemplos e meus principais inspiradores para toda a vida. A minha tia avó, Clélia de Oliveira Pereira, embora não se encontre entre nós, é um grande exemplo de força e de mulher guerreira (saudades imensas). Ao meu namorado, Rafael Fernandes da Costa Palma, pelo amor e carinho, e pela sua presença em horas mais difíceis.

Não poderia esquecer as pessoas que colaboraram para que este trabalho fosse concluído: José Carlos Dateito e Wanessa Aparecida dos Santos, amigos e companheiros.

Aos amigos, Carlos Henrique da Rocha Gonçalves, Letícia Maria Alves Ramos, Pollyanna Rodrigues de O. dos Santos, Eluã Coutinho, WillBerg, Bruna Ugulino, Erika Sayuri Naruzawa, Leandro Passarini e Jedi Alvarado que proporcionaram estes dois anos de graduação agradáveis e divertidos.

À todos, minha eterna gratidão.

RESUMO

POUBEL, Dallyene da Silva. **Estabilidade da cor da madeira de *Pinus* modificada termicamente e tratada com nanopartículas**. 2014. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da modificação térmica e da aplicação de nanopartículas na estabilidade da cor da madeira de *Pinus* sp após exposição à radiação ultravioleta em condições de envelhecimento acelerado. Amostras de madeira foram tratadas à 180, 200 e 220°C durante 2 horas em um forno mufla Elektro Therm e impregnadas com uma solução aquosa de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) à 1,5% sob pressão e vácuo com o auxílio de um cilindro T10 WTT. O material foi exposto à radiação ultravioleta durante um ciclo total de 168 horas, sendo efetuadas medições de cor à cada 42 horas. As análises colorimétricas foram realizadas com o espectrofotômetro portátil CM 2600d no espaço CIE L*a*b. As propriedades físicas da madeira modificada termicamente também foram determinadas, sendo elas: densidade aparente, teor de umidade de equilíbrio e suas variações após os tratamentos térmicos assim como perda de massa após os tratamentos. A modificação térmica não afetou a densidade da madeira, entretanto, o teor de umidade de equilíbrio foi reduzido significativamente. A modificação térmica causou perda de massa na madeira, cujos valores médios foram de 6,2, 8,6 e 12,8% para as temperaturas de 180, 200 e 220°C, respectivamente. A modificação térmica causou um escurecimento gradual na madeira com o aumento da temperatura, podendo assim agregar maior valor a madeira de *Pinus* sp através da criação de novos padrões de cor. A madeira sofreu modificações colorimétricas quando exposta à radiação ultravioleta durante 168 horas. As nanopartículas de ZnO não foram eficientes para a proteção da madeira não modificada termicamente contra a fotodegradação. O tratamento de nanopartículas de ZnO associado à temperatura de 220°C favoreceu a estabilidade da cor da madeira de *Pinus*.

Palavras-chave: fotodegradação, nanotecnologia, óxido de zinco.

ABSTRACT

POUBEL, Dallyene da Silva. **Stability of the color of *Pinus* wood thermally modified and treated with nanoparticles**. 2014. 66 p. Dissertation (Master in Environmental and Forestry Science). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2014.

The objective of this study was to evaluate the effect of the thermal modification and application of nanoparticles on the color stability of the *Pinus* sp wood after exposure to ultraviolet radiation in accelerated aging conditions. Wood samples were heat-treated at 180, 200 and 220°C for two hours in a laboratorial electric muffle from Elektro Therm and impregnated with a solution of 1.5% zinc oxide (ZnO) nanoparticles under pressure and vacuum with a T10 WTT cilinder. The material was exposed to ultraviolet radiation during a total cycle of 168 hours, and color measurements were taken each 42 hours. Colour measurements were realized by using the portable spectrophotometer CM 2600d on the CIE L*a*b* space. The physical properties of the heat-treated wood were also determined: density, equilibrium moisture content and their variations after heat treatments and mass loss following treatments. The thermal modification did not affect the wood density, however, heat treatments reduced significantly the equilibrium moisture content. Thermal modification caused mass loss, with average values of 6.2, 8.6 and 12.8% at temperatures of 180, 200 e 220°C, respectively. Thermal modification caused a gradual darkening on the wood with the increase of the temperature, this could provide greater value to *Pinus* sp wood by the creation of new color patterns. The wood presented color changes when exposed to ultraviolet radiation during 186 hours. ZnO nanoparticles were not efficient to protect the thermally untreated wood against photodegradation. The ZnO nanoparticles treatment associated to temperature of 220°C was favorable to the stability of the *Pinus* wood color.

Key words: photodegradation, nanotechnology, zinc oxide.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores médios obtidos para as propriedades físicas da madeira de <i>Pinus</i> sp antes e após a modificação térmica.	24
Tabela 2. Valores de <i>t</i> obtidos pelo teste t de Student para a comparação entre as propriedades físicas (densidade e teor de umidade) da madeira de <i>Pinus</i> sp antes e após a modificação térmica.	24
Tabela 3. Valores médios obtidos para as variáveis colorimétricas (L^* = luminosidade, a^* = tonalidade vermelha e b^* = tonalidade amarela) da madeira de <i>Pinus</i> sp antes e após a modificação térmica.	26
Tabela 4. Comparação entre as variáveis colorimétricas (L^* = luminosidade, a^* = tonalidade vermelha e b^* = tonalidade amarela) da madeira de <i>Pinus</i> sp antes e após a modificação térmica.	27
Tabela 5. Valores médios obtidos para as variações colorimétricas (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) e a variação total de cor (ΔE^*_{ab}) da madeira de <i>Pinus</i> sp após a modificação térmica.	28
Tabela 6. Valores médios obtidos para as variáveis colorimétricas L^* , a^* e b^* da madeira de <i>Pinus</i> sp modificada termicamente antes e após a aplicação de nanopartículas de ZnO.....	40
Tabela 7. Valores médios obtidos para a variável colorimétrica L^* da madeira de <i>Pinus</i> sp antes e após o envelhecimento acelerado.	43
Tabela 8. Valores de H obtidos pelo teste de Kruskal-Wallis para as comparações entre as médias da coordenada L^* das madeiras sem e com aplicação de nanopartículas de ZnO.	44
Tabela 9. Valores de F obtidos na análise dos efeitos dos fatores e suas interações na coordenada a^* da madeira de <i>Pinus</i> sp.	45
Tabela 10. Interação entre os fatores temperatura x nanopartículas de ZnO para a coordenada a^* da madeira de <i>Pinus</i> sp.	46
Tabela 11. Interação entre os fatores temperatura x tempo de radiação ultravioleta para a coordenada a^* da madeira de <i>Pinus</i> sp.	46
Tabela 12. Valores médios obtidos para a variável colorimétrica b^* da madeira de <i>Pinus</i> sp antes e após o envelhecimento acelerado.	47
Tabela 13. Valores de H obtidos pelo teste de Kruskal-Wallis para as comparações entre as médias da coordenada b^* das madeiras sem e com aplicação de nanopartículas de ZnO.	48
Tabela 14. Valores de F obtidos na análise dos efeitos dos fatores e suas interações na variação total de cor (ΔE^*_{ab}) da madeira de <i>Pinus</i> sp.	48
Tabela 15. Interação entre os fatores temperatura x nanopartículas de ZnO para a variação total de cor (ΔE^*_{ab}) da madeira de <i>Pinus</i> sp.....	49
Tabela 16. Interação entre os fatores temperatura x tempo de radiação ultravioleta para a variação total de cor (ΔE^*_{ab}) da madeira de <i>Pinus</i> sp.....	50

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Coordenadas do Sistema Munsell (BEZERRA & NAPPI, 2012 adaptado de FARKAS, 2008).	4
Figura 2 - Classificação das cores em termos de tonalidade (cor), luminosidade (clara/escuro) e saturação (pureza) (KONICA MINOLTA, 1998).	5
Figura 3 - Alteração da cor da madeira de <i>Betula papyrifera</i> após diferentes tempos de exposição aos raios ultravioletas (UV). (a) Cor original antes da exposição aos raios UV. (b) 72 horas de exposição. (c) 162 horas de exposição. (d) 336 horas de exposição. (e) 672 horas de exposição. (f) 1008 horas de exposição. (g) 1512 horas de exposição (HUANG et al., 2013). 6	6
Figura 4 - Imagem do corte transversal da madeira de <i>Betula papyrifera</i> antes e após o envelhecimento artificial com 1512 horas de exposição aos raios ultravioletas. (A) Antes do envelhecimento. (B) Após o envelhecimento (HUANG et al., 2013).	7
Figura 5 - Degradação térmica dos componentes primários da madeira (CALONEGO, 2009).	10
Figura 6 - Alteração da cor da madeira de <i>Pinus brutia</i> sob diferentes condições de temperatura (130, 180 e 230oC) e tempo (2 e 8 horas) (ATES et al., 2009).	12
Figura 7 - (A) Espaço de cor tridimensional do sistema CIE L*a*b*. L*: luminosidade (eixo preto-branco). a* e b*: variáveis cromáticas (eixos verde-vermelho e azul-amarelo, respectivamente). (B) Diagrama de cromaticidade (KONICA MINOLTA, 1998).	22
Figura 8 - Alteração da cor da madeira de <i>Pinus sp</i> após a modificação térmica. A: madeira original. B-D: madeiras tratadas à 180, 200 e 220°C, respectivamente.	28
Figura 9 - Cilindro de impregnação T10 da empresa Wood Treatment Wood - WTT utilizado no tratamento da madeira de <i>Pinus sp</i> com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO).	37
Figura 10 - Espectrofotômetro Color-Guide 45/0 utilizado para as medições colorimétricas da madeira de <i>Pinus sp</i> modificada termicamente e tratada com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO). A: Visão frontal. B: Visão lateral.	38
Figura 11 - (A) Câmara de envelhecimento acelerado QUV Accelerated Weathering Testers da Q-Lab. (B) Interior da câmara com os suportes para as amostras.	39
Figura 12 - Aglomerados de nanopartículas de ZnO observados na superfície da madeira de <i>Pinus sp</i> . Imagens obtidas com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura. (A) Aumento de 25 x. (B) Aumento de 500 x.	41
Figura 13 - Degradação das superfícies da madeira de <i>Pinus sp</i> tratada a 220°C. Imagens obtidas com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura. Aumento de 150 x.	42
Figura 14 - Comportamento da luminosidade (L*) da madeira de <i>Pinus sp</i> ao longo do tempo de radiação ultravioleta.	45
Figura 15 - Comportamento da coordenada b* da madeira de <i>Pinus sp</i> ao longo do tempo de radiação ultravioleta.	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 Cor da madeira.....	3
2.2 Fotodegradação da madeira	5
2.3 Modificação da madeira	8
2.3.1 Modificação térmica	8
2.3.2 Modificação por impregnação utilizando nanopartículas.....	12
CAPÍTULO I	16
RESUMO	17
ABSTRACT	18
1 INTRODUÇÃO	19
2 MATERIAL E MÉTODOS	21
2.1 Material.....	21
2.2 Modificação térmica da madeira	21
2.3 Determinação das propriedades físicas.....	21
2.4 Análises colorimétricas.....	22
2.5 Análises estatísticas	23
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
3.1 Propriedades físicas da madeira antes e após a modificação térmica.....	24
3.2 Cor da madeira antes e após a modificação térmica.....	26
4 CONCLUSÕES	30
CAPÍTULO II	31
RESUMO	32
ABSTRACT	33
1 INTRODUÇÃO	34
2 MATERIAL E MÉTODOS	36
2.1 Material.....	36
2.2 Modificação térmica da madeira	36
2.3 Tratamento com nanopartículas	36
2.4 Análise da distribuição das nanopartículas.....	37
2.5 Análises colorimétricas.....	37
2.6 Ensaio de envelhecimento acelerado	38
2.7 Análises estatísticas	39
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1 Cor da madeira antes e após a aplicação de nanopartículas	40
3.2 Distribuição das nanopartículas na superfície da madeira.....	40
3.3 Cor da madeira após o envelhecimento acelerado.....	42
4 CONCLUSÕES	51
CONCLUSÕES GERAIS	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1 INTRODUÇÃO GERAL

A madeira é um dos materiais mais utilizados devido as suas vantajosas características tais como baixa densidade em relação à outros materiais tais como aço e concreto, por ser reciclável e renovável, por apresentar boa trabalhabilidade, grande disponibilidade, além do clima brasileiro ser favorável ao plantio de uma grande variedade de espécies nativas e exóticas.

A modificação térmica da madeira tem sido muito estudada nos últimos anos por proporcionar melhorias em algumas propriedades da madeira consideradas desvantajosas do ponto de vista comercial, agregando assim maior valor ao produto final. Entre as melhorias proporcionadas por este tratamento está a maior resistência à absorção de água, maior estabilidade dimensional, menor teor de umidade de equilíbrio e maior durabilidade natural da madeira (GARCIA et al., 2012; KAMDEM et al., 2002; VIITANIEMI & JÄMSÄ, 2003).

Apesar da modificação térmica ser aplicada à madeira visando, principalmente, a melhoria dessas propriedades, alguns países da Europa e América do Norte tem utilizado o tratamento com o intuito de alterar a cor original da madeira, ou seja, para obter um escurecimento da madeira (AKYILDIZ et al., 2009). As madeiras de coníferas tem sido as mais utilizadas no tratamento, pois algumas espécies apresentam características indesejáveis tais como baixa durabilidade, baixa estabilidade dimensional e cor pálida além de serem facilmente atacadas por fungos manchadores, o que afeta suas características estéticas. O escurecimento de madeiras de cores claras (Ex. *Pinus* spp.) pode agregar maior valor à determinadas espécies, tornando-as mais similares, em termos de cor, às madeiras tropicais e mais competitivas no mercado.

A cor é uma das características mais importantes para a identificação e indicação de usos de espécies de madeira, principalmente quando associada aos aspectos de textura e desenho. González et al. (2001) resumem a importância do estudo da cor da madeira sobre três aspectos: (i) como ciência florestal, trazendo melhor conhecimento sobre a madeira e os fatores que influenciam na cor; (ii) no domínio tecnológico, permitindo a classificação de madeiras serradas e laminadas através das coordenadas cromáticas; e (iii) econômico, por exemplo, na Europa, o metro cúbico de madeira pode variar de uma à cinco vezes de acordo com a espécie e a origem da madeira. Segundo Möttönen et al. (2002), as características da madeira e a homogeneidade da cor tem desempenhado um papel importante no estabelecimento de preços para a madeira serrada.

A cor natural da madeira pode ser afetada por fatores genéticos e ambientais. Entretanto, a cor não é estável, podendo ser alterada quando exposta à radiação ultravioleta (UV) e às variações de umidade e temperatura causadas pelas intempéries. Nestas condições, a madeira torna-se mais escura, intensificando as cores amarela ou marrom e, depois de um determinado período, torna-se acinzentada. A primeira parte do processo é devido à formação de produtos marrons resultantes, principalmente, da decomposição da lignina, componente da parede celular mais sensível à radiação UV (PASTORE, 2004). Este processo de envelhecimento afeta as propriedades físicas e compromete a estética da madeira ao longo do tempo. No caso das madeiras de coníferas, as superfícies tornam-se amareladas pela ação dos raios UV, exigindo a aplicação de tratamentos de proteção (DENES et al., 2005).

O fotoenvelhecimento da madeira tratada termicamente difere da madeira original (não tratada), devido à estrutura condensada da lignina e à presença de compostos antioxidantes consequentes das reações promovidas pela modificação térmica (AYADI et al., 2003; NUOPPONEN et al., 2003; SAHA et al., 2011). Estudos sobre o efeito da modificação térmica na fotoestabilidade da cor da madeira são contraditórios pois mostram que a modificação pode tornar a cor mais estável ou menos estável dependendo da madeira e das condições utilizadas durante tratamento. Lopes (2012) tratou a madeira de cerne e alburno de

teca (*Tectona grandis* L. f.) a 180 e 200°C e observou o comportamento da cor da madeira após 168 horas de exposição à radiação UV em condições de envelhecimento acelerado. A cor da madeira de alburno tratada a 180°C apresentou uma maior estabilidade à radiação UV quando comparada à madeira original, entretanto, quando a madeira foi tratada a 200°C a estabilidade foi menor que a madeira controle.

Para melhorar a estabilidade da cor da madeira, alguns autores têm aplicado tratamentos fotoestabilizadores utilizando a nanotecnologia de partículas (BLANCHARD & BLANCHET, 2011). O uso da nanotecnologia no desenvolvimento de revestimentos para a madeira é recente, principalmente em relação à penetração e absorção de UV. Entretanto, já existem empresas na Austrália (Nanovations) e na Nova Zelândia (Pacific Nanotechnology Group) que comercializam produtos de revestimentos derivados dessa nanotecnologia. A empresa Pacific Nanotechnology Group oferece um produto chamado SurfaPore W, desenvolvido especificamente para as espécies de *Pinus*, *Cedrela* e *Vitex*, enquanto a Nanovations oferece um produto comercializado pelo nome de Nanovations Lignol[®] Wood, os quais são capazes de absorver os raios UV prevenindo a descoloração da madeira. Além da proteção à radiação UV, estes tratamentos também protegem as superfícies da madeira da umidade, reduzindo o inchamento e o aparecimento de rachaduras e empenamentos (NANOVATIONS, 2012; PACIFIC NANOTECH, 2012). Segundo a Pacific Nanotech (2012), o SurfaPore W é composto por três diferentes dimensões de nanopartículas, sendo que, as menores penetram na parede celular e reagem com os grupos hidroxílicos causando uma redução na higroscopicidade da madeira; o segundo grupo de nanopartículas reage com as resinas orgânicas da madeira; e o terceiro grupo, uma nano-emulsão de parafina, garante uma proteção duradora às superfícies da madeira. Estudos realizados por Cai (2007), mostraram que, devido às pequenas dimensões, as nanopartículas tem a capacidade de penetrar e modificar a parede celular e assim melhorar a estabilidade dimensional da madeira.

Neste contexto, o presente estudo baseia-se na hipótese de que a modificação térmica e o uso de nanopartículas podem proporcionar uma maior estabilidade à cor da madeira de *Pinus* sp exposta à radiação UV, garantindo assim um padrão de qualidade à longo prazo e agregando maior valor ao produto final.

O objetivo geral deste estudo é avaliar o efeito da modificação térmica e do tratamento com nanopartículas na fotoestabilidade da cor da madeira de *Pinus* sp após exposição à radiação UV em condições de envelhecimento acelerado.

Esta dissertação está dividida em dois capítulos. O primeiro capítulo avalia as propriedades físicas e a alteração da cor da madeira de *Pinus* sp. tratada termicamente enquanto que o segundo capítulo avalia o efeito do tratamento com nanopartículas na estabilidade da cor da madeira de *Pinus* sp tratada termicamente exposta à radiação UV.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Cor da madeira

Na área de tecnologia da madeira, a cor é uma das características mais importantes para a identificação e indicação de usos de espécies de madeira, principalmente quando associada aos aspectos de textura e desenho além de ser um critério de qualidade importante e sua descrição auxiliarem a classificação e valoração dos produtos madeireiros (CAMARGOS & GONÇALEZ, 2001; LUOSTARINEN, 2006). Segundo Esteves et al. (2008a), do ponto de vista estético, a cor da madeira é uma propriedade relevante para o consumidor, sendo em alguns casos, o fator determinante para a escolha de uma determinada espécie de madeira.

A cor natural da madeira origina-se de depósitos fenólicos (polifenóis, flavonóides, estilbenos e quinonas) localizados nos raios e células do parênquima axial, onde estão situados os extrativos (LUOSTARINEN, 2006; MOURA & BRITO, 2011). A coloração, principalmente do cerne, deve-se ao depósito de substâncias químicas (extrativos) que ao longo do tempo se acumulam nas paredes de fibras, vasos e raios lenhosos e absorvem seletivamente a luz de diversas fontes luminosas (JANIN, 1988). As características anatômicas, tais como camadas de crescimento, vasos, raios e tipos de parênquima axial também podem influenciar a cor da madeira (MADY, 2000).

Além disso, os métodos silviculturais também alteram a cor da madeira já que estes reduzem ou aceleram o crescimento da árvore dentro de um povoamento e influenciam, sobretudo, no desenvolvimento do alburno e no crescimento em diâmetro (OLIVEIRA, 2012).

A cor da madeira é sensível à alguns fatores externos, podendo assim sofrer alteração quando exposta à umidade (neve, orvalho e chuva), temperatura, ou, ainda, por reações fotoquímicas dos constituintes químicos presentes na sua estrutura (CAMARGO & GONÇALVEZ, 2001; HUANG et al., 2012).

Muitas pesquisas têm sido realizadas com a finalidade de quantificar a cor da madeira de forma mais fácil e mais precisa. Lopes (2012) explica que existem dois métodos para análise de cor: métodos comparativos (ex.: *Munsell Soil Color Chart*) e os métodos quantitativos, os quais possibilitam a medição precisa da cor através de equipamentos específicos (colorímetros e espectrofotômetros).

O Sistema Munsell de notação das cores baseia-se em três coordenadas ou atributos: matiz (*hue*), luminosidade (*value*) e saturação (*chroma*), cuja disposição espacial pode ser entendida pelo sólido de cores Munsell, uma esfera, representado pela Figura 1. À cada atributo ou coordenada é atribuído uma escala numérica com passos uniformemente separados em termos visuais, o que propicia uma relação lógica entre todas as cores. Isso leva à capacidade do Sistema Munsell de especificar e comunicar as cores de maneira precisa (BEZERRA & NAPPI, 2012).

Os colorímetros são equipados com uma série de filtros (azul, amarelo, verde, vermelho) e de fotodetectores, que tratam de reconstituir a resposta de um observador à uma cor. Os espectrofotômetros medem a reflectância de uma amostra e de um branco padrão nos mesmos comprimentos de onda, o que leva à porcentagem de luz refletida pelo objeto em função desse padrão (BEZERRA & NUPPI, 2012; MICHOT, 1994).

O uso da colorimetria quantitativa determina de maneira exata a cor da madeira e leva em consideração seu aspecto superficial (desenho, textura, grã), representando assim uma das melhores metodologias para o estudo e a determinação da qualidade da madeira sob o ponto de vista colorimétrico (CAMARGOS & GONZALEZ, 2001).

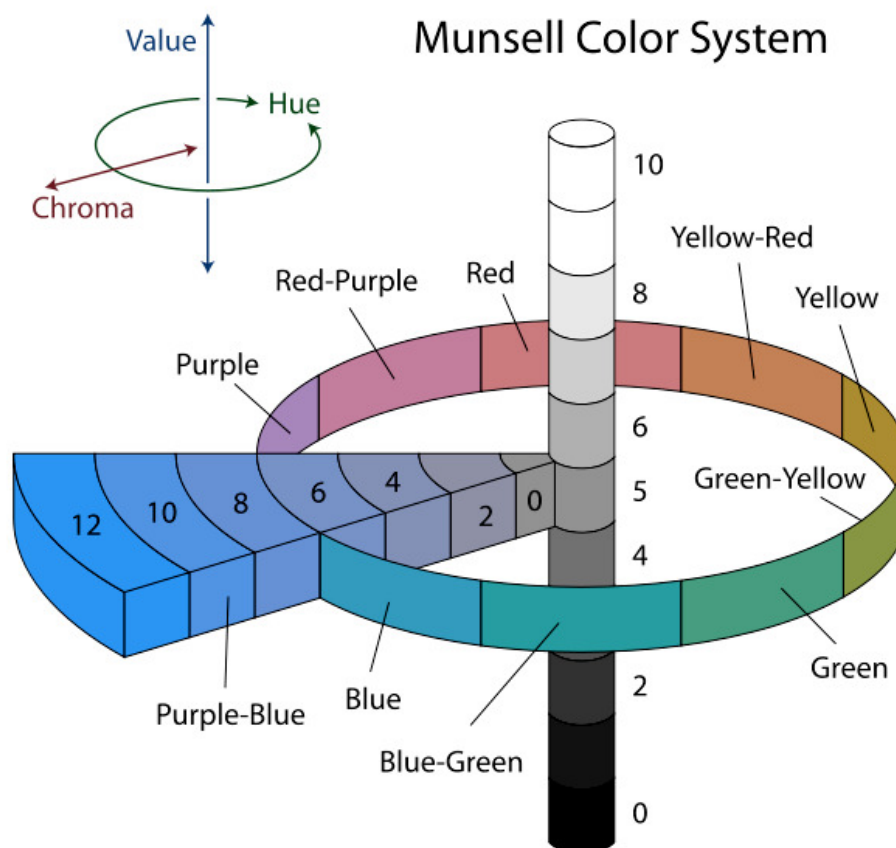


Figura 1. Coordenadas do Sistema Munsell (BEZERRA & NAPPI, 2012 adaptado de FARKAS, 2008).

No método quantitativo, há diferentes espaços de cor ($L^*a^*b^*$, $L^*C^*h^*$, Hunter, $L^*u^*v^*$) sendo que um dos mais utilizados é o CIE $L^*a^*b^*$, um espaço uniforme de cor definido pela norma CIE - *Comissão Internationale de L'Eclairage* ou Comissão Internacional de Iluminantes (1976) (KONICA MINOLTA, 1998). Este método é baseado nos três elementos já citados anteriormente: luminosidade ou claridade, tonalidade ou matiz e saturação ou cromaticidade (Figura 2) (AUTRAN & GONÇALEZ, 2006).

A luminosidade é responsável pela classificação das cores em claras e escuras (Figura 2) (KONICA MINOLTA, 1998). Quanto menor a luminosidade, mais acinzentada é a cor, pois ela corresponde ao intervalo entre zero (preto) e 100 (branco) (LOPES, 2012).

A tonalidade corresponde ao comprimento de onda da cor dominante, isto é, da cor observada: as diferentes sensações que a cor produz no olho humano dependem de seu comprimento que, por sua vez, é determinado pela energia vibratória do elemento radiante. Ela é expressa pelas cores primárias: vermelho, verde, amarelo e azul e é representada por duas retas perpendiculares entre si que se cruzam no eixo de um círculo (AUTRAN & GONÇALEZ, 2006). Na Figura 2 a tonalidade é representada pela roda de cores.

A saturação diz respeito à pureza, isto é, a quanto a cor é diluída pela luz branca. A pureza de uma luz colorida é a proporção entre a luz pura da cor dominante e a luz branca necessária para produzir a sensação. Por exemplo, é por meio da saturação que o rosa é diferenciado do vermelho (AUTRAN & GONÇALEZ, 2006) (Figura 2).

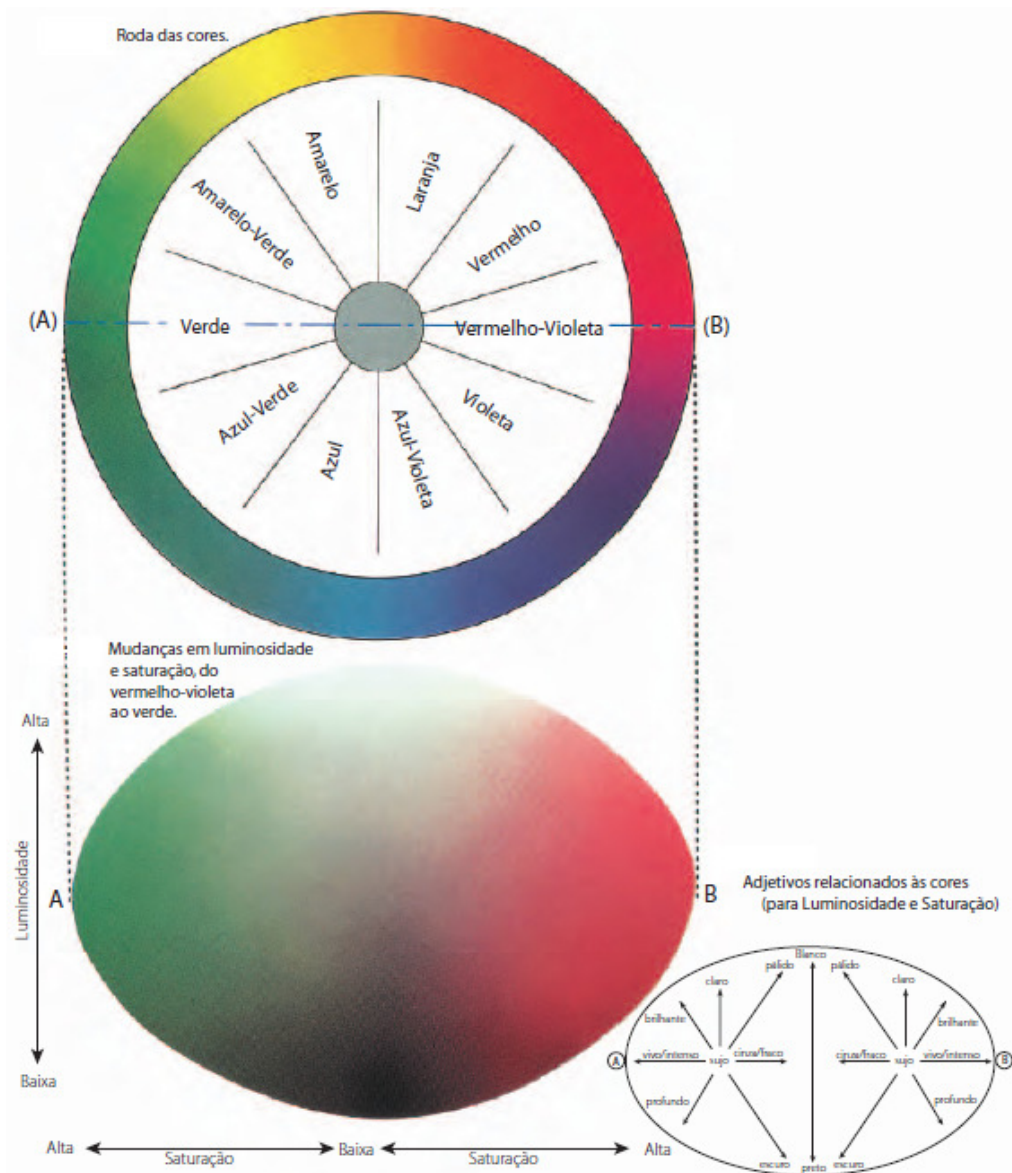


Figura 2. Classificação das cores em termos de tonalidade (cor), luminosidade (clara/escura) e saturação (pureza) (KONICA MINOLTA, 1998).

2.2 Fotodegradação da madeira

Os principais fatores que contribuem para a degradação natural da madeira são: umidade do ambiente, luz, forças mecânicas, calor e oxigênio, os quais podem atuar isoladamente ou de forma combinada. De todos os fatores ambientais, a radiação ultravioleta (UV) é a que mais contribui para a fotodegradação da madeira embora represente apenas 5% da luz solar (KAMDEM & GRELIER, 2002).

A fotodegradação da madeira é normalmente relacionada à intensidade da luz, seus comprimentos de onda e tempo de radiação (KATAOKA et al., 2007; MITSUI et al., 2004). A madeira contém vários grupos cromóforos funcionais (presentes nos extrativos) e um esqueleto aromático (lignina), que a torna um bom absorvedor de luz (LESAR et al., 2011). Uma peça de madeira quando exposta à luz, absorve intensamente a radiação solar e sofre degradação fotoquímica devido à ação dos raios UV, que comprometem o seu aspecto geral (GOUVEIA, 2008). O espectro UV absorvido pela madeira irradia e dá início à reações

fotoquímicas no polímero matriz provocando descolorização e fotodegradação (DEKA et al., 2008; VLAD-CRISTEA et al., 2012).

A descoloração da madeira é considerada um fenômeno superficial devido ao fato da luz UV e visível não poderem penetrar profundamente na madeira (OLTEAN et al., 2008). A luz visível também provoca modificações na superfície da madeira, entretanto segundo alguns autores, o seu comprimento de onda não inicia a degradação mas aumenta as reações fotoquímicas já iniciadas (GEORGE et al., 2005; SAHA et al., 2011). A radiação visível e UV que alcança a área da superfície da terra estão limitadas ao comprimento de onda de 295-800 nm, sendo a radiação UV situada entre 295 e 400 nm e a luz visível entre 400 e 800 nm. Para que uma reação fotoquímica ocorra é necessário que haja uma energia suficiente para romper as ligações químicas (ROWELL, 2005).

O desgaste das superfícies de madeira é um processo lento podendo levar mais de 100 anos para que ocorra uma perda de 5-6 mm da superfície, entretanto, essa degradação pode ocasionar muitos problemas quando a madeira é utilizada exteriormente (ROWELL, 2005). A degradação fotoquímica da madeira se manifesta primeiramente pela mudança da sua cor inicial, seguida pelo brilho, rugosidade e afrouxamento das fibras ocasionando rachaduras no material. A chuva lava e degradada às superfícies dos materiais lenhosos, provocando mudanças nas dimensões da madeira, e acelerando a erosão superficial. Acredita-se que esta deterioração da superfície é causada por modificações estruturais na celulose, nas hemiceluloses e na lignina. Em casos mais severos, o desenvolvimento de rachaduras na madeira exposta às intempéries facilita sua colonização por insetos, bactérias e fungos (HON & CHANG, 1984; KAMDEM & GRELIER, 2002; KUO & HU, 1991; ROSU et al., 2010).

As madeiras expostas às intempéries podem tornar-se esbranquiçadas ou acinzentadas, e em outros casos ficam com uma cor amarelada, vermelho-laranja ou marrom, dependendo da influência de suas composições extrativas (KAMDEM & GRELIER, 2002). A Figura 3 mostra um exemplo de modificação para a cor da madeira de *Betula papyrifera* (folhosa) em diferentes tempos de exposição aos raios UV.

A cor da madeira quando exposta aos raios UV torna-se instável. Dirckx et al. (1992), estudando a instabilidade da cor da madeira de *Abies grandis* exposta a radiação UV, observaram que o coeficiente de variação total da cor (ΔE^*) apresentou um aumento importante devido, principalmente, à variação de luminosidade (ΔL^*).

A mudança da cor da madeira é o indicador mais sensível para a degradação causada pela luz solar. Estudos sobre o monitoramento da cor aplicado à madeira só foram realizados a partir dos últimos 20 anos. Para este efeito, o sistema de coordenada de cor CIE $L^*a^*b^*$ tem sido utilizado na maioria dos casos (PANDEY, 2005; PASTORE et al., 2004; TOLVAJ & FAIX, 1995; TOLVAJ & VARGA, 2012).

Segundo Rowell (2005), o processo de fotodegradação afeta a durabilidade do acabamento superficial da madeira tal como a aplicação de tintas. A superfície da madeira quando degradada, não proporciona uma boa adesão com a tinta e com o passar dos anos, a tinta mostra sinais de rachaduras e descamação.

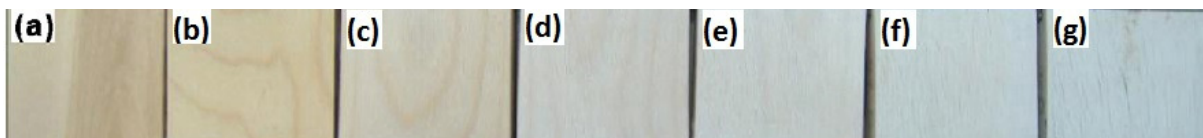


Figura 3. Alteração da cor da madeira de *Betula papyrifera* após diferentes tempos de exposição aos raios ultravioletas (UV). (a) Cor original antes da exposição aos raios UV. (b) 72 horas de exposição. (c) 162 horas de exposição. (d) 336 horas de exposição. (e) 672 horas de exposição. (f) 1008 horas de exposição. (g) 1512 horas de exposição (HUANG et al., 2013).

Segundo Mitsui (2004), as alterações ocorridas na madeira com a exposição aos raios UV são atribuídas principalmente à decomposição da lignina. A lignina é o mais sensível dos componentes químicos da madeira e também o mais influenciável, pois ela é responsável por 80-95% do coeficiente de absorção de luz pela madeira, enquanto que os carboidratos situam-se na faixa de 5 à 20% e os extrativos não ultrapassam 2%. O oxigênio e a umidade são dois elementos que contribuem para o aceleração da degradação da lignina (WEICHELDT et al., 2010). A absorção de luz pela lignina leva à formação de radicais livres (provavelmente radicais fenoxílicos) de longa vida útil que reagem com o oxigênio para produzir carbonila e grupos cromóforos carboxílicos os quais por sua vez são responsáveis pela mudança de cor da madeira. Evans et al. (1996) estudando a efeito da degradação em relação aos componentes da madeira de *Pinus radiata* exposta ao envelhecimento natural, observaram uma redução no teor de lignina conforme maior exposição às intempéries e a despolimerização da celulose após quatro dias de exposição. Leary (1968) acrescenta que há uma diminuição nas metoxilas e no teor de lignina, e um aumento de carboxilos da madeira.

A absorção de luz pela lignina leva à formação de radicais livres (provavelmente radicais fenoxílicos) de longa vida útil que reagem com o oxigênio para produzir carbonila e grupos cromóforos carboxílicos os quais por sua vez são responsáveis pela mudança de cor da madeira (AYADI et al., 2003; EVANS et al., 2002; PETRIC et al., 2004).

Independentemente da espécie, toda madeira sofre alteração de cor com a irradiação de luz, no entanto, a taxa de variação é diferente para cada espécie. As madeiras escuras tendem à descoloração enquanto que as claras tendem ao amarelo ou marrom (FEIST, 1983). Devido aos maiores teores de lignina nas coníferas quando comparadas às folhosas, a alteração da cor nas madeiras de folhosas é mais lenta (LEPAGE, 1986 apud CALONEGO, 2009). Por esta razão, o processo de envelhecimento varia de uma espécie à outra.

A degradação resulta em mudanças na estrutura anatômica da madeira. Kuo & Hu (1991) observaram degradações superficiais nas pontuações das células da parede radial, além da separação das paredes celulares devido à degradação da lamela média. Chang et al. (1982) completam que há uma degradação total nas bordas das pontuações superficiais e adelgaçamento da parede celular. Os lenhos inicial e tardio apresentam degradações diferentes já que a taxa de erosão do lenho inicial é mais rápida do que a do lenho tardio durante a fase inicial da fotodegradação (SCHNABEL et al., 2009). A Figura 4 apresenta a degradação anatômica da parede celular da madeira de *Betula papyrifera* antes e após o envelhecimento artificial com 1512 horas de exposição aos raios UV.

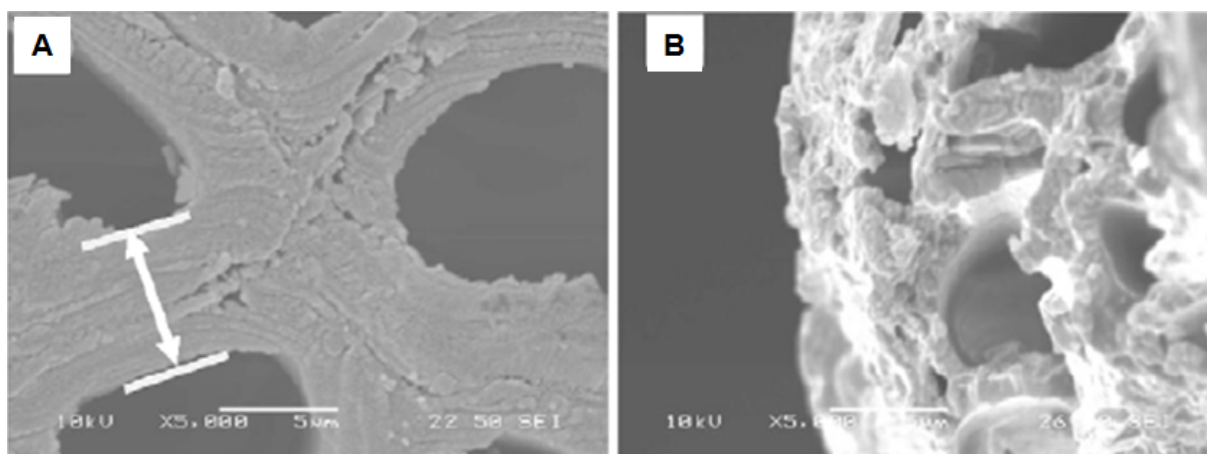


Figura 4. Imagem do corte transversal da madeira de *Betula papyrifera* antes e após o envelhecimento artificial com 1512 horas de exposição aos raios ultravioletas. (A) Antes do envelhecimento. (B) Após o envelhecimento (HUANG et al., 2013).

A secagem é um processo que contribui para a descoloração da madeira, pois altera o teor de umidade das amostras. A secagem a vácuo é o método menos degradante devido à ausência de oxigênio. Hiltunen et al. (2008) observaram um escurecimento e um aumento do vermelho e do amarelo em amostras de madeira de *Betula pubescens* após a secagem à vácuo.

Existem vários métodos que são eficazes na proteção e estabilização da cor da madeira tais como aplicação de acabamentos, tintas e revestimentos. A proteção também pode ser feita através de processos químicos como, por exemplo, a acetilação.

As tintas e revestimentos são elementos protetores que possuem em suas formulações agentes estabilizadores de luz, capazes de absorver a radiação UV (GEORGE et al., 2005). Segundo Humar et al. (2003; 2004), os sais inorgânicos solúveis em água, de cromo, cobre e ferro protegem a superfície da madeira da fotodegradação até certo ponto, porém a toxicidade de uma solução de sais de cromo limita sua aplicação. Outros tratamentos também têm sido estudados recentemente visando estabilizar a cor da madeira exposta à radiação UV, entre eles, estão a modificação térmica e os tratamentos com nanopartículas, os quais têm se mostrado eficientes (AYADI et al., 2003; BLANCHARD & BLANCHET, 2011; DEKA et al., 2008).

2.3 Modificação da madeira

O termo "modificação da madeira" refere-se à aplicação de processos que alteram as propriedades do material de tal modo que durante o tempo de vida de um produto, não haja perda do seu desempenho melhorado. A maioria das modificações são feitas através de alterações na composição química da madeira (HILL, 2006).

Existem diferentes tipos de modificação da madeira, ela pode ser natural, como por exemplo, a mudança de cor de uma peça de madeira ao ser exposta a radiação ao ar livre; ou de modo artificial, como tratamentos térmicos, tratamentos com nanopartículas, entre outros.

Segundo Hill (2006), há divisões por categorias segundo o modo de modificação da madeira, sendo elas: (a) modificação química - feita através de reações químicas entre o reagente e polímeros hidroxílicos na parede celular; (b) modificação térmica - utilização de calor promovendo mudanças químicas; (c) modificação da superfície - mudanças na superfície da madeira que podem envolver modificação química ou modificação biológica usando enzimas ou processos físicos; e (d) modificação por impregnação, impregnação da parede celular com produtos químicos.

A seguir, serão apresentados dois modos artificiais de modificação da madeira, sendo eles: a modificação térmica e a modificação por impregnação utilizando nanopartículas.

2.3.1 Modificação térmica

O tratamento térmico melhora as propriedades físicas da madeira, sendo que as principais vantagens da madeira tratada são a menor higroscopicidade, menor teor de umidade de equilíbrio, maior estabilidade dimensional, maior durabilidade natural e alteração da cor original (ESTEVES et al., 2007; MILITZ, 2002). A principal desvantagem da madeira modificada termicamente está associada à redução de suas propriedades mecânicas (GARCIA et al., 2012).

As mudanças apresentadas após a exposição a altas temperaturas são ocasionadas pelas modificações químicas nos componentes da madeira, porém as características do material tais como porcentagem de lenho juvenil, porcentagem de alburno/cerne, lenho de reação, proporção de lenho tardio/inicial, influenciam no desempenho do tratamento térmico (HILLIS, 1984). Quanto maior for a temperatura e a duração do tratamento, mais significativas são as alterações (METSÄ-KORTELAINEN et al., 2006). Segundo Brito et al.

(2008), há diferentes reações de acordo com a temperatura, destacando-se cinco fenômenos principais: (1) temperaturas inferiores à 100°C: há retirada de água livre e da água ligada a madeira; (2) temperaturas entre 100 e 150°C: ocorrem transformações nos constituintes da madeira (principalmente aqueles que contêm grupos OH disponíveis) causando uma degradação irreversível; (3) temperaturas entre 250 e 230°C: normalmente ocorre a degradação total das hemiceluloses; (4) temperaturas entre 330 e 370°C: ocorre a degradação da celulose; e (5) temperaturas superiores à 350°C: há a produção de carvão e a degradação severa da lignina.

As propriedades físicas da madeira são modificadas com o tratamento térmico. Bekhta & Niemz (2003) estudaram a estabilidade dimensional da madeira de *Picea abies* tratada a altas temperaturas e observaram uma redução no inchamento em relação a madeira não tratada. Cao et al. (2012) trataram a madeira de *Cunninghamia lanceolata* entre 170 e 230°C sob diferentes tempos e obtiveram uma melhoria na estabilidade dimensional da madeira, sendo que a temperatura foi o fator que desempenhou o papel mais importante na estabilidade dimensional. Em geral, há uma melhoria de 50 a 90% na estabilidade dimensional da madeira modificada termicamente (CALONEGO et al., 2012). De acordo com Viitaniemi (1997), os efeitos de tratamento térmico da madeira, a temperaturas entre 185 e 250°C são uma redução de 43 a 60% no teor de umidade em equilíbrio e de 30 a 80% no inchamento e contração. Calonego et al. (2012) trataram a madeira de *Eucalyptus grandis* a temperaturas de 160, 180, 200 e 220°C durante 2,5 horas e também obtiveram uma redução significativa no teor de umidade de equilíbrio em relação a madeira não tratada.

Muitos estudos têm mostrado que o tratamento térmico também confere uma melhoria na durabilidade natural da madeira (CANDELIER et al., 2013; CHAOUCH et al., 2010; KAMDEM et al., 2002; METSA- KORTELAJINEN, 2011, SHI et al., 2007). Candelier et al. (2013) estudaram o efeito da modificação térmica na durabilidade natural da madeira de *Fagus sylvatica* exposta à fungos de podridão branca, e concluíram que após 16 semanas de exposição fúngica todas as amostras tratadas termicamente apresentaram maior durabilidade. Chaouch et al. (2010) estudaram a durabilidade natural ao fungo de podridão marrom das madeiras tratadas termicamente de *Fagus sylvatica*, *Populus nigra*, *Fraxinus excelsior*, *Pinus sylvestris* e *Abies pectinata* e observaram uma forte relação entre a perda de massa, a composição elementar e a durabilidade fúngica, ou seja, a perda de massa apresentou-se como um ótimo indicador para prever a resistência da madeira ao ataque de fungos. O aumento da resistência fúngica pode ser explicado pela modificação da composição e estrutura química da madeira. Weiland & Guyonnet (2003) afirmam que a durabilidade da madeira tratada termicamente ao ataque de fungos pode ser explicada por diferentes fatores: (a) o tratamento térmico produz moléculas livres que agem como fungicidas; (b) algumas moléculas resultantes da degradação térmica (ex.: furfural) podem ser reticuladas na rede de lignina, na qual o sistema enzimático dos fungos já não pode reconhecer o substrato madeira, sendo, portanto, incapaz de danificá-la; (c) o tratamento térmico elimina os pentanos (hemiceluloses), que compõem os elementos nutritivos de madeira e, portanto, inibe a colonização por fungos.

A baixa higroscopicidade e a melhoria da estabilidade dimensional das madeiras tratadas termicamente devem-se à degradação das hemiceluloses que reduz os grupos hidroxílicos livres e à cristalinidade da celulose. Ambas as modificações reduzem a acessibilidade da água à madeira (AKGUL et al., 2007; ATES et al., 2009; DING et al., 2011).

Os teores de lignina, hemicelulose e celulose são alterados na madeira modificada termicamente. O teor de lignina apresenta um aumento relativo devido à degradação das hemiceluloses, componente da parede celular mais susceptível à ação do calor. Além disso, ainda há a ruptura de algumas ligações da lignina resultando em um aumento na concentração

de grupos fenólicos, que reagem com os grupos aldeídos (monômeros de furfural e de hidroximetilfurfural) formando um complexo polimérico modificado (MITSUI et al., 2004). Bourgois et al. (1989) analisaram o teor de lignina na madeira de *Pinus* tratada a 240, 250, 260, 270 e 290°C, e observaram um aumento nos teores de lignina conforme o aumento da temperatura. O aumento do teor de lignina durante o tratamento não significa que há a síntese desse componente, mas sim a degradação de outros componentes da madeira. Brosse et al. (2010) explicam que as moléculas de lignina são afetadas por reações de despolimerização e condensação.

O tratamento térmico também ocasiona uma modificação na porção amorfa da molécula de celulose. Segundo Li et al. (2005), a celulose é menos degradada que as hemiceluloses devido ao alto grau de cristalinidade das microfibrilas e menor acessibilidade (THERMOWOOD HANDBOOK, 2003). Entretanto, Ishiguri et al. (2005) constataram que o aquecimento de toras à 75°C durante 200 horas provoca um aumento no grau de cristalinidade da celulose e um decréscimo significativo no teor das hemiceluloses. Os teores de hemiceluloses das toras controle e das tratadas termicamente foram 31,1 e 26,5% para *Cryptomeria japonica*, 29,1 e 24,6% para *Larix kaempferi*, 28 e 23,7% para *Chamaecyparis obtusa*, 31,5 e 23,9% para *Pinus densiflora*, 29,7 e 25,6% para *Picea glehnii* e 33,1 e 26,6% para *Abies sachaliensis*. A Figura 5 mostra a degradação térmica dos componentes primários da madeira.

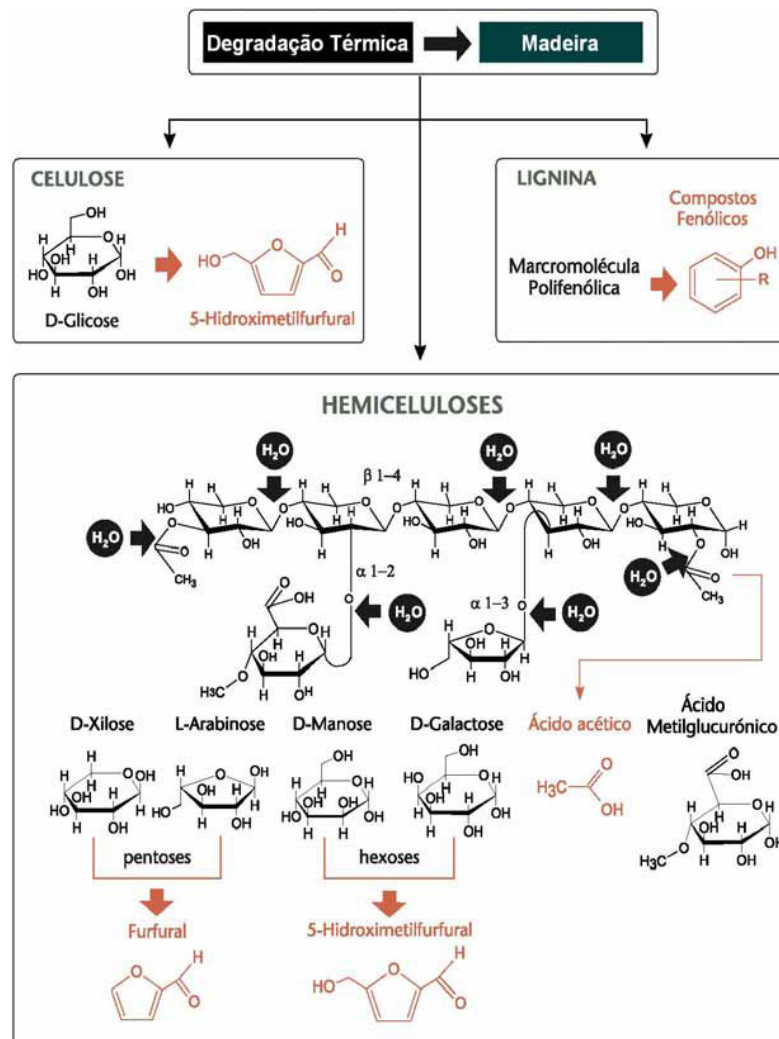


Figura 5 - Degradação térmica dos componentes primários da madeira (CALONEGO, 2009).

Durante a exposição da madeira ao calor há formação de ácidos carbônicos, principalmente ácidos acéticos e fórmicos, devido, respectivamente, à ruptura dos grupos acetilas das hemiceluloses e à degradação das hexoses. Estes mesmos ácidos catalisam as reações de desacetilação dos carboidratos, formando estruturas monoméricas e oligoméricas. Com a ruptura das unidades de pentoses e de hexoses dos açúcares monoméricos, formam-se, respectivamente, os aldeídos furfural e hidroximetilfurfural (Figura 5) (CALONEGO, 2009; MARTON et al., 2003; TJEERDSMA & MILITZ, 2005).

Ahajji et al. (2009) afirmam que as hemiceluloses começam a se degradar a partir de 180°C. A degradação das hemiceluloses durante a modificação térmica pode comprometer a qualidade de adesão da madeira em razão do aumento da acidez devido à formação de ácido acético e ácido fórmico e à migração dos extrativos durante o tratamento. Um pH ácido pode acelerar a polimerização de um adesivo ácido, tal como a uréia-formaldeído, enquanto que um pH alcalino pode retardar a sua polimerização (NUNES, 2012).

Os extrativos também possuem um papel importante na modificação térmica. Os componentes extraíveis da madeira se comportam como catalisadores, pelo menos no início do tratamento de calor. Em seguida, a temperaturas mais elevadas, eles inibem as reações de degradação térmica. O teor de extrativos também varia, sendo que alguns compostos são volatilizados, enquanto outros aparecem devido a uma degradação mais significativa da madeira (ROY et al., 1990).

As alterações nas propriedades mecânicas da madeira ocasionadas pela modificação térmica são consideradas desvantajosas já que o tratamento promove sua redução, embora exista contradições entre os autores (ARAUJO et al., 2012; DING et al., 2011). Por exemplo, Gunduz et al. (2009), estudando a dureza Janka da madeira tratada termicamente, observaram que a dureza Janka diminuiu com o aumento da temperatura e do tempo enquanto que estudos realizados pela Finnish Thermowood Association (FTA, 2003) mostram que esta propriedade aumenta em função do aumento da temperatura até 240°C. Araújo et al. (2012) estudando três métodos de tratamento térmico (prensa hidráulica, estufa à vácuo e estufa em meio de nitrogênio) realizados a 180, 200 e 220°C, observaram que a dureza janka apresentou valores inferiores ao observado na testemunha e que o tratamento realizado em estufa apresentou uma tendência ao aumento da dureza com o aumento da temperatura. Segundo esses autores, os valores de dureza dependem de diversos fatores, tais como a espécie a ser tratada, a quantidade dos principais constituintes da madeira, a taxa de aquecimento, o tempo de exposição da madeira ao tratamento, levando a combinação de todos esses fatores a um novo produto.

Ateus et al. (2009) estudando as propriedades mecânicas da madeira de *Pinus bruttia*, concluíram que a compressão paralela às fibras, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade diminuem com o tratamento. Cardemartori et al. (2012) tratando a madeira de *Eucalyptus grandis* a 180, 200, 220 e 240°C durante 4 e 8 horas, observaram que o módulo de ruptura e o módulo de elasticidade foram inversamente proporcional a temperatura do processo. Viitaniemi (1997) afirma que temperaturas entre 185 e 250°C confere uma redução de 5 a 25% na resistência à flexão.

Vários estudos também têm mostrado que a modificação térmica causa um escurecimento na madeira, o qual se acentua com o aumento da temperatura e tempo de tratamento (POUBEL, 2011). A aplicação de tratamentos térmicos à madeira resulta na diminuição da luminosidade (L^*), a qual se acentua com o aumento da temperatura. Esta alteração está ligada à degradação de alguns componentes químicos da madeira. Estudos realizados por Mitsui et al. (2004) mostraram que com a aplicação do tratamento térmico ocorre uma redução no teor de hemiceluloses principalmente pentoses. A Figura 6 mostra a alteração da cor da madeira *Pinus brutia* tratada sob diferentes condições de temperatura e tempo.



Figura 6 - Alteração da cor da madeira de *Pinus brutia* sob diferentes condições de temperatura (130, 180 e 230oC) e tempo (2 e 8 horas) (ATES et al., 2009).

Gouveia (2008) avaliou a influência do tratamento térmico na modificação da cor da madeira de três espécies amazônicas: *Simarouba amara* (marupá), *Sextonia rubra* (louro-vermelho) e *Cariniana micrantha* (jequitibá), as quais foram submetidas à quatro tratamentos: (i) 150°C durante 1 hora; (ii) 150°C durante 2 horas; (iii) 200°C durante 1 hora; e (iv) 200°C durante 2 horas. As variáveis L* (luminosidade), a* e b* (coordenadas cromáticas de cor) foram determinadas. Os valores de L* diminuíram conforme o aumento da temperatura e do tempo de exposição, indicando que as amostras submetidas ao tratamento foram escurecidas em relação às amostras não tratadas. Luostarinen (2006) também observou uma modificação na cor original da madeira de *Betula pendula*, onde o grau de escurecimento da madeira estava relacionado ao aumento da temperatura.

A alteração na cor original da madeira pode também agregar maior valor à espécies que apresentam cor pálida e baixo valor comercial. Poubel (2011) tratou a madeira de *Pinus* sp. à 200 e 220°C durante 2 horas e observou um escurecimento mais acentuado com o aumento da temperatura. Além disso, o autor observou uma correlação positiva significativa entre a luminosidade (L*) e os teores de holocelulose (hemicelulose + α -celulose) das madeiras tratadas, isto é, as madeiras mais escuras (menor L*), tratadas à temperaturas mais elevadas (200°C por 2 horas) apresentam menores teores de holoceluloses, indicando que ocorreu uma maior degradação nos componentes químicos da madeira com o aumento da temperatura.

O tratamento térmico causa uma modificação química na madeira e dependendo da espécie e das condições de temperatura, pode proporcionar uma maior ou menor estabilidade à cor da madeira quando exposta à radiação UV, daí a importância em estudar e conhecer os fenômenos envolvidos no processo de envelhecimento da madeira tratada. Mitsui et al. (2006) estudaram a madeira de *Picea sitchensis* e observaram um aumento na estabilidade da cor das madeiras tratadas termicamente, sendo portanto o tratamento térmico um método interessante para proteger as superfícies da madeira contra a fotodegradação pela ação da radiação UV.

A madeira tratada pode ser usada para revestimentos, confecção de paredes à prova de som, assoalhos, terraços, decks, móveis para jardim, batentes de porta e janela, parques infantis, móveis externos e internos, portões, cercas, instrumentos musicais, dentre outros (ARAÚJO et al., 2012).

2.3.2 Modificação por impregnação utilizando nanopartículas

A madeira possui peculiaridades que são indesejáveis quando utilizada em condições específicas tais como instabilidade dimensional e descoloração na presença de raios UV. Com o avanço de pesquisas na área de nanotecnologia, alguns estudos têm sido realizados visando melhorar alguns atributos da madeira tais como dureza, resistência à abrasão, módulo à flexão e instabilidade dimensional entre outras propriedades físicas e mecânicas (CAI, 2007; DHOKE et al., 2009).

O tratamento da madeira com nanopartículas (partículas inferiores à 100 nm) permite criar uma película protetora na superfície, tornando-a mais durável e resistente à penetração de raios UV e de umidade e ao aparecimento de mofo e manchas (CAI, 2007; LOWRY et al., 2008; VLAD-CRISTEA et al., 2012). A transparência da película é possível devido ao tamanho da partícula ser consideravelmente menor do que os comprimentos de onda da luz visível (400-800 nm) (LOWRY et al., 2008).

As partículas em escalas nanométricas são vantajosas já que possuem maior área de superfície, quando dispersos uniformemente em uma camada, pois em alta concentração elas estão sujeitas a forças de Van der Waals (CLAUSEN et al., 2010).

As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO), dióxido de silício (SiO₂), dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de cobre (CuO) são conhecidas pela sua capacidade em absorver radiação UV (LOWRY et al., 2008; VLAD-CRISTEA et al., 2012). As nanopartículas de ZnO podem ser preparadas na forma de pó ou em dispersão em um líquido orgânico (KOLEKTOR NANOTESLA INSTITUT, 2012).

A nanopartícula de ZnO é um composto químico de baixo dano ao meio ambiente quando comparadas às outras nanopartículas, sendo encontrado naturalmente no mineral chamado zincita, insolúvel em água e solúvel em ácidos e bases, apresenta sensibilidade à luz e alta estabilidade química. É um material cerâmico versátil, podendo ser utilizado em diversas aplicações tecnológicas tais como catalisadores, aditivos em óleos lubrificantes, varistores, materiais luminescentes, sensores de gás, pigmentos, protetores solares e materiais farmacêuticos. É largamente estudado devido à suas propriedades fotocatalíticas, elétricas, eletrônicas, ópticas, dermatológicas e antibacterianas (COSTA et al., 2007; ÇAKIR et al., 2012; SHUPE et al., 2012). Além de oferecer proteção contra a fotodegradação à longo prazo, as partículas de nano-zinco protegem contra a degradação biológica, principalmente se a nanopartícula for resistente à lixiviação. Clausen et al. (2010) trataram a madeira de *Pinus* sp com ZnO e ZnSO₄ em diferentes concentrações e analisaram a lixiviação química dos dois tipos de nano-Zn. Esses autores observaram que as nanopartículas de ZnSO₄ foram facilmente lixiviadas, diferente das concentrações de nano-ZnO. Já Clausen et al. (2011) trataram a madeira com dois tipos de nano-Zn (ZnO e ZnSO₄) apresentando tamanhos e concentrações diferentes e estudaram a mortalidade do cupim subterrâneo *Reticulitermes flavipes*. Esses autores concluíram que a eficiência na mortalidade dos termitas usando nano-ZnO em dois tamanhos (30 e 70 nm) com concentrações de 1, 2,5 e 5 % variou de 95 a 99%.

A partícula de sílica em nano escala também tem sido utilizada em revestimentos para pisos devido à sua resistência ao risco (VLAD-CRISTEA et al., 2012). Segundo Ershad-Langroudi & Rahimi (2009), a nano-sílica possui grande potencial na proteção de antigos artigos, pois além de apresentarem-se estáveis, não oferecem danos ou deformações as peças.

Segundo Naum et al. (1992), a nanopartícula de TiO₂ é inerte, não-tóxica termodinamicamente, transparente, estável e menos dispendiosa do que as outras nanopartículas. A utilização de TiO₂ é de interesse para várias aplicações, por causa da sua fotoeletroquímica e das suas propriedades fotocatalíticas. Alguns produtos de auto-limpeza à base de TiO₂, tais como azulejos, vidros e plásticos, são disponíveis comercialmente, além de serem utilizados em tintas (HAMAVIRIYAPORNWATTANA et al., 2012; VERONOVSKI et al., 2013).

As nanopartículas podem ser de origem orgânica ou inorgânica. Alguns autores também utilizam a combinação de nanopartículas orgânicas e inorgânicas (MAHLTIG et al., 2005; SAHA et al., 2011). Saha et al. (2011) analisaram uma mistura de nanopartículas orgânicas e inorgânicas, e observaram uma diminuição da transmitância de raios UV devido a formação de ligações complexas entre os dois tipos de nanopartículas. Mahltig et al. (2005) estudando a associação de absorventes de UV orgânicos com nano de TiO₂ e SiO, concluíram

que apenas a mistura do absorvente orgânico com TiO₂ mostrou-se eficiente na proteção contra os raios UV.

Blanchard & Blanchet (2011) constataram a melhoria da resistência aos raios UV em amostras de madeira impregnadas com nanopartículas inorgânicas. Cai (2007) também afirma que a inclusão de nanopartículas de TiO₂ em madeiras de uso externo aumenta consideravelmente sua resistência à radiação UV.

Existem diferentes métodos de aplicação de nanopartículas, sendo estas geralmente aplicadas em solução: (1) aplicação com rolo mecânico, sendo este comum quando a solução possui média/alta viscosidade ou média/baixa viscosidade quando a madeira é muito porosa; (2) aplicação à vácuo; (3) aplicação à jato; (4) aplicação por imersão; e (5) aplicação sob pressão. Os quatro últimos métodos são vantajosos em relação ao primeiro devido à melhor capacidade de aplicação em objetos 3D de diferentes formatos. A aplicação à vácuo tem a função de remover o ar presente no interior da madeira e de remover o excedente de solução de nanopartículas dependendo do momento em que o vácuo está sendo aplicado (antes ou depois do tratamento). A aplicação de vácuo pode ser usada em grande escala industrial, porém exige grande consumo de energia em comparação a aplicação com rolo mecânico e exige grande atenção na manutenção dos equipamentos principalmente relativo a bomba de vácuo (AKHTARI et al., 2013; SASS, 2006). Akhtari et al. (2013) aplicaram três soluções contendo nano-zinco, nano-prata e nano-cobre à madeira de *Paulownia fortunei* contaminada com o fungo *Trametes versicolor* utilizando o método de pressão-célula vazia Rueping à 2,5 bar por 20 minutos, e concluíram que as soluções possuem potencial como fungicida para o fungo estudado. Os tempos dos tradicionais tratamentos com pressão variam de 15 minutos à algumas horas, sendo o mesmo aplicado aos tratamentos à vácuo; porém alguns trabalhos tem estudado a eficiência da aplicação de tempos mais curtos no processo de pressão e vácuo (CAI & BLANCHET, 2011; CAI & BLANCHET, 2010).

A solução de nanopartículas pode ser aplicada em combinação com pressão e vácuo. A aplicação sob pressão pelo método de célula cheia é um processo bastante conhecido para aplicação de preservativos. Neste método, primeiramente utiliza-se o vácuo para a retirada do ar, em seguida aplica-se pressão para auxiliar a penetração da solução, e posteriormente o vácuo é novamente aplicado para a retirada do excesso.

As nanopartículas são utilizadas em solução ou como agentes de enchimento e agentes de acoplamento adicionados aos polímeros para melhorar suas propriedades. Os mais utilizados são os enchimentos de óxido de alumínio (Al₂O₃), argila, carbonato de cálcio (CaCO₃), sílica (SiO₂) e dióxido de titânio (TiO₂) (LANDRY et al., 2008).

Algumas nanopartículas também têm a capacidade de retardar a ação do fogo. Taghiyari (2012) tratando cinco espécies de madeira (*Populus nigra*, *Fagus orientalis*, *Alnus* spp., *Platanus orientalis* e *Abies alba*) com nanopartículas de prata, observou o aumento no tempo de ignição principalmente nas espécies *Abies alba*, *Populus nigra* e *Platanus orientalis*. O autor explica que o aumento do tempo de ignição é relativo a propriedade de transferência de calor, onde o calor é transferido para uma região próxima do ponto inflamado, atrasando o acúmulo de calor da região aquecida, e por fim, aumentando o tempo de ignição. Outros autores encontraram resultados similares utilizando nanopartículas de TiO₂ (MAHR et al., 2012; MIYAFUJI & SAKA, 1997) e de Na₂O-SiO₂ (MIYAFUJI & SAKA, 2001).

A tecnologia de nanopartículas pode ser usada para a madeira sólida e para produtos reconstituídos à base de madeira. Salari et al. (2013) estudaram painéis de partículas orientadas (OSB – *Oriented StrandBoard*) produzidos a partir da madeira de *Paulownia fortunei* tratada com nano-SiO₂ e observaram que a nanopartícula promoveu a desaceleração da cura da resina uréia-formaldeído (UF). Roumeli et al. (2012) explicam que isso resulta no aumento da resistência à água do painel. Shi et al. (2007) explicam que a nano-SiO₂ melhora o

poder de adesão do adesivo UF. Lei et al. (2006) estudaram as propriedades mecânicas de painéis aglomerados tratados com nanopartículas de SiO₂, e obtiveram um aumento nos módulos de elasticidade e ruptura.

As propriedades mecânicas são melhoradas com aplicação de nanopartículas em baixas concentrações. Yuthavisuthi et al. (2012) testando nano-TiO₂ em diferentes concentrações (0,5, 1, 2, 4 e 8%) observaram que o módulo de elasticidade e a tensão máxima à flexão aumentaram para as concentrações de 0,5 e 1%, entretanto, as demais concentrações promoveram uma redução nessas propriedades. Salari et al. (2013) observaram que os painéis OSB de madeira de *Paulownia fortunei* tratada com nano-SiO₂ apresentaram um aumento nos módulos de ruptura e de elasticidade em baixas concentrações e uma redução dessas propriedades em altas concentrações.

Alguns estudos tem comprovado a eficiência das nanopartículas na melhoria das propriedades físicas da madeira. Taghiyari et al. (2013) estudando a influência da nano-prata na absorção de água e no inchamento de painéis aglomerados de *Poplar spp* após 2 e 24 horas, observaram que as amostras tratadas apresentaram uma redução na absorção de água após 2 e 24 horas, entretanto para o inchamento ocorreu uma redução significativa somente após 2 horas. Thaistaru et al. (2010) observaram uma redução na absorção de água da madeira de *Populus tremula* tratada com nano-ZnO em três concentrações diferentes (1, 2,5 e 5% em solução com polímero base de Paraloid) em relação a amostra não tratada, entretanto o menor valor foi atribuído a solução de 1% de nano-ZnO. Já Clausen et al. (2010) observaram resultados distintos em relação à absorção de água da madeira de *Pinus* tratada com ZnO nas concentrações de 1, 2,5 e 5% em solução aquosa. Esses autores observaram uma diminuição na absorção de água com o aumento da concentração de ZnO na solução. Thaistaru et al. (2010) explicam que o efeito de nano-ZnO na absorção de água do material tratado depende de como o nano-ZnO é utilizado, por exemplo, se as nanopartículas estão dispersas em água ou em polímeros.

CAPÍTULO I

PROPRIEDADES FÍSICAS E COLORIMETRIA DA MADEIRA DE *Pinus* sp MODIFICADA TERMICAMENTE

RESUMO

O objetivo deste capítulo foi avaliar o efeito da modificação térmica nas propriedades físicas e na alteração de cor da madeira de *Pinus* sp. Amostras de 20 x 75 x 150 mm foram tratadas à 180, 200 e 220°C durante 2 horas em um forno mufla Elektro Therm. As propriedades físicas determinadas foram: densidade aparente, teor de umidade de equilíbrio e suas variações após os tratamentos térmicos assim como perda de massa após os tratamentos. As análises colorimétricas foram realizadas no espaço CIE L*a*b com o auxílio do espectrofotômetro portátil CM 2600d da Konica Minolta. A modificação térmica não afetou a densidade da madeira, entretanto, os tratamentos reduziram significativamente o teor de umidade de equilíbrio. Os tratamentos causaram perda de massa, cujos valores médios foram de 6,2, 8,6 e 12,8% para as temperaturas de 180, 200 e 220°C, respectivamente. A modificação térmica causou um escurecimento gradual na madeira com o aumento da temperatura, podendo assim agregar maior valor a madeira de *Pinus* sp através da criação de novos padrões de cor.

Palavras-chave: cor da madeira, madeira tratada, sistema CIE L*a*b*.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the effect of the thermal modification on physical properties and color change of the *Pinus* sp wood. Samples of 20 x 75 x 150 mm were heat-treated at 180, 200 and 220°C for two hours in a laboratorial electric muffle from Elektro Therm. The physical properties determined were: density, equilibrium moisture content and their variations after heat treatments and mass loss following treatments. Colour measurements were taken on the CIE L*a*b* space by using the CM 2600d portable spectrophotometer from Konica Minolta. The thermal modification did not affect the wood density, however, heat treatments reduced significantly the equilibrium moisture content. Heat treatments caused mass loss, with average values of 6.2, 8.6 and 12.8% at temperatures of 180, 200 e 220°C, respectively. Thermal modification caused a gradual darkening on the wood with the increase of the temperature, this could provide greater value to *Pinus* sp wood by the creation of new color patterns.

Keywords: wood color, treated wood, CIE L*a*b* system.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de *Pinus* spp na indústria madeireira tem sido crescente nos últimos anos. As estimativas indicam que do volume de madeira serrada produzida no país, aproximadamente 18 milhões de m³, mais de 35% é composto pela madeira de *Pinus* (BALLARIN & PALMA, 2003). Todavia a sua baixa durabilidade, baixa estabilidade dimensional e cor pálida, além de serem facilmente atacadas por fungos manchadores podem limitar o seu uso.

A modificação térmica é um tratamento em que o calor é aplicado à madeira visando alterar sua composição física e química, a qual, por sua vez, melhora algumas propriedades indesejáveis da madeira, principalmente a baixa durabilidade natural e instabilidade dimensional (GUNDUZ et al., 2010).

No Brasil, a modificação térmica é pouco pesquisada, apesar de seus benefícios serem comprovados em espécies de madeira da Europa, onde esse tipo de tratamento tem sido largamente abordado, como na França, Alemanha, Finlândia e nos Países Baixos, onde são conhecidos como Retification[®] e Bois Perdure[®], Oil Heat Treatment (OHT), ThermoWood[®] e Plato[®] Wood, respectivamente. Nestes tipos de tratamentos, as principais diferenças estão relacionadas às etapas do processo, à utilização de oxigênio ou nitrogênio, à presença ou ausência de vapor, ao tipo de processo (seco ou úmido) e à utilização ou não de óleos (BORGES & QUIRINO, 2004; MILITZ, 2002; RAPP, 2001).

Segundo Pincelli et al. (2002), no Brasil, uma das primeiras pesquisas sobre modificação térmica foi realizada por Brito (1993), na qual o autor estudou a influência da temperatura na redução de massa, na densidade, na composição química e na retração volumétrica da madeira de *Eucalyptus saligna*.

Brito et al. (2006) define o tratamento térmico da madeira como um processo onde há aplicação de calor com o objetivo de gerar um produto sólido com características diferenciadas em relação à madeira não tratada. O tratamento pode ser realizado a temperaturas de 150 a 240°C e durações variando entre 15 minutos e 24 horas dependendo das condições do processo, das características da madeira (dimensões da amostra, teor de umidade, espécie – devido sua composição química e anatômica) e das características desejadas ao produto final (KAMDEM et al., 2002). O efeito da modificação térmica nas propriedades tecnológicas da madeira varia em função da temperatura final do processo, do tempo de tratamento, da velocidade de aquecimento e das características intrínsecas da madeira (ARAÚJO et al., 2012).

Apesar do crescente interesse pelo tratamento térmico da madeira nas últimas décadas, esse tratamento tem sido aplicado à madeira há séculos com a finalidade de aumentar sua durabilidade (RILLING, 2010). Os “Vikings” já faziam uso desse tipo de tratamento em madeiras para construções externas, coberturas, cercas, postes e palanques. Tratamentos térmicos à altas temperaturas melhoram a resistência à podridão e reduzem a susceptibilidade à deterioração por fungos (AKGUL et al., 2007; ANSELL, 2012). Um antigo exemplo da eficiência do tratamento na durabilidade da madeira pode ser encontrado no Museu de Nuremberg na Alemanha, onde há uma estaca de madeira tratada artesanalmente com calor e muito bem conservada de uma antiga ponte romana.

Apesar do tratamento térmico melhorar as propriedades físicas da madeira, em geral provoca também uma redução nas suas propriedades mecânicas. Segundo Araújo et al. (2012), há divergências entre autores sobre o efeito do tratamento nas características mecânicas da madeira, as quais podem ser explicadas pelas variações existentes entre as espécies de madeira estudadas e os parâmetros utilizados no processo.

Apesar da modificação térmica ser aplicada à madeira visando, principalmente, a melhoria da estabilidade dimensional e da durabilidade, alguns países da Europa e América

do Norte tem utilizado o tratamento com o intuito de alterar a cor original da madeira, ou seja, para obter um escurecimento da madeira (AKYILDIZ et al., 2009). Esse processo é denominado “tropicalização”. As madeiras de coníferas tem sido uma das mais utilizadas nesse processo, pois algumas espécies apresentam características indesejáveis tais como baixa durabilidade, baixa estabilidade dimensional e cor pálida além de serem facilmente atacadas por fungos manchadores, o que afeta suas características estéticas assim como seu valor comercial. O escurecimento de madeiras de cores claras (Ex. *Pinus* sp.) pode agregar maior valor à determinadas espécies, tornando-as mais similares, em termos de cor, às madeiras tropicais e mais competitivas no mercado.

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da modificação térmica nas propriedades físicas e na alteração da cor original da madeira de *Pinus* sp.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Neste estudo utilizou-se uma árvore de *Pinus* sp de 25 anos de idade proveniente de um plantio localizado no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Seropédica-RJ. Uma tora de 2 m de comprimento e diâmetro médio de 29 cm foi retirada e desdobrada em pranchões de 3 cm de espessura. Para o desdobro foi utilizada uma serra de fita horizontal móvel, modelo MCA 60. As amostras foram secas em estufa e posteriormente acondicionadas em câmara climática à 20°C e 65% de umidade relativa (UR) até atingir o teor de umidade de equilíbrio. Amostras isentas de defeitos com dimensões de 150 x 75 x 20 mm foram então confeccionadas para os tratamentos de modificação térmica, totalizando 36 amostras, sendo 12 amostras de cada grupo (tratadas à 180, 200 e 220°C).

2.2 Modificação térmica da madeira

Os tratamentos de modificação térmica foram realizados em uma mufla elétrica laboratorial, da marca Linn Elektro Therm com dimensões de 600 x 600 x 700 mm. Este tratamento foi efetuado em quatro etapas, considerando-se três diferentes temperaturas finais de tratamento: 180, 200 e 220°C. As quatro etapas do tratamento foram: (1) aquecimento do material até 100°C: correspondente à 120 minutos; (2) aumento da temperatura de 100°C até a temperatura final (180, 200 e 220°C): correspondente à 30 minutos; (3) tratamento na temperatura final selecionada: correspondente à 120 minutos; e (4) resfriamento do material por aproximadamente 24 horas.

Após os tratamentos, as amostras foram acondicionadas em câmara climática à 20°C e 65% UR até atingir o teor de umidade de equilíbrio.

No total foram utilizadas 36 amostras, sendo 12 repetições para cada tratamento de modificação térmica: 180, 200 e 220°C.

2.3 Determinação das propriedades físicas

As propriedades físicas da madeira avaliadas foram: densidade aparente e teor de umidade de equilíbrio antes e após os tratamentos de modificação térmica, variação da densidade (Δ densidade), variação do teor de umidade (Δ umidade) e perda de massa após os tratamentos.

A densidade aparente foi determinada de acordo com a norma ASTM D 2395 (1999). As dimensões e o peso das amostras foram determinadas após acondicionamento em câmara climática à 20°C e 65% de UR. A densidade aparente foi então calculada através da seguinte equação:

$$Densidade = M/V \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} \quad (1)$$

onde, M : massa da amostra à 12% de umidade ou no teor de umidade de equilíbrio (g) e V : volume da amostra à 12% de umidade ou no teor de umidade de equilíbrio (cm³).

O teor de umidade foi determinado pelo medidor de umidade Marrari M51.

As variações de densidade e de teor de umidade foram determinadas pela diferença entre os valores obtidos para cada variável antes e após os tratamentos de modificação térmica.

Para o cálculo da perda de massa foi utilizada a seguinte equação:

$$PM = (M_1 - M_2) / M_1 \times 100 \quad (2)$$

onde, PM : perda de massa da amostra de madeira após os tratamentos de modificação térmica (%); M_1 : massa da amostra antes do tratamento (g); e M_2 : massa da amostra após o tratamento (g).

2.4 Análises colorimétricas

As análises colorimétricas foram realizadas com o auxílio do espectrofotômetro portátil CM 2600d da Konica Minolta no espaço de cor CIE $L^*a^*b^*$, segundo a norma CIE «*Commission Internationale de L'Éclairage*» (1976) (Figura 7). O sistema CIE $L^*a^*b^*$ é caracterizado por três diferentes coordenadas (L^* , a^* e b^*) em um espaço de cor tridimensional. A eixo L^* representa a luminosidade, a qual varia de zero (preto) à 100 (branco), enquanto que a^* e b^* representam as coordenadas cromáticas, ambas variando entre -60 e +60. No diagrama de cromaticidade CIE $L^*a^*b^*$, os sinais positivos e negativos significam aumento na tonalidade vermelha ($+a^*$), aumento na tonalidade verde ($-a^*$), aumento na tonalidade amarela ($+b^*$) e aumento na tonalidade azul ($-b^*$) (Figura 7) (KONICA MINOLTA, 1998).

Utilizou-se o iluminante padrão D65, ângulo de observação de 10° e luz especular incluída. Para efetuar as medições, o aparelho foi calibrado com o padrão preto e branco, sendo que para a calibração do branco, utilizou-se a placa CM-A145.

As coordenadas L^* , a^* e b^* das amostras foram obtidas antes e após os tratamentos de modificação térmica. Para cada amostra foram realizadas três medições de cor ao longo do comprimento da amostra em pontos equidistantes, ou seja, à 25, 50 e 75% do comprimento. À partir dessas coordenadas, foram obtidas suas variações após os tratamentos (ΔL^* , Δa^* e Δb^*). A variação de cada coordenada foi determinada pela diferença entre o valor da coordenada da madeira original (não tratada) e o valor da coordenada da madeira tratada tal como realizado por outros autores (DUBEY et al., 2011; GONZÁLEZ-PENA & HALE, 2009; NUNES, 2012; OYARCE, 2006; SUNDQVIST & MORÉN, 2002).

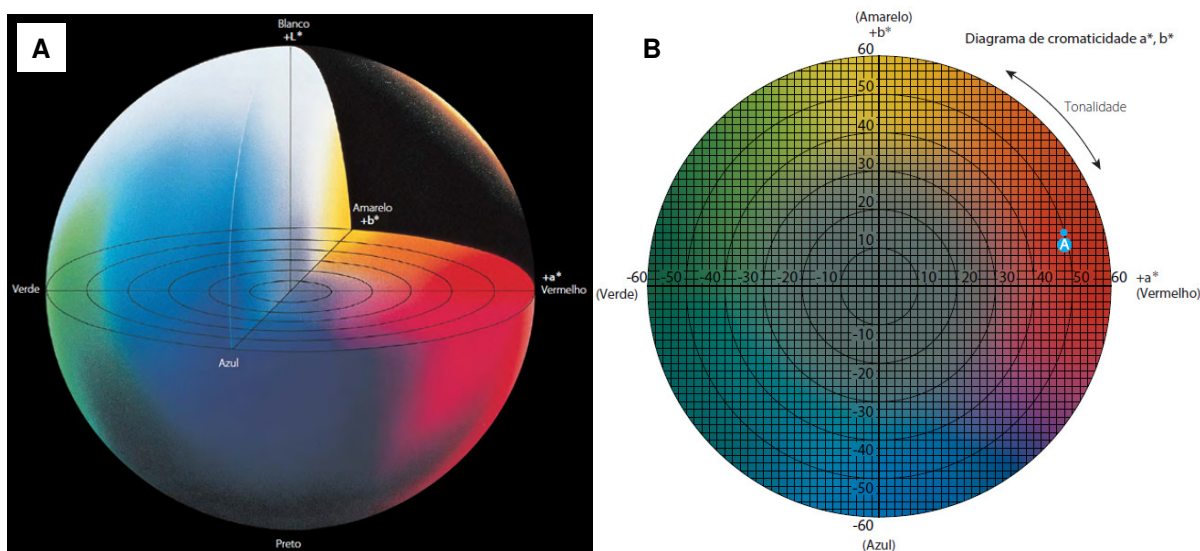


Figura 7 - (A) Espaço de cor tridimensional do sistema CIE $L^*a^*b^*$. L^* : luminosidade (eixo preto-branco). a^* e b^* : variáveis cromáticas (eixos verde-vermelho e azul-amarelo, respectivamente). (B) Diagrama de cromaticidade (KONICA MINOLTA, 1998).

A variação total da cor da madeira após os tratamentos também foi determinada pela seguinte equação:

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

onde, ΔE^*_{ab} : variação total da cor da madeira após o tratamento de modificação térmica; ΔL^* , Δa^* e Δb^* : variação das coordenadas L^* , a^* e b^* após os tratamentos, respectivamente. Esta variável foi calculada de acordo com a definição dada pela Konica Minolta (1998) segundo a norma CIE (1976).

2.5 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa STATISTICA 7.0. A normalidade dos dados foi verificada através do teste de Kolmogorov-Smirnov e a homogeneidade das variâncias através do teste de Levene à 95% de probabilidade.

Para as variáveis que apresentam distribuição normal e homogeneidade das variâncias, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) e utilizado o teste de Tukey à 95% de probabilidade para verificar as diferenças significativas entre as médias dos tratamentos.

Para as variáveis que não apresentaram normalidade dos dados e/ou homogeneidade das variâncias foram testadas transformações estatísticas. Quando as especificações da ANOVA não foram atendidas mesmo após o uso dessas transformações, optou-se por aplicar o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis.

As variáveis dependentes estudadas foram as propriedades físicas (densidade antes e após a modificação térmica, variação da densidade – Δ densidade, teor de umidade antes e após a modificação térmica, variação do teor de umidade – Δ umidade e perda de massa), as variáveis colorimétricas (luminosidade – L^* , tonalidade vermelha – a^* e tonalidade amarela – b^*) antes e após a modificação térmica, as variações colorimétricas (ΔL^* , Δa^* e Δb^*) e a variação total de cor (ΔE^*_{ab}).

Para verificar as diferenças entre as propriedades físicas antes e após a modificação térmica assim como entre as variáveis colorimétricas antes e após a modificação foi utilizado o teste t de Student (paramétrico) para as variáveis dependentes com distribuição normal ou o teste de sinais (não paramétrico) à 95% de probabilidade para as variáveis que não apresentaram distribuição normal. No teste de sinais, calcula-se a diferença para cada par de observação ($D_i = X_i - Y_i$), sendo que se $D_i > 0$ é atribuído um sinal positivo (+) ao par, se $D_i < 0$ é atribuído um sinal negativo (-) e se $D_i = 0$, o par é excluído da análise, não oferecendo nenhuma informação e reduzindo o tamanho da amostra (n). A hipótese é nula quando o número de sinais + e - são iguais. O teste de sinais não considera a distribuição das diferenças, ou seja, considera apenas o sinal da diferença ignorando a sua grandeza.

O delineamento experimental foi composto por três tratamentos de modificação térmica (180, 200 e 220°C), sendo utilizadas 12 repetições para cada tratamento resultando em 36 observações. Para as variáveis de cor, foram efetuadas três medições em cada amostra totalizando 108 observações para cada variável.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades físicas da madeira antes e após a modificação térmica

Os valores médios obtidos para as propriedades físicas da madeira de *Pinus* sp antes e após a modificação térmica são apresentados na Tabela 1. Os valores de *t* obtidos pelo teste *t* de Student para a comparação das densidades e dos teores de umidade da madeira antes e após a modificação térmica são apresentados na Tabela 2.

Todas as propriedades físicas, com exceção da variação da densidade (Δ densidade), apresentaram distribuição normal dos dados e homogeneidade das variâncias, portanto aplicou-se a ANOVA e o teste de Tukey para comparação entre as médias dos tratamentos (Tabela 1).

Para a análise dos dados de Δ densidade, utilizou-se a transformação logarítmica (\log_{10}), a qual permitiu obter a normalidade dos dados e homogeneidade das variâncias ($F = 1,31^{NS}$) (Tabela 1).

Tabela 1. Valores médios obtidos para as propriedades físicas da madeira de *Pinus* sp antes e após a modificação térmica.

Temperatura (°C)	Densidade (g.cm ⁻³)		Δ densidade (g.cm ⁻³)	Teor de umidade (%)		Δ umidade (%)	Perda de massa (%)
	Antes	Após		Antes	Após		
180	0,737 A (0,063)	0,726 Aa (0,063)	0,011 [-2,08] b	12,4 A (1,11)	8,0 Ba (0,53)	4,5 (1,23)	6,2 c (1,70)
200	0,751 A (0,039)	0,729 Aa (0,042)	0,021 [-1,79] b	10,7 A (1,98)	7,1 Ba (0,89)	3,5 (2,18)	8,6 b (1,36)
220	0,715 A (0,077)	0,663 Ab (0,079)	0,053 [-1,30] a	10,7 A (1,25)	5,6 Bb (1,08)	5,1 (1,65)	12,8 a (2,90)
Teste de Levene	1,74 ^{NS}	1,87 ^{NS}	8,58* [1,31 ^{NS}]	3,33 ^{NS}	2,41 ^{NS}	2,47 ^{NS}	2,60 ^{NS}
ANOVA-Valor F	-	4,28*	6,47**	-	15,04**	1,67 ^{NS}	30,53**

Valores entre parênteses = desvio padrão. Valores entre colchetes = transformação logarítmica (\log_{10}). Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si. Letras maiúsculas = comparação entre as médias antes e após a modificação térmica pelo teste *t* de Student (na mesma linha). Letras minúsculas = comparação entre as médias das temperaturas pelo teste de Tukey (na mesma coluna). ** Significativo à 99% de probabilidade. * Significativo à 95% de probabilidade. ^{NS} Não significativo.

Tabela 2. Valores de *t* obtidos pelo teste *t* de Student para a comparação entre as propriedades físicas (densidade e teor de umidade) da madeira de *Pinus* sp antes e após a modificação térmica.

Propriedades físicas	Temperatura (°C)		
	180	200	220
Densidade antes x densidade após	0,42 ^{NS}	1,31 ^{NS}	1,67 ^{NS}
Teor de umidade antes x umidade após	10,20**	4,60**	8,75**

** Significativo à 99% de probabilidade. ^{NS} Não significativo.

As análises estatísticas não indicaram diferenças significativas entre a densidade da madeira antes e após os tratamentos de modificação térmica (Tabela 2). Isso pode ser explicado pelo fato da madeira perder peso na mesma proporção em que seu volume é reduzido durante o tratamento.

Quando se compara as três temperaturas de tratamento, observa-se que os tratamentos a 180 e 200°C não apresentam diferenças entre si com valores de densidade de 0,726 e 0,729 g.cm⁻³, respectivamente, porém ambos diferem do tratamento à 220°C, cuja madeira apresentou uma densidade média de 0,663 g.cm⁻³. O mesmo comportamento foi observado para Δdensidade, onde as amostras tratadas a 220°C apresentou maior variação média de densidade (0,053 g.cm⁻³) que os demais tratamentos. Estes resultados são similares aqueles encontrados por Silva (2012) que tratou a madeira de *Pinus taeda* e de *Eucalyptus citriodora* à temperaturas de 160, 180, 200, 220, 240 e 260°C, e concluiu que quanto maior a temperatura, menor será a densidade aparente devido degradação dos constituintes da madeira.

Os tratamentos de modificação térmica causaram uma redução no teor de umidade de equilíbrio em todas as condições de temperatura (Tabelas 1 e 2).

Quando compara-se as três temperaturas, as amostras tratadas a 180 e 200°C não apresentaram diferenças significativas entre si para o teor de umidade, com valores de 8,0 e 7,1%, respectivamente, entretanto, as amostras tratadas a 220°C apresentou um teor de umidade de equilíbrio menor que as demais temperaturas. Estes resultados corroboram com estudos de outros autores (ANDRADE, 2011; BORGES & QUIRINO, 2004; CALONEGO et al., 2012). A redução no teor de umidade está associada às modificações químicas que ocorrem nos principais constituintes da parede celular. O tratamento térmico degrada as hemiceluloses, que são os componentes estruturais mais afetados pelo calor, resultando na redução das ligações OH e na formação de grupos acetílicos, tornando a madeira menos higroscópica, apresentando menor teor de umidade de equilíbrio e por consequência maior estabilidade dimensional. Apesar da degradação das hemiceluloses que são os polímeros mais higroscópicos da madeira, outras modificações químicas colaboram com as propriedades da madeira tratada termicamente, sendo elas a ruptura dos grupos hidroxílicos livres da região amorfa da celulose e a reticulação dos polímeros (BORREGA & KÄRENLAMPI, 2003; BROSSE et al., 2010; KOCAEFE et al., 2008).

As amostras tratadas sofreram aumento significativo da perda de massa conforme o aumento da temperatura. A perda de massa das amostras de madeira tratadas a 180, 200 e 220°C foram de 6,2, 8,6 e 12,8 %, respectivamente. Esteves et al. (2007) estudando a perda de massa madeira de *Pinus pinaster* tratadas a 190, 200 e 210°C, observaram o mesmo comportamento observado no presente trabalho. Esses autores afirmam que a perda de massa é explicada pela degradação das hemiceluloses e depende da sua composição química, variando, portanto entre as espécies. Segundo Bolloni (2009), as madeiras de coníferas são compostas aproximadamente por 42% de celulose, 27% de hemiceluloses, 28% de lignina e 5% de extrativos, porém estes valores variam entre espécies. A degradação térmica é irreversível e vem associada à degradação dos grupos hidroxílicos acessíveis, ou seja, responsáveis pela absorção de água nas paredes celulares da madeira.

Esteves & Pereira (2009) afirmam que a perda de massa pode variar com a espécie, o meio de aquecimento, a temperatura e o tempo de tratamento. Por exemplo, Esteves et al. (2008) trataram a madeira de *Pinus pinaster* com temperaturas variando entre 170 e 200°C por períodos que variaram entre 2 e 24 horas, e observaram que a perda de massa foi maior a medida que a temperatura e o tempo aumentaram.

A perda de massa está associada à diferentes fatores tais como: (1) saída de água higroscópica, retidas na parede celular pela adsorção junto às hidroxilas das cadeias dos polissacarídeos e da lignina; (2) saída de água de constituição, acompanhada por reações de degradação irreversíveis, principalmente nos grupos hidroxílicos; e (3) volatilização dos extrativos (NUNES, 2012).

3.2 Cor da madeira antes e após a modificação térmica

Os valores médios obtidos para as variáveis colorimétricas da madeira de *Pinus* sp antes e após a modificação térmica são apresentados na Tabela 3. Os valores de *t* e *Z* obtidos respectivamente pelos testes *t* de Student e de sinais para a comparação das variáveis colorimétricas da madeira antes e após a modificação térmica são apresentados na Tabela 4.

A luminosidade (L^*) da madeira de *Pinus* após a modificação térmica apresentou distribuição normal e homogeneidade das variâncias segundo os testes de Kolmogorov-Smirnov e Levene, portanto aplicou-se a ANOVA, a qual indicou diferenças significativas entre os tratamentos (Tabela 3). Neste caso, todos os tratamentos foram estatisticamente diferentes entre si segundo o teste de Tukey à 95% de probabilidade.

Os tratamentos causaram uma redução significativa na luminosidade (L^*) da madeira de *Pinus* sp (Tabelas 3 e 4). Com o aumento da temperatura de tratamento, observou-se uma redução no valor da coordenada L^* , isso significa que houve um escurecimento nas amostras tratadas (Figura 9). Resultados similares foram encontrados em outros trabalhos (AHAJJI et al., 2009; ALLEGRETTI et al., 2012; BEKHTA & NIEMZ, 2003; GOUVEIA, 2008; PRIADI & HIZIROGLU, 2013).

Os dados de a^* (tonalidade vermelha) e b^* (tonalidade amarela) não tiveram distribuição normal e não apresentaram homogeneidade das variâncias mesmo após a transformação dos dados, portanto utilizou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis (Tabela 3).

Tabela 3. Valores médios obtidos para as variáveis colorimétricas (L^* = luminosidade, a^* = tonalidade vermelha e b^* = tonalidade amarela) da madeira de *Pinus* sp antes e após a modificação térmica.

Temperatura (°C)	L^*		a^*		b^*	
	Antes	Após	Antes	Após	Antes	Após
180	73,68 A (2,46)	62,83 Ba (4,23)	8,51 B (2,19)	10,30 A [54,63] b	25,77 B (1,76)	27,33 A [86,11] a
200	72,57 A (2,79)	49,01 Bb (3,00)	8,72 B (1,56)	11,34 A [80,31] a	26,46 A (1,85)	23,38 B [58,89] b
220	73,04 A (2,99)	33,64 Bc (3,15)	9,05 A (2,45)	8,41 A [28,57] c	26,84 A (2,17)	10,78 B [18,50] c
Teste de Levene	0,90 ^{NS}	0,29 ^{NS}	0,49 ^{NS}	3,13*	0,88 ^{NS}	6,59*
ANOVA – Valor F	-	625,83**	-	-	-	-
Teste de Kruskal-Wallis – Valor H	-	-	-	49,12**	-	84,94**

Valores entre parênteses = desvio padrão. Valores entre colchetes = média dos postos feitos pelo teste de Kruskal-Wallis. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si. Letras maiúsculas = comparação entre as médias antes e após a modificação térmica pelo teste *t* de Student ou teste de sinais (na mesma linha). Letras minúsculas = comparação entre as médias das temperaturas pelo teste de Tukey (na mesma coluna). ** Significativo à 99% de probabilidade. * Significativo à 95% de probabilidade. ^{NS} Não significativo.

Tabela 4. Comparação entre as variáveis colorimétricas (L^* = luminosidade, a^* = tonalidade vermelha e b^* = tonalidade amarela) da madeira de *Pinus* sp antes e após a modificação térmica.

Coordenadas colorimétricas	Temperatura (°C)		
	180	200	220
L^* antes x L^* após ⁽¹⁾	$t = 13,32^{**}$	$t = 34,52^{**}$	$t = 54,41^{**}$
a^* antes x a^* após ⁽²⁾	$Z = 3,83^* (n = 36)$	$Z = 5,41^* (n = 35)$	$Z = 1,83^{NS} (n = 36)$
b^* antes x b^* após ⁽²⁾	$Z = 2,17^* (n = 36)$	$Z = 4,17^* (n = 36)$	$Z = 5,83^* (n = 36)$

⁽¹⁾ Teste t de Student. ⁽²⁾ Teste de sinais. n = número de pares utilizados pelo teste de sinais. ****** Significativo à 99% de probabilidade. ***** Significativo à 95% de probabilidade. **^{NS}** Não significativo.

A coordenada cromática a^* apresentou um aumento significativo após os tratamentos a 180 e 200°C, com valores médios de 10,30 e 11,34, respectivamente, enquanto que no tratamento a 220°C ($a^* = 8,41$) não houve diferenças significativas quando comparados a madeira antes do tratamento ($a^* = 9,05$) (Tabelas 3 e 4).

Comparando-se a coordenada a^* das temperaturas de tratamento, observa-se que todos os tratamentos são diferentes entre si, sendo o tratamento a 200°C com maior quantidade de vermelho, seguido do tratamento a 180°C e do tratamento a 220°C (Tabela 3).

Poubel (2011) estudando a madeira de *Pinus caribaea* em duas diferentes temperaturas (200 e 220°C) observou que a coordenada L^* apresentou uma correlação positiva significativa com o teor de holocelulose e α -celulose, o que significa que a luminosidade diminui, ou seja, a madeira escurece com a redução do teor de holocelulose, provavelmente devido à degradação das hemiceluloses que são os polímeros mais susceptíveis à degradação térmica. O mesmo autor observou que a coordenada a^* apresentou uma correlação positiva significativa com os extrativos da madeira, ou seja, a tonalidade vermelha aumentou com o teor de extrativos. Os tratamentos térmicos realizados entre 120 e 180°C causam um aumento no teor de extrativos enquanto que aqueles realizados próximos à 230°C promovem uma redução no teor de extrativos. O aumento no teor de extrativos à temperaturas mais baixas pode ser explicado pela formação de sub-produtos devido à degradação das hemiceluloses enquanto que a redução no teor de extrativo à temperaturas mais elevadas deve-se à polimerização desses sub-produtos com outros polímeros da parede celular, fixando-se na madeira, e à volatilização dos extrativos (CADEMARTORI et al., 2013; THERMOWOOD HANDBOOK, 2003).

Comparando-se os valores de b^* antes e após os tratamentos, observa-se que houve um aumento significativo apenas após o tratamento a 180°C, enquanto que nas demais temperaturas houve uma redução nos valores de b^* (Tabela 3).

Comparando-se os valores de b^* das três temperaturas de tratamento, observam-se que todas são estatisticamente diferentes entre si, conforme há o aumento da temperatura, os valores de b^* são reduzidos. Esses resultados mostram que quanto mais agressivo for o tratamento térmico menor será a tonalidade amarela na cor da madeira.

Os valores médios obtidos para as variações colorimétricas (ΔL^* , Δa^* e Δb^*) e a variação total de cor (ΔE^*_{ab}) da madeira de *Pinus* sp são apresentados na Tabela 5.

As variáveis ΔL^* , Δa^* e ΔE^*_{ab} apresentaram distribuição normal e homogeneidade das variâncias pelo teste de Levene, portanto aplicou-se a ANOVA e o teste de Tukey à 95% de probabilidade para determinar a diferença entre os tratamentos (Tabela 5).

A variável Δb^* apresentou homogeneidade das variâncias, mas não apresentou distribuição normal mesmo após a transformação dos dados, portanto aplicou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis.

Tabela 5. Valores médios obtidos para as variações colorimétricas (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) e a variação total de cor (ΔE^*_{ab}) da madeira de *Pinus* sp após a modificação térmica.

Temperatura (°C)	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*_{ab}
180	10,86 c (5,23)	-1,80 b (3,61)	-1,56 [23,71] c	11,97 c (5,65)
200	23,56 b (4,58)	-2,63 b (1,81)	3,09 [49,35] b	24,10 b (4,71)
220	39,40 a (4,56)	0,64 a (3,28)	16,07 [90,44] a	42,79 a (4,98)
Teste de Levene	0,01 ^{NS}	2,37 ^{NS}	1,90 ^{NS}	0,07 ^{NS}
ANOVA – Valor F	319,69**	11,52**	-	329,82**
Teste de Kruskal-Wallis – Valor H	-	-	83,18**	-

Valores entre parênteses = desvio padrão. Valores entre colchetes = média dos postos feitos pelo teste de Kruskal-Wallis. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si. ** Significativo à 99% de probabilidade. ^{NS} Não significativo.

A variável ΔL^* apresentou diferenças significativas entre as temperaturas, onde o tratamento mais severo a 220°C apresentou a maior variação.

Para a variável Δa^* , os tratamentos a 180 e 200°C não apresentaram diferenças significativas entre si, tendo ambos os valores negativos, o que indica um ganho de pigmento vermelho. O tratamento a 220°C além de apresentar uma diferença significativa quando comparado aos demais tratamentos, apresentou a menor variação em termos de valor absoluto, resultando em perda do pigmento vermelho.

Os valores médios da variação da coordenada b^* (Δb^*) e da variação total da cor (ΔE^*_{ab}) também apresentaram diferenças significativas entre todos os tratamentos, sendo estas variações diretamente proporcionais a temperatura de tratamento (Tabela 5 e Figura 9), ou seja, os resultados das variações mostram que há um aumento da variação da cor com o aumento da temperatura. Sundqvist (2002) tratou madeiras de *Pinus sylvestris*, *Picea abies* e *Betula pubescens* a temperaturas de 65, 80 e 95°C observou o mesmo comportamento.

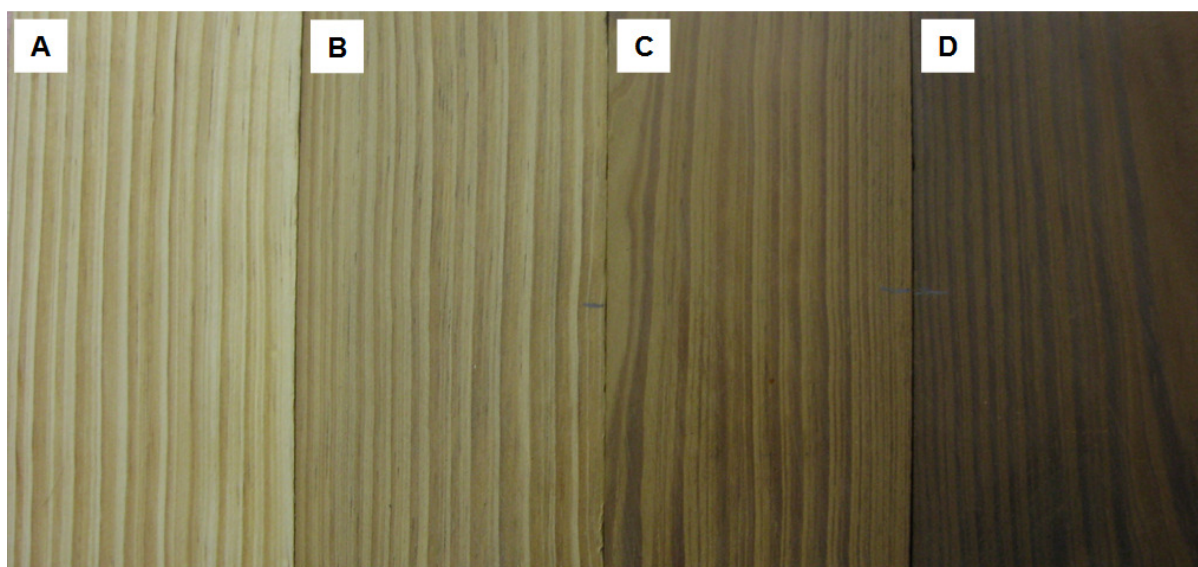


Figura 8 - Alteração da cor da madeira de *Pinus* sp após a modificação térmica. A: madeira original. B-D: madeiras tratadas à 180, 200 e 220°C, respectivamente.

Fengel & Wegener (1989) explica que a cor deriva de extrativos como a quinona e extrativos de compostos fenólicos como, por exemplo, estibenos, lignanas, taninos e flavonóides.

A alteração da cor da madeira durante o tratamento térmico é proveniente de reações hidrolíticas que levam à formação de grupos cromóforos, porém essa alteração de cor pode ser explicada pela combinação de vários fatores, como por exemplo, a volatilização e/ou migração dos extrativos e compostos nutritivos (ex.: açúcares de baixo peso molecular e aminoácidos) em direção às superfícies da madeira; no intervalo de 40 a 111°C inicia a volatilização dos extrativos tais como terpenos e ácidos orgânicos, e algumas reações de hidrólise das hemiceluloses e da pectina (MCDONALD et al., 1997; SUNDQVIST, 2004; SUNDQVIST & MORÉN, 2002; THEANDER et al., 1993).

A oxidação de produtos como a quinona, os produtos da degradação das hemiceluloses e lignina que migram às superfícies da madeira e aumento relativo no teor de lignina também são responsáveis pela alteração da cor da madeira após o tratamento térmico (AHAJII et al., 2009; AKYILDIZ et al., 2009; BEKHAT & NIEMZ, 2003; BURTIN et al., 2000; ESTEVES et al., 2008a; MITSUI et al., 2001; SUNDQVIST, 2002; TJEERDSMA et al., 1998).

Os extrativos apresentam uma estrutura heterogênea entre as espécies e um número altamente variável de componentes químicos. O ideal seria a realização de estudos específicos para cada espécie visando determinar seu efeito na alteração da cor da madeira tratada termicamente. Além disso, os extrativos não se distribuem homogêaneamente pela árvore aumentando em direção à medula e diminuindo em relação ao topo (LEPAGE et al., 1986; LOPES, 2011).

4 CONCLUSÕES

A modificação térmica não afetou a densidade aparente da madeira de *Pinus* sp tratada entre 180 e 220°C.

A modificação térmica diminuiu o teor de umidade de equilíbrio da madeira de *Pinus* sp, sendo esta redução crescente com o aumento da temperatura.

A perda de massa das madeiras modificadas termicamente foi crescente com o aumento da temperatura.

A modificação térmica alterou a cor original da madeira de *Pinus* causando um escurecimento, o qual intensificou-se com o aumento da temperatura.

As coordenadas cromáticas da madeira modificada termicamente apresentaram um comportamento variável dependendo da temperatura utilizada no tratamento.

As temperaturas de 180, 200 e 220°C criaram padrões de cor diferentes para a madeira de *Pinus* sp, podendo agregar valor ao produto e aumentar sua competitividade no mercado consumidor.

CAPÍTULO II

EFEITO DE NANOPARTÍCULAS NA ESTABILIDADE DA COR DA MADEIRA DE *Pinus* sp MODIFICADA TERMICAMENTE

RESUMO

O objetivo deste capítulo foi avaliar o efeito do tratamento com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) na estabilidade da cor da madeira de *Pinus* sp modificada termicamente. As amostras de madeira foram tratadas à 180, 200 e 220°C durante 2 horas em um forno mufla Elektro Therm e impregnadas com uma solução aquosa de nanopartículas de ZnO à 1,5% sob pressão e vácuo com o auxílio de um cilindro T10 WTT. O material foi exposto à radiação ultravioleta durante um ciclo total de 168 horas, sendo efetuadas medições de cor à cada 42 horas. As análises colorimétricas foram realizadas com o espectrofotômetro portátil CM 2600d no espaço CIE L*a*b. A madeira de *Pinus* sp. sofreu modificações colorimétricas após 168 horas de radiação ultravioleta. As nanopartículas de ZnO não foram eficientes para a proteção da madeira contra a fotodegradação quando analisada isoladamente, devido a alta densidade da madeira. O tratamento de nanopartículas de ZnO associado à madeira modificada à 220°C favoreceu a estabilidade da cor da madeira *Pinus* sp, devido à maior porosidade da madeira.

Palavras-chave: fotodegradação, óxido de zinco, sistema CIE L*a*b*.

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the effect of zinc oxide (ZnO) nanoparticles treatment on color stability of *Pinus* sp. wood thermally modified. Wood samples were heat-treated at 180, 200 and 220°C for two hours in a laboratorial electric muffle from Elektro Therm and impregnated with a solution of 1.5% ZnO nanoparticles under pressure and vacuum with a T10 WTT cilinder. The material was exposed to ultraviolet radiation during a total cicle of 168 hours, and color measurements were taken each 42 hours. Colour measurements were realized by using the portable spectrophotometer CM 2600d on the CIE L*a*b* space. The *Pinus* sp. wood presented color changes after 168 hours of exposure to ultraviolet radiation. ZnO nanoparticles were not efficient to protect the wood against photodegradation when analyzed separately, due to high wood density. The ZnO nanoparticles treatment associated to wood modification at 220°C was favorable to the stability of the color of the *Pinus* sp wood due to higher wood porosity.

Keywords: photodegradation, zinc oxide, CIE L*a*b* system.

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o desenvolvimento na área de modificação da madeira têm se acelerado consideravelmente devido à crescente demanda por produtos de alta qualidade e do constante aumento de preço e menor disponibilidade de madeiras de espécies tropicais. Isso contribuiu para a introdução de inúmeras técnicas de modificação de madeira e para o aumento da produção em escala comercial (HOMAN & JORISSEN, 2004).

A cor é uma característica que vem sendo considerada como um importante índice de classificação e qualidade da madeira, além de ser a primeira característica observada por um comprador. Através do uso de novas tecnologias, a cor pode ser alterada trazendo resultados positivos do ponto de vista estético, agregando assim valor ao produto final. A modificação térmica da madeira é um dos tratamentos que vem ganhando destaque nos últimos anos. É um processo onde há aplicação de calor com o objetivo de gerar um produto sólido com características diferenciadas em relação à madeira não tratada (BRITO, 2006). Apesar do tratamento ser aplicado à madeira visando, principalmente, a melhoria da estabilidade dimensional e da durabilidade natural, alguns países da Europa e América do Norte tem utilizado esse tratamento com o intuito de alterar a cor original de madeiras claras, de baixo valor comercial, tornando-as mais próximas da coloração das madeiras tropicais, as quais são escuras e consideradas de alto valor comercial (AKYILDIZ et al., 2009; LOPES, 2012). Esse processo é denominado “tropicalização”. Diversos autores têm comprovado a eficiência do tratamento na criação de novos padrões de cores e na estabilidade da cor da madeira (BURTIN et al., 2000; GEORGE et al., 2005; GOUVEIA, 2008).

Segundo Ayadi et al. (2003), a alteração da cor pelo tratamento é particularmente apreciada para madeiras de *Pinus* sp, *Populus* sp e *Betula* sp. As madeiras de coníferas tem sido as mais utilizadas no tratamento pois algumas espécies apresentam características indesejáveis tais como baixa durabilidade, baixa estabilidade dimensional e cor pálida. Desta forma, o tratamento torna-se também interessante do ponto de vista estético, já que madeiras de cores claras provenientes de reflorestamentos podem ser tratadas para substituir madeiras de espécies nobres e cada vez mais escassas, como por exemplo, o mogno (*Swietenia macrophylla* King.). O escurecimento da madeira geralmente aumenta em função da temperatura e do tempo de tratamento e o desempenho da modificação térmica depende das características da madeira (ex. espécie e teor de umidade inicial) e características do processo (temperatura, tempo e condições do meio) (AKYILDIZ et al., 2009; AYADI et al., 2003; SUNDQVIST, 2004; SUNDQVIST & MORÉN, 2002).

A estabilidade natural da cor quando exposta à luz é uma questão relevante do ponto de vista estético. Algumas madeiras quando expostas à luz, tornam-se esbranquiçadas ou acinzentadas, enquanto que outras adotam uma coloração amarelada, vermelho-laranjada ou marrom, dependendo da influência de suas composições extrativas (KAMDEM & GRELIER, 2002). Essa alteração de cor causa uma depreciação do material ao longo do tempo, sendo necessário a utilização de revestimentos especiais.

Há a necessidade de melhorar a resistência da madeira à fotodegradação, utilizando revestimentos transparentes e opacos a fim de reduzir os custos de manutenção e de possibilitar a proteção contra os raios ultravioletas sem o uso de pinturas. Recentemente, o desenvolvimento na área de nanotecnologia tem aliviado esses problemas (DERBYSHIRE et al., 1995; DHOKE et al., 2009). Segundo Moon et al. (2006), a nanotecnologia terá um impacto significativo sobre a indústria de produtos florestais, sendo as áreas mais promissoras a proteção da madeira contra os raios ultravioletas e o controle de pragas e fungos.

A nanotecnologia consiste no estudo dos fenômenos e manipulação de sistemas físicos que produzam informações significativas, isto é, com diferenças perceptíveis em uma escala conhecida como nano (10^{-9} m = 1 nm), portanto, a nanotecnologia foca o projeto, a

caracterização, a produção e a aplicação de sistemas e componentes em nano escala. O termo “nano” provém do grego, que em português significa “pequeno ao extremo”, enquanto que o termo tecnologia está associado ao desenvolvimento e produção de materiais (CASANOVA, 2010; SANTOS, 2011).

As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO), dióxido de silício (SiO₂), dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de cobre (CuO) são conhecidas pela sua capacidade em absorver radiação UV (LOWRY et al., 2008; VLAD-CRISTEA et al., 2012). Além da proteção contra a fotodegradação da madeira à longo prazo, as nanopartículas de ZnO oferecem maior resistência à degradação biológica (CLAUSEN et al., 2011).

O constituinte químico da madeira mais susceptível à fotodegradação é a lignina. Como a modificação térmica altera a estrutura da lignina, é importante observar como a madeira tratada se comporta após sua exposição à radiação ultravioleta, o que ressalta a contribuição deste estudo.

Neste contexto, objetivo deste capítulo foi avaliar efeito do tratamento de nanopartículas na estabilidade da cor da madeira de *Pinus* sp modificada termicamente.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Neste estudo utilizou-se uma árvore de *Pinus* sp de 25 anos de idade proveniente de um plantio localizado no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Seropédica-RJ. Uma tora de 2 m de comprimento e diâmetro médio de 29 cm foi retirada e desdobrada em pranchões de 3 cm de espessura. Para o desdobro foi utilizada uma serra de fita horizontal móvel, modelo MCA 600. As amostras isentas de defeitos foram secas em estufa e posteriormente acondicionadas em câmara climática à 20°C e 65% de umidade relativa (UR) até atingir o teor de umidade de equilíbrio. Amostras de 150 x 75 x 20 mm foram então confeccionadas para os tratamentos de modificação térmica e com nanopartículas.

2.2 Modificação térmica da madeira

Os tratamentos de modificação térmica foram realizados em uma mufla elétrica laboratorial, da marca Linn Elektro Therm com dimensões de 600 x 600 x 700 mm. Este tratamento foi efetuado em quatro etapas, considerando-se três diferentes temperaturas finais de tratamento: 180, 200 e 220°C. As quatro etapas do tratamento foram: (1) aquecimento do material até 100°C: correspondente à 120 minutos; (2) aumento da temperatura de 100°C até a temperatura final (180, 200 e 220°C): correspondente à 30 minutos; (3) tratamento na temperatura final selecionada: correspondente à 120 minutos; e (4) resfriamento do material por aproximadamente 24 horas.

Após os tratamentos, as amostras foram acondicionadas em câmara climática à 20°C e 65% UR até atingir o teor de umidade de equilíbrio.

No total foram utilizadas 32 amostras, sendo oito repetições para cada tratamento: madeira não tratada (controle) e madeiras modificadas termicamente a 180, 200 e 220°C.

Após o acondicionamento das amostras, foram realizados os tratamentos com nanopartículas de ZnO.

2.3 Tratamento com nanopartículas

O tratamento com nanopartículas foi realizado no Centre de recherche sur les matériaux renouvelables (CRMR) da Faculté de Foresterie, de Géomatique et de Géographie da Université Laval, Québec-QC, Canadá.

As amostras não modificadas e modificadas termicamente foram impregnadas com uma solução aquosa de 1,5% contendo nanopartículas de óxido de zinco (ZnO). Após o preparo da solução, esta foi transferida para um agitador mecânico (CanLab) para uma melhor uniformização. Foram utilizadas quatro amostras de cada tratamento.

As nanopartículas de ZnO utilizadas (AP Adnano ZnO 20, versão hidrofílica) foram obtidas da companhia Evonik Industries e apresentaram dimensões entre 20 e 25 nm. Para a impregnação das amostras com nanopartículas, utilizou-se um cilindro de impregnação T10 com capacidade de 453 litros proveniente da empresa Wood Treatment Technology - WTT com ciclo de vácuo e pressão (Figura 10), os quais foram aplicados em duas etapas: (1) aplicação de vácuo à 0,05 bar durante 10 minutos; e (2) aplicação de pressão de 4 Bar durante 15 minutos.

Após os tratamentos com nanopartículas, as amostras foram secas a 40°C durante 24 horas e posteriormente acondicionadas em câmara climática à 20°C e 65% UR até atingir peso constante.



Figura 9 - Cilindro de impregnação T10 da empresa Wood Treatment Wood - WTT utilizado no tratamento da madeira de *Pinus sp* com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO).

2.4 Análise da distribuição das nanopartículas

Após a impregnação das amostras de madeira com nanopartículas de ZnO, estas foram redimensionadas em amostras de 10 mm e secadas à vácuo a fim de verificar sua distribuição nas superfícies da madeira. Para tal análise, foram capturadas imagens com o auxílio do microscópio de varredura ISM-840 A (JEOL) disponível na Université Laval (Québec, Canadá).

2.5 Análises colorimétricas

As análises colorimétricas foram realizadas com o auxílio do espectrofotômetro portátil Color Guider 45/0 da Konica BYK Gardner (Figura 11) no espaço de cor CIE $L^*a^*b^*$, segundo a norma CIE «*Commission Internationale de L'Éclairage*» (1976). O sistema CIE $L^*a^*b^*$ é caracterizado por três diferentes coordenadas (L^* , a^* e b^*) em um espaço de cor tridimensional. A axe L^* representa a luminosidade, a qual varia de zero (preto) à 100 (branco), enquanto que a^* e b^* representam as coordenadas cromáticas, ambas variando entre -60 e +60. No diagrama de cromaticidade CIE $L^*a^*b^*$, os sinais positivos e negativos significam aumento na tonalidade vermelha ($+a^*$), aumento na tonalidade verde ($-a^*$), aumento na tonalidade amarela ($+b^*$) e aumento na tonalidade azul ($-b^*$) (KONICA MINOLTA, 1998).

Utilizou-se o iluminante padrão D₆₅, ângulo de observação de 10° e luz especular incluída. Para efetuar as medições, o aparelho foi calibrado com o padrão preto e branco.

As coordenadas L^* , a^* e b^* das amostras antes e após os tratamentos com nanopartículas e antes e após os ensaios de envelhecimento foram mensuradas. Para cada

amostra, foram realizadas três medições de cor ao longo do comprimento da amostra em pontos equidistantes, ou seja, à 25, 50 e 75% do comprimento. À partir dessas coordenadas, foram obtidas suas variações após os ensaios de envelhecimento acelerado (ΔL^* , Δa^* e Δb^*). A variação de cada coordenada colorimétrica foi determinada pela diferença entre o valor da coordenada da madeira antes do envelhecimento acelerado e o valor da coordenada após o envelhecimento acelerado para cada tempo de exposição à radiação UV. Em seguida, determinou-se a variação total de cor da madeira após o envelhecimento acelerado pela seguinte equação:

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

onde, ΔE^*_{ab} : variação total da cor da madeira após o envelhecimento acelerado; ΔL^* , Δa^* e Δb^* : variação das coordenadas L^* , a^* e b^* após o envelhecimento acelerado, respectivamente.

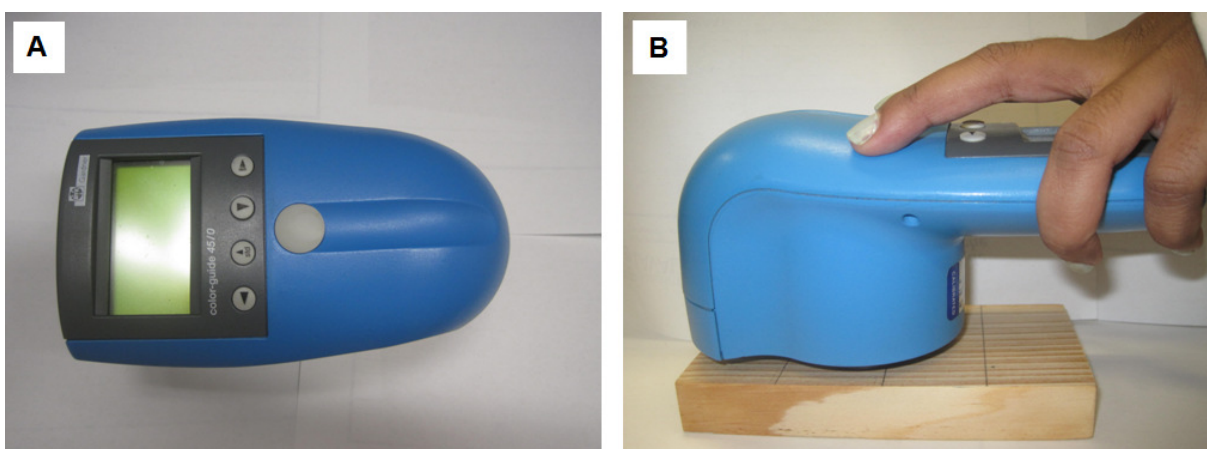


Figura 10 - Espectrofotômetro Color-Guide 45/0 utilizado para as medições colorimétricas da madeira de *Pinus sp* modificada termicamente e tratada com nanopartículas de óxido de zinco (ZnO). A: Visão frontal. B: Visão lateral.

2.6 Ensaio de envelhecimento acelerado

Os ensaios de envelhecimento acelerado foram realizados em uma câmara QUV Weathering Testers, marca Q-Lab, modelo QUV/Spray adaptada com 8 lâmpadas UVA (Figura 12), as quais simulam a luz solar em uma faixa comprimento de onda de 295 à 365 nm, com picos de emissão à 340 nm. O ciclo total de exposição à radiação UV foi de 168 horas à $0,68 \text{ W/m}^2$ com emissões de radiação no comprimento de onda de 340 nm, sendo realizadas medições de cor à cada 42 horas tal como realizado por Lopes (2012).

Antes da exposição à radiação UV, as amostras serão polidas com uma lixa de granulometria 80, e em seguida, armazenadas em sacos plásticos e mantidas ao abrigo da luz ambiente visando manter as condições de recém-polimento e de umidade. Este procedimento é necessário devido à instabilidade da cor da madeira quando exposta à luz.

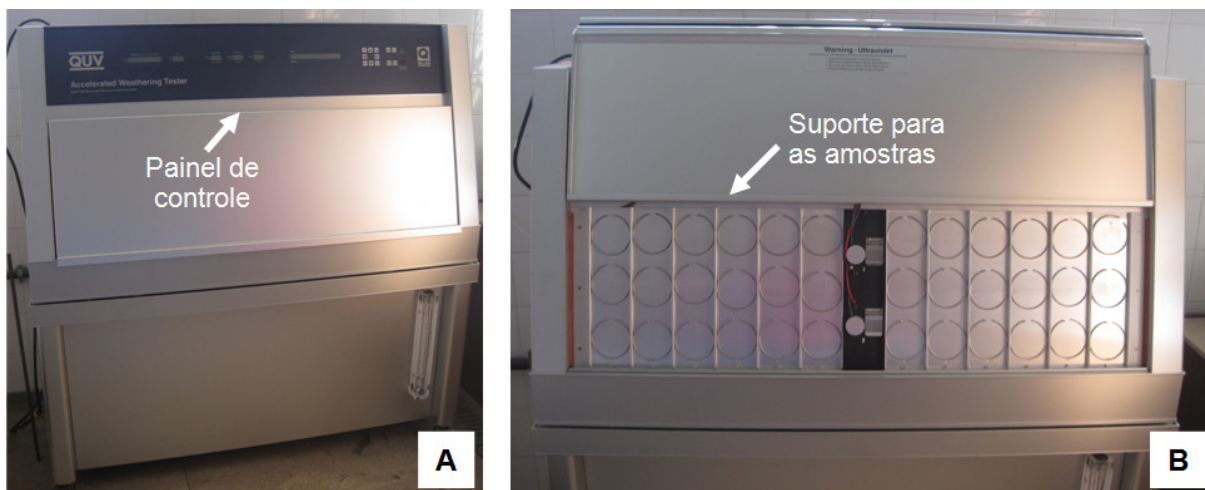


Figura 11 - (A) Câmara de envelhecimento acelerado QUV Accelerated Weathering Testers da Q-Lab. (B) Interior da câmara com os suportes para as amostras.

2.7 Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa STATISTICA 7.0. A normalidade dos dados foi verificada através do teste de Kolmogorov-Smirnov e a homogeneidade das variâncias através do teste de Levene à 95% de probabilidade.

Para as variáveis que apresentam distribuição normal e homogeneidade das variâncias, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) e utilizado o teste de Unequal N à 95% de probabilidade para verificar as diferenças significativas entre as médias dos tratamentos.

Para as variáveis que não apresentaram normalidade dos dados e/ou homogeneidade das variâncias foram testadas transformações estatísticas. Quando as especificações da ANOVA não foram atendidas mesmo após o uso dessas transformações, optou-se por aplicar o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis.

As variáveis dependentes estudadas foram: luminosidade (L^*), tonalidade vermelha (a^*), tonalidade amarela (b^*) e a variação total de cor (ΔE^*_{ab}).

Para verificar as diferenças entre as coordenadas colorimétricas antes e após a aplicação de nanopartículas de ZnO foi utilizado o teste t de Student (paramétrico) para as variáveis dependentes com distribuição normal ou o teste de Wilcoxon (não paramétrico) à 95% de probabilidade para as variáveis que não apresentaram distribuição normal.

O delineamento experimental foi composto por 2 fatores: temperatura (4 níveis: controle, 180°C, 200°C e 220°C) e nanopartículas de ZnO (com e sem nanopartículas), o que resultou na combinação de 8 diferentes tratamentos.

Foram utilizadas 4 repetições para cada tratamento resultando em 32 observações. Para as variáveis de cor, foram efetuadas três medições em cada amostra totalizando 96 observações para cada variável.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cor da madeira antes e após a aplicação de nanopartículas

Os valores médios obtidos para as variáveis colorimétricas L*, a* e b* da madeira de *Pinus* sp modificada termicamente antes e após a aplicação de nanopartículas são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores médios obtidos para as variáveis colorimétricas L*, a* e b* da madeira de *Pinus* sp modificada termicamente antes e após a aplicação de nanopartículas de ZnO.

Temperatura (°C)	L*		a*		b*	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
Controle	69,68 A (0,91)	69,10 A (1,46) [-0,03 ^{NS}]	9,22 A (1,17)	8,46 A (0,99) [1,09 ^{NS}]	24,10 A (1,85)	23,28 A (1,41) [1,46 ^{NS}]
180	62,35 A (1,27)	60,42 A (2,02) [2,57 ^{NS}]	11,32 A (0,52)	10,15 A (0,77) [1,82 ^{NS}]	23,13 A (1,14)	26,72 A (1,58) [0,07 ^{NS}]
200	47,29 A (0,82)	46,42 A (0,42) [2,31 ^{NS}]	12,40 A (0,61)	12,64 A (0,74) [0,00 ^{NS}]	20,00 A (1,52)	22,49 A (1,88) [1,5 ^{NS}]
220	33,66 A (2,26)	30,04 A (2,04) [2,78 ^{NS}]	10,90 A (1,30)	10,53 A (1,84) [0,73 ^{NS}]	12,09 A (2,41)	10,18 A (1,73) [1,46 ^{NS}]

Valores entre parênteses = desvio padrão. Valores entre colchetes = valor de t obtido pelo teste de t student para L* e valor de Z obtido pelo teste de Wilcoxon para a* e b*. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si. ^{NS} Não significativo.

As análises estatísticas não mostraram diferenças significativas entre os tratamentos de modificação térmica antes e após a aplicação de nanopartículas para nenhuma das variáveis colorimétricas (L*, a* e b*). A aplicação da solução de nanopartículas de ZnO apresentou a formação de uma película transparente, não provocando a alteração da cor das madeiras controle e modificadas termicamente. Segundo Lowry et al. (2008), a película transparente é possível devido ao tamanho da nanopartículas ser menor que o comprimento de onda da luz invisível (400–800 nm). Já Wang et al. (2004) acrescenta a importância do controle do tamanho da nanopartículas.

O revestimento transparente é de extrema importância para a indústria moveleira, já que preserva a cor natural da madeira, além de reduzir os custos de manutenção, e poderia contribuir consideravelmente para a possibilidade de proteção sem pintura.

3.2 Distribuição das nanopartículas na superfície da madeira

Na Figura 13 observamos a distribuição das nanopartículas de ZnO na superfície da madeira de *Pinus* sp em amostras de diferentes tratamentos. Após a aplicação das nanopartículas, observou-se a formação de aglomerados conforme indicado nas Figuras 13A e 13B. Esse comportamento foi observado principalmente nas amostras controle e nas amostras tratadas à 180 e 200°C. Além disso, nas amostras tratadas à 180 e 200°C ocorreu perda de nanopartículas por lixiviação. Isso pode ser explicado pela alta densidade da espécie utilizada (entre 0,715 e 0,751 g.cm⁻³) (Tabela 1, Capítulo I), dificultando a penetração das nanopartículas na madeira e acarretando na formação de aglomerados.

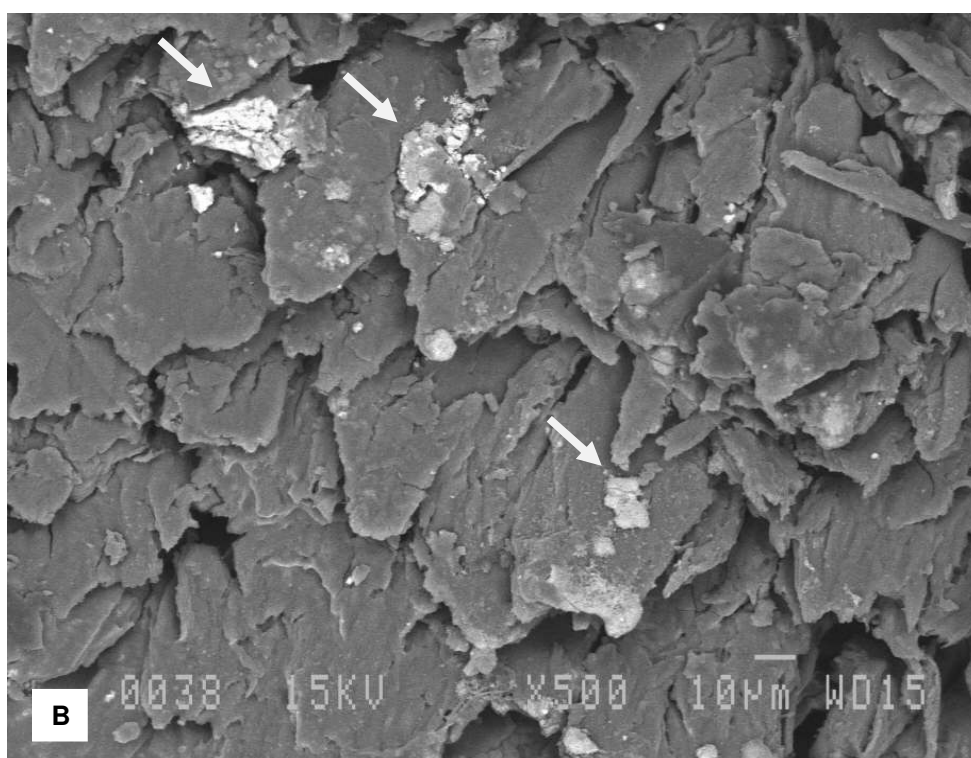
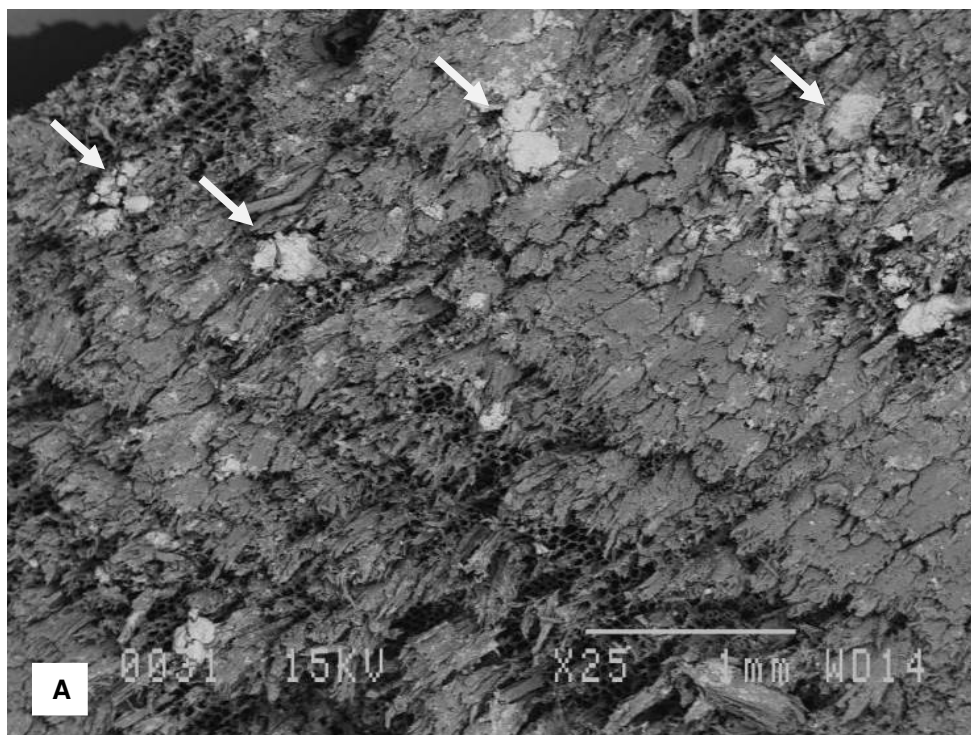


Figura 12 - Aglomerados de nanopartículas de ZnO observados na superfície da madeira de *Pinus* sp. Imagens obtidas com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura. (A) Aumento de 25 x. (B) Aumento de 500 x.

Para o tratamento à 220°C, notou-se ausência de aglomerados de nanopartículas de ZnO na superfície da amostra. Isso deve-se provavelmente ao fato de altas temperaturas causarem uma degradação nas superfícies da madeira, aumentando assim a sua porosidade, a qual favoreceu a penetração das nanopartículas na estrutura porosa da madeira (Figura 14).

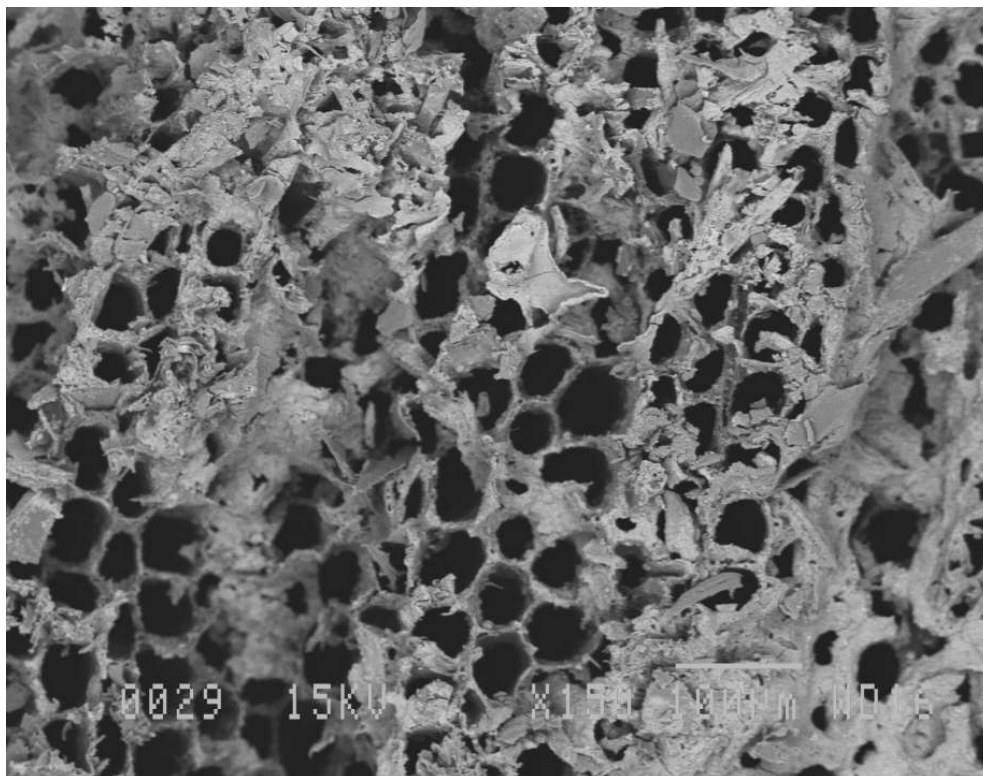


Figura 13 - Degradação das superfícies da madeira de *Pinus* sp tratada a 220°C. Imagens obtidas com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura. Aumento de 150 x.

Nunes (2012) verificou que após o tratamento térmico, a madeira torna-se muito mais porosa, o que corrobora para a compreensão dos nossos resultados. Awoyemi & Jones (2011) estudaram a anatomia da madeira de *Thuja plicata* (conífera) termorretificada à 220°C durante 1 e 2 horas verificaram que após o tratamento a parede dos traqueídeos, o tecido dos raios e as pontuações areoladas aspiradas foram degradadas. Boonstra et al. (2006) avaliaram o efeito da modificação térmica na anatomia das madeiras de seis espécies diferentes e observaram que as madeiras apresentaram fibras deformadas e células colapsadas após o tratamento, além das madeiras apresentarem rompimentos evidenciados por rachaduras próximas aos raios e pequenas fissuras nos traqueídeos.

3.3 Cor da madeira após o envelhecimento acelerado

Os valores médios obtidos para a variável colorimétrica L* (luminosidade) da madeira de *Pinus* sp antes e após o envelhecimento acelerado são apresentados na Tabela 7.

A variável L* não apresentou normalidade dos dados, portanto aplicou-se o teste de Kruskal-Wallis, para analisar a diferença entre as médias dos tratamentos.

Tabela 7. Valores médios obtidos para a variável colorimétrica L* da madeira de *Pinus* sp antes e após o envelhecimento acelerado.

Tratamento	Tempo de radiação ultravioleta (horas)					
	0	42	84	126	168	
Sem nanopartículas de ZnO	Controle	68,67a [13,0]	63,71 a [13,25]	63,16a [14,0]	61,29 a [14,25]	61,52 a [13,0]
	180°C	62,85 ab [9,5]	59,76 ab [9,75]	57,82 ab [10,5]	59,89 ab [10,75]	58,95 ab [9,0]
	200°C	48,41 ab [5,5]	49,23 ab [5,5]	51,28 ab [6,5]	48,42 ab [6,5]	50,97 ab [6,0]
	220°C	36,66 b [2,0]	41,02 b [2,0]	39,59 b [2,5]	40,55 b [2,5]	41,10 b [2,0]
	Valor H – Kruskal-Wallis	12,20**	12,77**	13,15**	13,79**	11,40**
Com nanopartículas de ZnO	Controle _{Nano}	69,14 a [13,5]	63,03 a [14,5]	62,29 a [14,5]	60,15 a [14,5]	60,08 a [13,5]
	180°C _{Nano}	61,71 a [10,5]	57,75 ab [10,5]	56,42 ab [10,5]	55,68 ab [10,5]	54,73 a [10,5]
	200°C _{Nano}	46,18 ab [6,5]	47,78 ab [6,5]	46,42 ab [6,5]	46,12 ab [6,5]	44,80 ab [6,5]
	220°C _{Nano}	31,53 b [2,5]	35,15A b [2,5]	33,38 b [2,5]	33,19 b [2,5]	32,57 b [2,5]
	Valor H – Kruskal-Wallis	12,11**	14,12**	14,12**	14,12**	12,11**

Valores entre colchetes = média dos postos feitos pelo teste de Kruskal-Wallis. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si dentro da mesma coluna. ** Significativo à 99% de probabilidade.

Comparando os tratamentos dentro de cada tempo de radiação UV, observamos que todos tiveram o mesmo comportamento (Tabela 7). A madeira tratada à 220°C apresentou diferença significativa em relação a madeira controle. Apesar das madeiras tratadas à 180°C e à 200°C não apresentarem diferenças significativas em relação à madeira controle, observa-se uma tendência na diminuição da variável L* (luminosidade) conforme há o aumento da temperatura, promovendo o escurecimento da madeira. Resultados similares foram encontrados em diversos autores (AHAJJI et al., 2009; ALLEGRETTI et al., 2012; BEKHTA & NIEMZ, 2003; GOUVEIA, 2008; PRIADI & HIZIROGLU, 2013).

O escurecimento da madeira modificada termicamente é muitas vezes justificada pela formação de produtos resultantes da degradação das hemiceluloses (SEHLSTEDT-PERSSON, 2003) e dos extrativos que parecem participar na formação de cor da madeira tratada termicamente (MCDONALD et al., 1997; SUNDQVIST & MORÉN, 2002). A formação de produtos oxidantes, tais como quinonas é também referida como a razão para a mudança de cor (TJEERDSMA et al., 1998; MITSUI et al., 2001; BEKHAT & NIEMZ, 2003).

A Tabela 8 apresenta a comparação entre as médias dos postos das amostras sem aplicação de nanopartículas de ZnO e amostras com aplicação de nanopartículas de ZnO da variável L*. As nanopartículas de ZnO tiveram um impacto na luminosidade, ou seja nos valores da coordenada L*, das madeiras modificadas termicamente. Para as madeiras tratadas à 180°C, as nanopartículas apresentaram um efeito significativo na alteração da luminosidade após 126 horas de exposição à radiação UV. Para as madeiras tratadas à 200 esse efeito iniciou após 84 horas de exposição à radiação UV enquanto que para as madeiras tratadas à 220°C diferenças significativas foram logo após às 42 horas de exposição à radiação UV, respectivamente. Isso indica que, à medida que a temperatura aumenta, as nanopartículas começam a influenciar na luminosidade da madeira à vez mais à curto prazo.

Tabela 8. Valores de H obtidos pelo teste de Kruskal-Wallis para as comparações entre as médias da coordenada L* das madeiras sem e com aplicação de nanopartículas de ZnO.

Tratamento	Tempo de radiação ultravioleta (horas)				
	0	42	84	126	168
Controle x Controle _{Nano}	0,33 ^{NS}	0,33 ^{NS}	0,12 ^{NS}	2,08 ^{NS}	3,0 ^{NS}
180°C x 180°C _{Nano}	0,75 ^{NS}	2,08 ^{NS}	0,75 ^{NS}	5,33*	5,33*
200°C x 200°C _{Nano}	1,33 ^{NS}	1,33 ^{NS}	5,33*	4,5*	4,08*
220°C x 220°C _{Nano}	3,12 ^{NS}	4,5*	5,33*	5,33*	4,50*

* Significativo à 95% de probabilidade. ^{NS} Não significativo

Na Figura 15 observa-se o comportamento da variável L* ao longo do tempo de radiação UV. Como pode ser observado, as maiores alterações de luminosidade (L*) ocorrem logo após as primeiras 42 horas de exposição à radiação UV (Figura 15). Esses resultados corroboram com outros autores. Ayadi et al. (2003) observaram alteração na cor da madeira de *Pinus pinaster* já nas primeiras 36 horas de exposição à radiação UV. Sundqvist (2004) também observou mudanças colorimétricas nas primeiras 20 horas de radiação, entretanto, a variável L* mostrou um diminuição considerável nas primeiras 4 horas de exposição à radiação UV.

Gouveia (2008) e Tolvaj & Vargas (2012) explicam que as maiores modificações acontecem nas primeiras 20 horas de exposição à radiação UV, isto pode ser explicado pela rápida degradação dos extrativos, um dos responsáveis pela fotodegradação da madeira.

As madeiras controle com e sem nanopartículas, tratadas à 180°C com e sem nanopartículas e tratadas à 220°C apresentaram a mesma tendência, ou seja, uma diminuição drástica de L* nas primeiras 42 horas de exposição, seguida por uma diminuição gradual do valor de L*, promovendo o escurecimento da madeira (Figura 15). Resultados similares foram encontrados por Miklečić et al. (2012), Srinivas & Pandey (2012), Tolvaj & Mitsui (2005), Tolvaj & Vargas (2012). Rosu et al. (2010) explicam que o escurecimento da cor durante a radiação é ocasionado pela degradação da lignina e de polissacarídeos não celulósicos.

No tratamento à 200°C sem nanopartículas, as amostras apresentaram aumento gradual de L* até 84 horas de exposição à radiação UV, seguida de uma redução após 126 horas e posterior aumento após 168 horas. Após a aplicação de nanopartículas, tanto os tratamentos à 200°C quanto à 220°C apresentaram um aumento da coordenada L* após as primeiras 42 horas de radiação do UV, seguido de uma redução gradual ao longo do tempo de exposição à radiação UV (Figura 15).

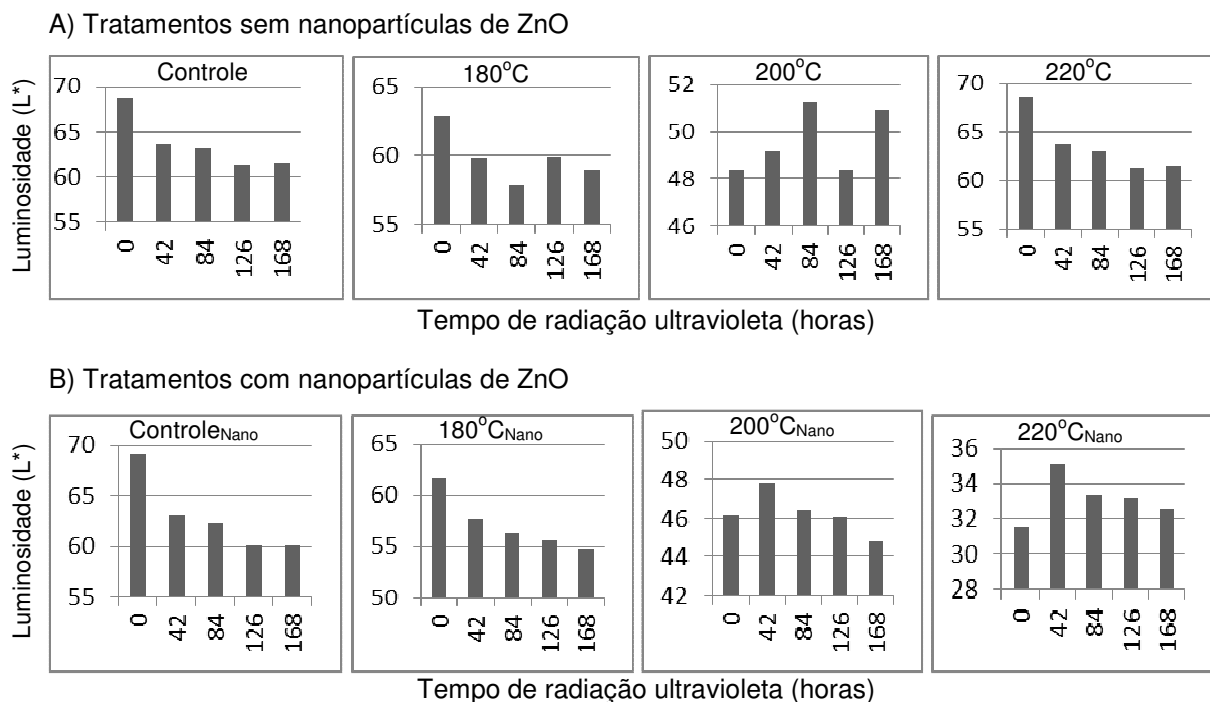


Figura 14 - Comportamento da luminosidade (L^*) da madeira de *Pinus* sp ao longo do tempo de radiação ultravioleta.

A coordenada a^* apresentou normalidade nos dados, possibilitando a aplicação da estatística fatorial. A Tabela 9 apresenta o efeito dos fatores e suas interações na coordenada a^* . Apenas as variáveis independentes temperatura e nanopartículas de ZnO apresentaram significância. Entretanto, interações significativas foram observadas entre temperatura x nanopartículas de ZnO e entre temperatura x tempo de radiação UV.

Tabela 9. Valores de F obtidos na análise dos efeitos dos fatores e suas interações na coordenada a^* da madeira de *Pinus* sp.

Fatores	Valor de F
Temperatura	133,95**
Nanopartículas de ZnO	5,98**
Tempo de radiação UV	26,04**
Temperatura x nanopartículas de ZnO	2,83**
Temperatura x tempo de radiação UV	4,92**
Nanopartículas de ZnO x tempo de radiação UV	0,52 ^{NS}
Temperatura x nanopartículas de ZnO x tempo de radiação UV	0,48 ^{NS}

** Significativo à 99% de probabilidade. ^{NS} Não significativo.

A interação entre os fatores temperatura x nanopartículas de ZnO para a coordenada a^* é apresentada na Tabela 10. Quando compara-se as médias dos tratamentos com e sem nanopartículas de ZnO, observamos que apenas as madeiras tratadas à 220°C com e sem nanopartículas apresentaram diferenças significativas entre si. Isto pode ser explicado pelo aumento da porosidade da madeira tratada à temperaturas mais altas. Quanto maior a porosidade da madeira, maior a penetração da solução de nanopartículas de ZnO, como já explicado anteriormente.

A interação entre os fatores temperatura x tempo de radiação UV para a coordenada a^* é representada na Tabela 11. A madeira controle apresentou um aumento gradual da

tonalidade vermelha ao longo do tempo de radiação UV, já a madeira tratada à 180°C apresentou diferença significativa somente após 168 horas de radiação UV. Para as madeiras tratadas à 200 e 220°C, observa-se uma tendência à redução da coordenada a* entre 42 e 126 horas seguida por um aumento à 168 horas.

Tabela 10. Interação entre os fatores temperatura x nanopartículas de ZnO para a coordenada a* da madeira de *Pinus* sp.

Temperatura (°C)	Sem nanopartículas de ZnO	Com nanopartículas de ZnO
Controle	11,68 A a	11,26 A a
180	11,16 A a	11,20 A a
200	11,11 A a	11,18 A a
220	9,07 A b	8,16 B b

Letras maiúsculas = comparação entre as médias de um mesmo tratamento com e sem nanopartículas de ZnO (mesma linha).
Letras minúsculas = comparação entre as médias das temperaturas (mesma coluna).

Tabela 11. Interação entre os fatores temperatura x tempo de radiação ultravioleta para a coordenada a* da madeira de *Pinus* sp.

Temperatura (°C)	Tempo de radiação ultravioleta (horas)				
	0	42	84	126	168
Controle	9,24 C	11,05 B	11,90 B	12,05 AB	13,80 A
180	9,89 B	10,59 B	11,03 B	11,03 B	13,49 A
200	11,61 AB	10,64 B	10,58 B	10,40 B	12,49 A
220	8,65 AB	8,63 AB	8,08 B	8,03 B	9,69 A

Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si dentro da mesma coluna. Letras maiúsculas = comparação entre as médias de um mesmo tratamento ao longo do tempo de exposição à radiação UV (mesma linha).

A Tabela 12 apresenta os valores médios obtidos para a coordenada b* de todos os tratamentos. A variável b* também não apresentou normalidade dos dados, portanto aplicou-se o teste de Kruskal-Wallis, para analisar a diferença entre as médias dos tratamentos.

Na Figura 16 observa-se o comportamento da coordenada b* ao longo do tempo de radiação UV. Para os tratamentos controle com e sem nanopartículas, 180°C com e sem nanopartículas, 200°C e 220°C sem nanopartículas, observa-se um aumento da coordenada b* ao longo do tempo de exposição à radiação UV. Esses resultados são similares a outros autores (TOLVAJ & MITSUI, 2005; TOLVAJ & VARGAS, 2012). A elevação do valor da coordenada b*, amarelecimento da madeira, pode ser explicado pela formação de quinonas a partir da oxidação de fenóis gerados pela degradação da lignina (GEORGE et al., 2005; MITSUI et al., 2001; PASTORE, 2004).

Os tratamentos à 200°C e 220°C com nanopartículas apresentaram um comportamento diferenciado, ou seja, uma diminuição de b* nas primeiras 126 horas, seguido de um aumento após 168 horas de exposição. Esse comportamento deve-se provavelmente ao aumento da porosidade da madeira conferida pela degradação da sua estrutura anatômica ocasionada pelas altas temperaturas do tratamento térmico. Tal como discutido no item 3.2, a madeira tratada à 200°C com nanopartículas mostrou a presença de aglomerados, entretanto devido aos resultados podemos concluir que embora tenha ocorrido a formação de aglomerados, provavelmente uma parte da solução de nanopartículas de ZnO penetrou na madeira contribuindo para melhorar a resistência da madeira à fotodegradação. O fenômeno de fotodegradação é superficial pois a luz ultravioleta (UV) e a luz visível não conseguem penetrar em grandes profundidades (GEORGE et al., 2005; KATAOKA & KIGUCHI, 2001; OLTEAN et al., 2008), logo conclui-se que a penetração de pequenas quantidades de solução de nanopartículas podem acarretar em resultados satisfatórios.

Tabela 12. Valores médios obtidos para a variável colorimétrica b^* da madeira de *Pinus* sp antes e após o envelhecimento acelerado.

Tratamento	Tempo de radiação ultravioleta (horas)					
	0	42	84	126	168	
Sem nanopartículas de ZnO	Controle	28,81 a [12,5]	34,91 a [14,5]	35,23 a [14,5]	35,01 a [14,5]	38,90 a [13,33]
	180°C	27,61 a [11,0]	30,86 ab [10,5]	31,03 ab [10,5]	31,70 ab [10,5]	36,74 ab [10,75]
	200°C	22,88 ab [6,5]	23,49 ab [6,5]	25,21 ab [6,5]	24,15 ab [6,5]	29,64 ab [6,75]
	220°C	13,75 b [2,5]	19,71 b [2,5]	17,09 b [2,5]	18,14 b [2,5]	20,48 b [2,5]
	Valor H – Kruskal-Wallis	11,60**	14,14**	14,12**	14,12**	12,14**
Com nanopartículas de ZnO	Controle _{Nano}	26,22 a [8,6]	32,43 a [14,5]	33,35 a [14,5]	32,67 a [14,5]	37,29 a [14,0]
	180°C _{Nano}	29,90 ab [13,5]	30,85 ab [10,5]	30,60 ab [10,5]	31,01 ab [10,5]	34,64 ab [10,5]
	200°C _{Nano}	25,32 a [7,5]	25,00 ab [6,5]	24,54 ab [6,5]	23,56 ab [6,5]	26,70 ab [6,5]
	220°C _{Nano}	11,75 ac [2,5]	14,39 b [2,5]	12,36 b [2,5]	12,09 b [2,5]	14,07 b [2,5]
	Valor H – Kruskal-Wallis	12,21**	14,12**	14,12**	14,12**	13,15**

Valores entre parênteses = desvio padrão. Valores entre colchetes = média dos postos feitos pelo teste de Kruskal-Wallis. Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si dentro da mesma coluna. ** Significativo à 99% de probabilidade.

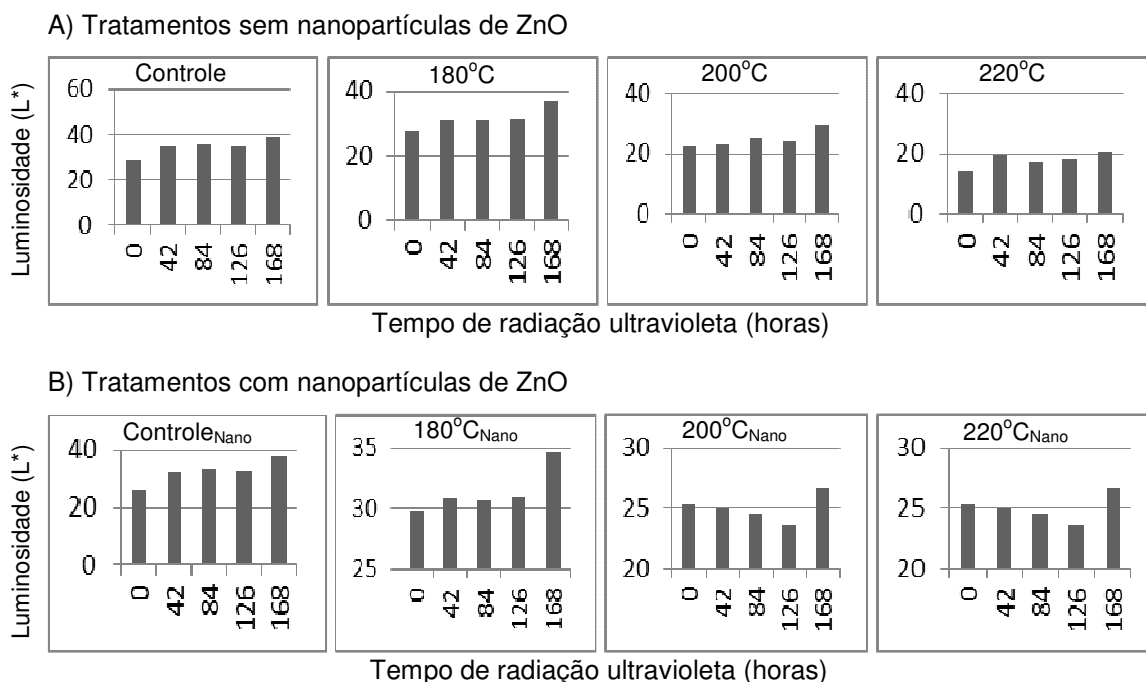


Figura 15 - Comportamento da coordenada b^* da madeira de *Pinus* sp ao longo do tempo de radiação ultravioleta.

A Tabela 13 apresenta a comparação entre as médias da coordenada b* das madeiras sem e com aplicação de nanopartículas de ZnO. As madeiras controle apresentaram diferenças significativas entre as médias dos postos de todos os tempos de radiação UV, já as amostras tratadas à 180 e 200°C mostraram diferença significativa apenas após 168 horas de radiação UV. As amostras tratadas à 220°C apresentaram diferença significativa apenas no período entre 42 e 126 horas de radiação UV.

Tabela 13. Valores de H obtidos pelo teste de Kruskal-Wallis para as comparações entre as médias da coordenada b* das madeiras sem e com aplicação de nanopartículas de ZnO.

Tratamento	Tempo de radiação ultravioleta (horas)			
	42	84	126	168
Controle x Controle _{Nano}	5,33*	4,08*	4,08*	3,86*
180°C x 180°C _{Nano}	0,33 ^{NS}	0,00 ^{NS}	0,75 ^{NS}	4,08*
200°C x 200°C _{Nano}	5,33*	0,75 ^{NS}	0,00 ^{NS}	0,75*
220°C x 220°C _{Nano}	5,40*	5,33*	5,33*	0,00 ^{NS}

* Significativo à 95% de probabilidade. ^{NS} Não significativo

A variação total de cor (ΔE^*_{ab}) apresentou normalidade nos dados, possibilitando a aplicação de estatística fatorial. Apenas as variáveis independentes temperatura e tempo de radiação UV apresentaram significância. Entretanto, foram observadas interações significativas entre temperatura x nanopartículas de ZnO e entre temperatura x tempo de radiação UV (Tabela 14).

Tabela 14. Valores de F obtidos na análise dos efeitos dos fatores e suas interações na variação total de cor (ΔE^*_{ab}) da madeira de *Pinus* sp.

Fatores	Valor de F
Temperatura	86,32**
Nanopartículas de ZnO	2,06 ^{NS}
Tempo de radiação UV	19,68**
Temperatura x nanopartículas de ZnO	7,54**
Temperatura x tempo de radiação UV	3,73**
Nanopartículas de ZnO x tempo de radiação UV	1,21 ^{NS}
Temperatura x nanopartículas de ZnO x Tempo de radiação UV	0,63 ^{NS}

** Significativo à 99% de probabilidade. ^{NS} Não significativo

A Tabela 15 apresenta a análise estatística realizada para verificar o efeito da interação temperatura x nanopartículas de ZnO na variação total de cor (ΔE^*_{ab}). Quando compara-se as médias dos tratamentos com e sem nanopartículas de ZnO, observa-se que apenas à 220°C há diferença significativa. As madeiras tratadas à 220°C que foram impregnadas com a solução de nanopartículas de ZnO apresentaram uma redução significativa na variação total da cor (ΔE^*_{ab}), mostrando assim que as nanopartículas aumentam a fotoestabilidade da madeira de *Pinus* sp somente quando tratada à 220°C.

Embora as nanopartículas diminua a fotodegradação, como citado no parágrafo anterior, a penetração da solução de nanopartículas de ZnO nos tratamentos controle, 180°C e 200°C não foi eficiente para causar esse efeito devido a alta densidade da madeira estudada. Já para a madeira tratada à 220°C, a aplicação de nanopartículas de ZnO foi mais eficiente devido ao aumento da porosidade da madeira proporcionada pela modificação térmica.

Tabela 15. Interação entre os fatores temperatura x nanopartículas de ZnO para a variação total de cor (ΔE^*_{ab}) da madeira de *Pinus* sp.

Temperatura (°C)	Sem nanopartículas de ZnO	Com nanopartículas de ZnO
Controle	11,54 A a	13,62 A a
180	7,57 A b	7,08 A b
200	5,98 A b	4,74 A c
220	7,93 A b	5,64 B bc

Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si. Letras maiúsculas = comparação entre as médias de um mesmo tratamento com e sem nanopartículas de ZnO (mesma linha). Letras minúsculas = comparação entre as médias das temperaturas (mesma coluna).

A tabela 16 apresenta a interação entre temperatura x tempo de radiação UV para a variação total de cor (ΔE^*_{ab}). Apenas as madeiras controle e tratada à 180°C apresentaram aumento significativo após 168 horas de radiação UV. Para as madeiras tratadas à 200°C e 220°C, a variação total de cor manteve-se constante ao longo do tempo de 168 horas.

A radiação UV emite energia (fótons) que são absorvidos pela madeira, ocasionando a formação de radicais livres (carbonila, ligação dupla, hidroxila fenólica, etc) ou sistemas cromóforos (quinonas, bifenilíca, etc) gerados pelas dissociações de substâncias químicas da madeira, como por exemplo, a degradação da lignina. Esses derivados são responsáveis pela mudança da cor durante a fotoexposição (ROWELL, 2005).

A maior fotoestabilidade das madeiras tratadas termicamente em relação às amostras controle sem aplicação de nanopartículas de ZnO (Tabela 15) e ao longo do tempo de radiação UV (Tabela 16) pode ser explicada ao menor ataque da radiação UV à lignina, cuja molécula é parcialmente modificada durante a modificação térmica e muitos monômeros de fenol são formados, fenômeno conhecido como condensação da lignina. Esse fenômeno é acompanhado por uma decomposição parcial das macromoléculas de lignina, provavelmente devido às clivagens da ligação β -ariléter, entre unidades de baixo peso molecular e que são produtos resultantes do aumento de fenóis totais e da concentração de radicais livres fenoxil. A condensação da lignina tem como característica o aumento da estabilidade devido a inibição parcial da luz UV e a minimização das reações de radicais livres fenoxil e formação de produtos de baixo peso molecular como as quinonas, às quais promovem a alteração colorimétrica (AHAJJI et al., 2009; AYADI et al., 2003; LOPES, 2012; NUOPONNEN et al., 2005).

As nanopartículas tem grande impacto na fotoproteção da madeira, ocasionando a diminuição dos valores de variação total de cor (ΔE^*_{ab}), isso é explicado pela sua forte capacidade de blindagem aos raios UV. Outros autores também encontram resultados similares (VLAD-CRISTEA et al., 2012; WEICHELDT et al., 2010, YU et al., 2010). Yu et al. (2010) analisaram o efeito das nanopartículas de ZnO no bambu e observaram que a variação total de cor (ΔE^*_{ab}) foi 1/9 menor que nas amostras controle após 120 horas de exposição à radiação UV. Vlad-Cristea et al. (2012) estudando o efeito de duas concentrações de nanopartículas de ZnO na madeira de *Picea mariana* (Mill.), observaram a queda da variação total de cor da madeira para as duas concentrações em relação à madeira controle.

Tabela 16. Interação entre os fatores temperatura x tempo de radiação ultravioleta para a variação total de cor (ΔE^*_{ab}) da madeira de *Pinus* sp.

Temperatura (°C)	Tempo de radiação ultravioleta (horas)			
	42	84	126	168
Controle	10,19 A	11,45 A	12,18 A	16,49 B
180	5,62 A	6,68 A	6,59 A	10,43 B
200	4,88 A	4,99 A	4,53 A	7,05 A
220	7,79 A	5,47 A	6,84 A	7,05 A

Médias com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si dentro da mesma coluna. Letras maiúsculas = comparação entre as médias de um mesmo tratamento ao longo do tempo de exposição à radiação UV (mesma linha).

4 CONCLUSÕES

A madeira de *Pinus* sp sofreu modificações colorimétricas quando exposta à radiação ultravioleta durante 168 horas.

As nanopartículas de ZnO não foram eficientes para a proteção da madeira não modificada termicamente contra a fotodegradação.

O tratamento de nanopartículas de ZnO associado à temperatura de 220°C favoreceu a estabilidade da cor da madeira de *Pinus*

A interação entre temperatura e nanopartículas de ZnO foi favorável para a estabilidade da cor da madeira *Pinus* sp.

CONCLUSÕES GERAIS

A modificação térmica afetou as propriedades físicas da madeira (perda de massa e teor de umidade de equilíbrio).

A modificação térmica alterou a cor da madeira de *Pinus* possibilitando a criação de novos padrões de cor.

A aplicação de nanopartículas de ZnO na madeira original de *Pinus* (não modificada termicamente) não foi eficiente para a estabilidade da cor.

A aplicação de nanopartículas de ZnO associada ao tratamento de modificação térmica à 220°C favoreceu a estabilidade da cor da madeira de *Pinus*.

Recomenda-se a realização de novos estudos com aplicação de nanopartículas de ZnO na madeira de *Pinus* sp. utilizando maior pressão e vácuo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHAJJI, A.; DIOUF, P. N.; ALOUI, F.; ELBAKALI, I.; PERRIN, D.; MERLIN, A.; GEORGE, B. Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives. **Wood Science and Technology**, v. 43, p. 69–83, 2009.
- AKGUL, M.; GUMUSKAYA, E.; KORKUT, S. Crystalline structure of heat-treated Scots pine [*Pinus sylvestris* L.] and Uludag fir [*Abies nordmanniana* (Stev.) subsp. *bornmuelleriana* (Mattf.)] wood. **Wood Science Technology**, v. 41, p. 281–289, 2007.
- AKHTARI, M.; TAGHIYARI, M.; GHORBANI KOKANDEH, M. Effect of some metal nanoparticles on the spectroscopy analysis of Paulownia wood exposed to white-rot fungus. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 71, p. 283–285, 2013.
- AKYILDIZ, M. H.; ATES, S.; OZDEMIR, H. Technological and chemical properties of heat-treated Anatolian black pine wood. **Journal of Biotechnology**, v. 8, n. 11, p. 2565-2572, 2009.
- ALLEGRETTI, O.; BRUNETTI, M.; CUCCUI, I.; FERRARI, S.; NOCELLI, M.; TERZIEV, N. Thermo-vacuum modification of Spruce (*Picea abies* Kart.) and Fir (*Abies alba* Mill.) wood. **Bioresources**, v. 7, n. 3, p. 3656-3669, 2012.
- ANDRADE, E. G. **Influência da termorreificação de amostras de *Eucalyptus grandis* hill ex maiden nas propriedades físicas, flexão estática e dureza janka**. 2011. 29 f. Monografia (Monografia em Engenharia florestal) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro.
- ANSELL, M. P. Wood: A 45th anniversary review of JMS papers Part 2. Wood modification, fire resistance, carbonization, wood–cement and wood–polymer composites. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 583–598, 2012.
- ARAÚJO, S. O.; VITAL, B. R.; MENDOZA, Z. M. S. H.; VIEIRA, T. A.; CARNEIRO, A. C. O. Propriedade de madeiras termorreificadas de *Eucalyptus grandis* e SP. **Scientia Forestalis**, v. 40, n. 95, p. 327-336, 2012.
- ATES, S.; AKYILDIZ, M. H.; OZDEMIR, H. Effects of heat treatment on Calabrian Pine (*Pinus brutia* Ten) wood. **BioResources**, v. 4, n. 3, p. 1032-1043, 2009.
- AUTRAN, C. S.; GONÇALEZ, J. C. Caracterização colorimétrica das madeiras de muirapiranga (*brosimum rubescenstaub.*) e de seringueira (*hevea brasiliensis*, clone tjir 16 müll arg.) visando à utilização em interiores. **Ciência Florestal**, v. 16, n. 4, p. 445-451, 2006.
- AWOYEMI, L.; JONES, I. P. Anatomical explanations for the changes in properties of western red cedar (*Thuja plicata*) wood during heat treatment. **Wood Science and Technology**, v. 45, n. 2, p. 261-267, 2011.
- AYADI, N.; LEJEUNE, F.; CHARRIER, B.; MERLIN, A. Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. **Holz als Roh-und Wrekstoff**, v. 61, p. 221-226, 2003.

BAJRAKTARI, A.; KORKUT, S.; ELUSTONDOC, D.; CUKAJ, K.; THAC, B. Weathering protection for beech wood in Kosovo. **International Journal of Current Engineering and Technology**, v. 3, n. 2, p. 331-333, 2013.

BAL, B. C. Effects of heat treatment on the physical properties of heatwood and sapwood of *Cedrus libani*. **Bioresources**, v. 8, n. 1, p. 211-219, 2013.

BALLARIN, A. W.; PALMA, H. A. L. Propriedade de resistência e rigidez da madeira juvenil e adulta de *Pinus taeda* L. **Árvore**, v. 27, n. 3, p. 371-380, 2003.

BALLONI, C. J. V. **Caracterização física e química da madeira de *Pinus elliottii***. 2009. 42 f. Monografia (Monografia em Engenharia Industrial) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Itapeva, São Paulo.

BATISTA, D. C.; TOMASELLI I.; KLITZKE R. J. Efeito do tempo e da temperatura de modificação térmica na redução do inchamento máximo da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 3, p. 533-540, 2011.

BEKHTA, P.; NIEMZ, P. Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. **Holzforschung**, v. 57, p. 539–546, 2003.

BEZERRA, A. L. F.; NAPPI, S. C. B. Identificação das cores de fachadas de edificações históricas. **Revista Museologia e Patrimônio**, v. 5, n. 1, p. 69-86, 2012.

BLANCHARD, V.; BLANCHET, P. Color stability for wood products during use: effects of inorganic nanoparticles. **Bioresources**, v. 6, n. 2, p. 1219-1229, 2011.

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**, v. 8, n. 3, p. 193-208, 2006.

BORGES, L. M.; QUIRINO, W. F. Higroscopicidade da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* tratado Termicamente. **Revista Biomassa & Energia**, v. 1, n. 2, p. 173- 182, 2004.

BORREGA, M., KARENLAMPI, P. P. Hygroscopicity of heat-treated Norway spruce (*Picea abies*) wood. **European. Journal. Wood Products**. v. 68, p. 233-235, 2010.

BOURGOIS, P. J.; BARTHOLIN, M. C.; GUYONNET, R. Thermal treatment of wood: analysis of the product. **Wood Science Technology**, v. 23, p. 303-310, 1989.

BOURGOIS, P. J.; JANIN, G.; GUYONNET, R. La mesure de couleur. Une methode d'étude et d'optimisation des transformations chimiques du bois thermolyse. **Holzforschung**, v. 45, n. 5, p. 377–382, 1991.

BRITO, J. O. Estudo preliminar de retificação térmica da madeira de eucalipto. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 7, Curitiba, 1993. Anais. Curitiba: SBS/ SBEF, 1993, p. 774.

BRITO, J. O.; GARCIA, J. N.; BORTOLETTO, G. J.; PESSOA, A. M. C.; SILVA, P. H. M. Densidade básica e retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis* submetida a diferentes temperaturas de termorretificação. **Cerne**, v. 12, n. 2, p. 182-188, 2006.

BRITO, J. O.; SILVA, F. G.; LEÃO, M. M.; ALMEIDA, G. Chemical composition changes in *Eucalyptus* and *Pinus* woods submitted to heat treatment. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8545–8548, 2008.

BROSSE, N.; EL HAGE, H.; CHAOUCH, M.; PÉTRISSANS, M.; DUMARÇAY, S.; GÉRARDIN, P. Investigation of the chemical modifications of beech wood lignin during heat treatment. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 1721-1726, 2010.

BURTIN, P.; JAY-ALLEMAND, C.; CHARPENTIER, J. P.; JANIN, G. Modifications of Hybrid Walnut (*Juglans nigra* 23 x *Juglans regia*) Wood Colour and Phenolic Composition Under Various Steaming Conditions. **Holzforschung**, v. 54, p. 33–38, 2000.

CADEMARTORI, P. H. G.; SANTOS, P. S. B.; SERRANO, L.; LABIDI, J.; GATTO, D. A. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of Gympie messmate wood. **Industrial Crops and Products**. v.45, p. 360-366, 2013.

CAI, X. **Wood modification for valued-added application using nanotechnology based approaches**. 2007. 259 f. Tese (Doutorado em Ciência da Madeira) – Université Laval, Québec.

ÇAKIR, B. A.; BUDAMA, L.; TOPEL, O.; HODA, N. Synthesis of ZnO nanoparticles using PS-b-PAA reverse micelle cores for UV protective, self-cleaning and antibacterial textile applications. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 414, p. 132–139, 2012.

CALONEGO, F. W. **Efeito da termorretificação nas propriedades físicas, mecânicas e na resistência a fungos deterioradores da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill. ex. Maiden**. 2009, 149 f. Tese (Doutorado em Agronomia – Energia na Agricultura) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Botucatu.

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, p. 453–460, 2012.

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, 2001.

CANDELIER, K.; DUMARÇAY, S.; PÉTRISSANS, A.; DESHARNAIS, L.; GÉRARDIN, P.; PÉTRISSANS, M. Comparison of chemical composition and decay durability of heat treated wood cured under different inert atmospheres: Nitrogen or vacuum. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 677-681, 2013.

CAO, Y.; LU, J.; HUANG, R. Increased dimensional stability of Chinese fir through steam-heat treatment. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, p. 441–444, 2012.

CASANOVA, M. C. R. **Síntese, Caracterização e estudo da estabilidade de nanopartículas metálicas estabilizadas com polielectrólitos e tióis**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos.

CHANG, S. T.; HON, D. S. N.; FEIST, W. C. Photodegradation and photoprotection of wood surfaces. **Wood Fiber Science**, n.2, p. 104-117, 1982.

CHAOUCH, M.; PÉTRISSANS, M.; PÉTRISSANS, A.; GÉRARDIN, P. Use of wood elemental composition to predict heat treatment intensity and decay resistance of different softwood and hardwood species. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 2255-2259, 2010.

CLAUSEN, C. A.; GREEN III, F.; NAMI KARTAL, S. Weatherability and Leach Resistance of Wood Impregnated with Nano-Zinc Oxide. **Nanoscale Research Letters**, v.5, p. 1464–1467, 2010.

CLAUSEN, C. A., NAMI KARTAL, S.; ARANGO, R. A.; GREEN III, F. The role of particle size of particulate nano-zinc oxide wood preservatives on termite mortality and leach resistance. **Nanoscale Research Letters**, v.6, p. 427, 2011.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 23, p. 14-19, 2007.

DEKA, M.; HUMAR, M.; REP, G.; KRICEJ, B.; SENTJURC, M.; PETRIC, M. Effects of UV light irradiation on colour stability of thermally modified, copper ethanolamine treated and non-modified wood: EPR and DRIFT spectroscopic Studies. **Wood Science and Technology**, v. 42, p. 5-20, 2008.

DERBYSHIRE, H.; MILLER, E. R.; TURKULIN, H. Investigations into the photodegradation of wood using microtensile testing Part 1: The application of microtensile testing to measurement of photodegradation rates. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 53, p. 339-345, 1995.

DHOKE, S. K.; BHANDARI, R.; KHANNA, A. S. Effect of nano-ZnO addition on the silicone-modified alkyd-based waterborne coatings on its mechanical and heat-resistance properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 39-46, 2009.

DING, T.; GU, L.; LI, T. Influence of steam pressure on physical and mechanical properties of heat-treated Mongolian pine lumber. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 69, p. 121–126, 2011.

DIRCKX, O.; TRIBOULOT-TROUY, M.C.; MERLIN, A.; DEGLISE, X. Modifications de la couleur du bois d'Abies grandis exposé à la lumière solaire. **Annals of Forest Science**, v. 49, p. 425-447, 1992.

DUBEY, M. K.; PANG, S.; WALKER, J. Effect of oil heating age on colour and dimensional stability of heat treated *Pinus radiata*. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 69, p. 255-262, 2011.

ERSHAD-LANGROUDI, A.; RAHIMI, A. Synthesis and characterisation of nano silica-based coatings for protection of antique articles. **International Journal of Nanotechnology**, v. 6, n. 10/11, 2009.

ESTEVEES, B.; MARQUES, A. V.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Heat-induced colour changes of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. **Wood Science and Technology**, v. 42, p. 369–384, 2008a.

ESTEVEES, B.; MARQUES, A. V.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. Influence of steam heating on the properties of pine (*Pinus pinaster*) and eucalypt (*Eucalyptus globulus*) wood. **Wood Science and Technology**, v. 41, n. 3, p. 193-207, 2007.

ESTEVEES, B. M.; DOMINGOS, I. J.; PEREIRA, H. M. Pine wood modification by heat treatment in Air. **Bioresources**, v. 3, n.1, p- 142-154, 2008b.

ESTEVEES, B.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: a review. **Bioresources**, v. 4, n. 1, p.370 -404, 2009.

EVANS, P. D.; THAY, P. D.; SCHMALZL, K. J. Degradation of wood surfaces during natural weathering. Effects on lignin and cellulose and on the adhesion of acrylic latex primers. **Wood Science and Technology**, v. 30, p. 411-422, 1996.

EVANS, P. D.; OWEN, N. L.; WEBSTER, R. D. Weathering and photostability of benzoylated wood. **Polymer Degradation and Stability**, n. 76 , p. 291–303, 2002.

FARKAS, C. **Tecnologia da cor e aparência**. São Paulo: Apostila Desenvolvida pela Tecnocor Serviços, p.171, 2008.

FEIST, W. C. Finishing wood for exterior use. In: CARTER, R. M. Proceedings 87318 – Finishing Eastern hardwoods. Madison: p. 185- 198, 1983. In: PASTORE, T.C.M. **Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopias raman (FT-RAMAN), de refletância difusa no infravermelho (DRIFT) e no visível (CIE-L*a*b*)**. 2004. 37 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade de Brasília, Brasília.

FENGEL, D.; WEGENER, G. 1989. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Walter de Grueter, New York, Berlin, p.614.

FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION. 2003. **ThermoWood® Handbook**. Finland: Helsinki, 66 p.

GARCIA, R. A.; CARVALHO, A. M.; LATORRACA, J. V. F.; MATOS, J. L. M.; SANTOS, W. A.; SILVA, R. F. M. Nondestructive evaluation of heat-treated *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden wood using stress wave method. **Wood Science and Technology**, v. 46, p. 41-52, 2012.

GEORGE, B.; SUTTIE, E.; MERLIN, A.; DEGLISE, X. Photodegradation and photostabilisation of wood e the state of the art. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 268- 274, 2005.

GONÇALEZ, J. C.; JANIN, G.; SANTORO, A. C. S.; COSTA, A. F.; VALLE, A. T.

Colorimetria quantitativa: uma técnica objetiva de determinar a cor da madeira. **Brasil Florestal**, v. 20, n. 72, p. 47-58, 2001.

GONZÁLEZ-PENA, M. M.; HALE, M. D. C. Colour in thermally modified wood of beech, Norway spruce and Scots pine Part 1: Colour evolution and colour changes. **Holzforschung**, v. 63, p. 385-393, 2009.

GONZÁLEZ-PENA, M. M.; CURLING, S. F.; HALE, M. D. C. On the effect of heat on the chemical composition and dimensions of thermally-modified wood. **Polymer Degradation and Stability** v. 94, p. 2184–2193, 2009.

GOUVEIA, F. N. **Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétrica de madeiras tropicais**. 2008. 124 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade de Brasília, Brasília.

GUNDUZ , G. A.; AYDEMIR D.; KORKUT, S. The Effect of Heat Treatment on Some Mechanical Properties and Color Changes of Uludag Fir Wood. **Drying Technology**, v. 28, p. 249–255, 2010.

GUNDUZ , G. A.; AYDEMIR D.; KARAKAS, G. The effects of thermal treatment on the mechanical properties of wild Pear (*Pyrus elaeagnifolia* Pall.) wood and changes in physical properties. **Materials and Design**, v. 30, p. 4391–4395, 2009.

HAKKOU, M.; PÉTRISSANS, M.; ZOULALIAN, A.; GÉRARDIN, P. Investigation of wood wettability changes during heat treatment on the basis of chemical analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, p. 1-5, 2008.

HAMAVIRIYAPORNWATTANA, N.; SOMBATSOMPOP, N.; MARKPIN, T.; KOSITCHAIYONG, A.; WIMOLMALA, E. Solar reflectance, surface adhesion, and thermal conductivity of wood/natural rubber composite sheet with TiO₂/polyurethane topcoat for roofing applications. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 18, n. 3, p. 184-191, 2012.

HILLIS, W. E. High temperature and chemical effects on wood stability. **Wood Science and Technology**, v. 18, p. 281-293, 1984.

HILTUNEN, E.; MONONEN, K.; ALVILA, L.; PAKKANEN, T. T. Discolouration of birch wood: analysis of extractives from discoloured surface of vacuum-dried Europeanwhite birch (*Betula pubescens*) board. **Wood Science and Technology**, v. 42, p. 103–115, 2008.

HOMAN, W. J.; JORISSEN, A. J. Wood modification developments. **Heron Journal**, v. 49, n. 4, p. 361-386, 2004.

HON, D. N. S.; CHANG, S. T. Photoprotection of wood surfaces by wood-ion complexes. **Wood and Fiber Science**, v. 17, n. 1, 1985.

HON, D. N. S.; CHANG, S. T. Surface Degradation of Wood by Ultraviolet Light. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 22, p. 2227-2241, 1984.

HUANG, X.; KOCAEFE, D.; KOCAEFE, Y.; BOLUK, Y., KRAUSE, C. Structural analysis of heat-treated birch (*Betula papyrifera*) surface during artificial weathering. **Applied Surface Science**, v. 264, p.117– 127, 2013.

HUANG, X.; KOCAEFE, D.; KOCAEFE, Y.; BOLUK, Y., PICHETTE, A. Study of the degradation behavior of heat-treated jack pine (*Pinus banksiana*) under artificial sunlight irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 28, p. 1197-1214, 2012.

HUMAR, M.; PETRIC, M.; POHLEVEN, F.; DESPOT, R. Upgrading of spruce wood with ethanolamine treatment. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 61, p. 29–34, 2003.

HUMAR, M.; BOKAN, M.; AMARTEY, S. A. ; SENTJURC, M.; KALAND, P.; POHLEVEN, F. Fungal bioremediation of copper, chromium and boron treated wood as studied by electron paramagnetic resonance. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 53, p. 25-32, 2004.

ISHIGURI, F.; MASUBUCHI, N.; YOKOTA, S.; YOSHIZAWA, N. Changes in the physical and chemical properties of six Japanese softwoods caused by lengthy smoke-heating treatment. **Journal of Wood Science**, v. 51, p. 161–166, 2005.

JANIN, G. La mesure de la couleur du bois. Intérêts agronomique, technologique et économique. In: **Mesure instrumentation - contrôle-automatisme (MICA)**, Séminaire couleurs et lumière, MICA, Montreuil, 1988.

KAMDEM, D. P.; GRELIER, S. Surface roughness and color change of copper amine and uv absorber-treated red maple (*Acer rubrum*) exposed to artificial ultraviolet light. **Holzforschung**, v. 56, p. 473–478, 2002.

KAMDEM, D. P.; PIZZI, A.; JERMANNAUD, A. Durability of heat-treated wood. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 60, p. 1-6, 2002.

KATAOKA, Y.; KIGUCHI, M. Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy. **Journal Wood Science**, v. 47, p. 325–327, 2001.

KATAOKA, Y.; KIGUCHI, M.; SAM WILLIAMS, R. Violet light causes photodegradation of wood beyond the zone affected by ultraviolet radiation. **Holzforschung**, v. 61, p. 23–27, 2001.

KOCAEFE, D.; PONCSAK, S.; DORÉ, G.; YOUNSI, R. Effect of heat treatment on the wettability of white ash and soft maple by water. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 66, p. 355–361, 2008.

KOCH, G.; JÜRGEN PULS, J.; BAUCH, J. Topochemical Characterisation of Phenolic Extractives in Discoloured Beechwood (*Fagus sylvatica* L.). **Holzforschung**, v. 57, p. 339–345, 2003.

KOLEKTOR NANOTESLA INSTITUT. Zinc oxide (ZnO) particles. Disponível em www.kolektor.si Acessado em 02/07/2012.

KONICA MINOLTA SENSING Inc. **Comunicação precisa da cor: Controle de qualidade da percepção à instrumentação**, 1998. 59 p.

KUMAR, A.; GUPTA, A.; SHARMA, K. V.; NASIR, M. Use of aluminum oxide nanoparticles in wood composites to enhance the heat transfer during hot-pressing. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 71, p.193–198, 2013.

KUO, M.; HU, N. Ultrastructural changes of photodegradation of wood surfaces exposed to UV. **Holzforschung**, v. 45, p. 347-353, 1991.

LANDRY, V.; RIEDL, B.; BLANCHET, P. Alumina and zirconia acrylate nanocomposites coatings for wood flooring: Photocalorimetric characterization. **Progress in Organic Coatings**, v. 61, p. 76–82, 2008.

LEARY, G. Photochemical production of quinoid structures in wood. **Nature**, v. 217, p.672-673, fev. 1968.

LEI, W.; DENG, Y. E.; ZHOU M.; XUAN, L.; FENG, Q. Mechanical properties of nano SiO₂ filled gypsum particleboard. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 16, p. 361-364, 2006.

LEPAGE, E. S. **Manual de preservação de madeiras**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1986.

LESAR, B.; MATJAZ, P.; PETRIC, M.; SKAPINB, A. S.; HUMAR, M. Wax treatment of wood slows photodegradation. **Polymer Degradation and Stability**, n. 96, p. 1271-1278, 2011.

LI, J.; HENRIKSSON, G.; GELLERSTEDT, G. Carbohydrate reactions during high-temperature steam treatment of aspen wood. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 125, p. 175-188, 2005.

LOPES, J. O. **Uniformidade e estabilidade da cor da madeira termorretrificada de *Tectona grandis* L. f.** 2012. 72 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

LOWRY, M. S.; HUBBLE, D. R.; WRESSELL, A. L.; VRATSANOS, M. S.; PEPE, F. R.; HEGEDUS, C. R. Assessment of UV-permeability in nano-ZnO filled coatings via high through put experimentation. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 5, n. 2, p. 233-239, 2008.

LUOSTARINEN, K. **Effects of environmental and internal factors of trees and timber treatment on colour of dried birch (*Betula pendula*) wood.** 2006. 24 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Faculty of Forestry, University of Joensuu, Joensuu.

MADY, F. T. M. **Conhecendo a madeira: informações sobre 90 espécies comerciais**. Manaus: SEBRAE/AM/Programa de Desenvolvimento Empresarial e Tecnológico, 2000. 212 p.

- MAHLBERG, R.; NIEMI, H. E. M.; DESNESC, F.; ROWELL, R. M. Effect of oxygen and hexamethyldisiloxane plasma on morphology, wettability and adhesion properties of polypropylene and lignocellulosics. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 18, p. 283–297, 1998.
- MAHLTIG, B.; BOTTCHE, H.; RAUCH, K.; DIECKMANN, U.; NITSCHKE, R.; FRITZ, T. Optimized UV protecting coatings by combination of organic and inorganic UV absorbers. **Thin Solid Films**, v. 485, p. 108 – 114, 2005.
- MAHR, M. S.; HUBERT, T.; SABEL, M.; SCHARTEL, B.; BAHR, H.; MILITZ, H. Fire retardancy of sol–gel derived titania wood-inorganic composites. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 6849–6861, 2012.
- MARTON, J. M.; FELIPE, M. G. A.; SILVA, J. B. A. avaliação de carvões ativos e das condições de adsorção no tratamento do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana empregando planejamento de experimentos. **Revista Analytica**, n. 3, p. 45-53, 2003.
- MCDONALD, A.; FERNANDEZ, M.; KREBER, B. Chemical and UV–VIS spectroscopic study on kiln brown stain formation in Radiata pine. In: 9th INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 1997, Montréal. **Proceedings...** Montréal, v. 70, p. 1-5, 1997.
- METSÄ-KORTELAINEN, S.; ANTIKAINEN, T.; VIITANIEMI, P. The water absorption of sapwood and heartwood of Scots pines and Norway spruce heat-treated at 170°C, 190°C, 210°C and 230°C. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 64, n. 3, p. 192-197, 2006.
- METSÄ-KORTELAINEN, S.; PAAJANEN, L.; VIITANEN, H. Durability of thermally modified Norway spruce and Scots pine in above-ground conditions. **Wood Material Science and Engineering**, v. 6, p. 1-7, 2011.
- MICHOT, S. **Classification subjective des parquets de chêne: rapport de stage**. Epinal: Université de Nancy, p. 48, 1994.
- MIKLECIC, J.; KASA, A.; JIROUS-RAJKOVIC, V. Colour changes of modified oak wood in indoor environment. **European Journal Wood Products**, v. 70, p. 385–387, 2012.
- MILITZ, R. Heat treatment technologies in Europe: Scientific background and technological state-of-art. In: CONFERENCE ON ENHANCING THE DURABILITY OF LUMBER AND ENGINEERED WOOD PRODUCTS, 2002, Kissimmee, Orlando. **Proceedings...** Madison: Forest Products Society, Madison, 2002.
- MITSUI, K. Changes in color of spruce by repetitive treatment of light-irradiation and heat treatment. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 64, p. 243-244, 2006.
- MITSUI, K. Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 62, p. 23-30, 2004.
- MITSUI, K.; TAKADA, H.; SUGIYAMA, M.; HASEGAWA, R. Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment Part 1. Effect of treatment conditions on the change in color. **Holzforschung**, v. 55, p. 601–605, 2001.

MITSUI, K.; MURATA, A.; TSUCHIKAWA, S.; KOHARA, M. Wood photography using light irradiation and heat treatment. **Color Research and Application**, v. 29, n. 4, p. 312-316, 2004.

MIYAFUJI, H.; SAKA, S. Na₂O-SiO₂ wood-inorganic composites prepared by the sol-gel process and their fire-resistant properties. **Journal Wood Science**, v. 47, p. 483-489, 2001.

MIYAFUJI, H.; SAKA, S. Fire-resisting properties in inorganic composites and several TiO₂ woodtheir topochemistry. **Wood Science and Technology**, v. 31, p. 449-455, 1997.

MOON, R. J.; FRIHART, C. R.; WEGNER, T. Nanotechnology Applications in the Forest Products Industry. **Forest Products Journal**, v. 55, n. 5, 2006.

MÖTTÖNEN, K.; ALVILA, L.; PAKKANEN, T. CIELab Measurements to determine the role of felling season, log storage and kiln drying on coloration of silver Birch wood. **Scandinavian Journal Forest Research**, v. 17, p. 179-191, 2002.

MOURA, L. F.; BRITO, J. O. Efeito da termorreificação sobre as propriedades colorimétricas das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **Scientia Forestalis**, v. 39, n. 89, p. 69-76, 2011.

NANOVATIONS. Disponível em <http://www.nanovations.com.au> Acessado em 30/06/2012.

NAUM, J. H.; BAIDINS, A.; MARGANSKI, R. E. TiO₂ pigment technology: a review. **Progress in Organic Coatings**, v. 20, p. 105-138, 1992.

NUNES, C. S. **Propriedades tecnológicas e qualidade de adesão de madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* termorreificadas**. 2012, 12 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

NUOPPONEN, M.; WIKBERG, H.; VUORINEN, T.; MAUNU, S. L.; JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. Heat-treated softwood exposed to weathering. **Journal Applied Polymer Science**, v. 91, n. 4, p. 2128-2134, 2003.

OLIVEIRA, J. L. **Uniformidade e estabilidade da cor da madeira termorreificada de *Tectona grandis*** L. f. 2012. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

OLTEAN, L.; TEISCHIINGER, A.; HANSMANN, C. Wood surface discoloration due to simulated indoor sunlight exposure. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 66, p. 51–56, 2008.

OYARCE, C. D. B. **Modification of wood color via electroheating technology**. 2006. 56 f. Dissertação (Master of Science) – University of Idaho, Idaho.

PACIFIC NANOTECH. Disponível em <http://www.pacificnanotech.co.nz> Acessado em 30/06/2012.

PANDEY, K.K. Study of the effect of photo-irradiation on the surface chemistry of wood. **Polymer Degradation Stability**, v. 90, n. 1, p. 9–20, 2005.

PASTORE, T. C. M. **Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopias raman (ft-raman), de refletância difusa no infravermelho (drift) e no visível (CIE-L*a*b*)**. 2004. 37 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade de Brasília, Brasília.

PETRIC, M.; KRICEJ, B.; HUMAR, M.; PAVLIC, M.; TOMAZIC, M. Patination of cherry wood and spruce wood with ethanalamine and surface finishes. **Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions**, v. 87, B3, p. 149-234, 2004.

PINCELLI, A. L. S. M.; BRITO, J. O.; CORRENTE, J. E. Avaliação da termorreificação sobre a colagem na madeira de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **Scientia Forestalis**, n. 61, p. 122-132, 2002.

POUBEL, D. S. **Efeito da termorreificação nas propriedades tecnológicas da madeira normal e de compressão de *Pinus caribaea* Morelet**. 2011. 23 p. Monografia (Titulação em Engenharia florestal) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

PRIADI, T.; HIZIROGLU, S. Characterization of heat treated wood species. **Materials and Design**, v. 49, p. 575–582, 2013.

RAPP, A. O. Review on Heat Treatments of Wood. In: SPECIAL SEMINAR HELD IN ANTIBES, FRANCE. **Proceedings...** Brussels, Belgium: European Commission Research Directorate, p. 68, 2001.

RILLING, E. A.G. **Madeiras tratadas com calor**. TWBrazil, 2010, 7 p.

ROUMELI, E.; PAPADOPOULOU, E.; PAVLIDOU, E.; VOURLIAS, G.; BIKIARIS, D.; PARASKEVOPOULOS, K. M.; CHRISAFIS, K. Synthesis, characterization and thermal analysis of urea–formaldehyde/nanoSiO₂ resins. **Thermochimica Acta**, v. 527, p. 33–39, 2012.

ROSU, D.; TEACA, C. A.; BODIRLAU, R.; ROSU, L. FTIR and color change of the modified wood as a result of artificial light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology**, v. 99, p.144–149, 2010.

ROWELL, R. M.; **Handbook of wood chemistry and woodcomposites**. Estados Unidos: Editora CRC Press, 2005.

ROY, C.; PAKDEL, H.; BROUILLARD, D. The role of extractives during vacuum pyrolysis of wood. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 41, p. 337-348, 1990.

SAHA, S.; KOCAEFE, D.; SARKAR, D. K.; BOLUK, Y.; PICHETTE, A. Effect of TiO₂-containing nano-coatings on the color protection of heat-treated jack pine. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 8, n. 2, p. 183-190, 2011.

SALARI, A.; TABARSA, T.; KHAZAEIAN, A.; SARAEIAN, A. Improving some of applied properties of oriented strand board (OSB) made from underutilized low quality paulownia (*Paulownia fortunei*) wood employing nano-SiO₂. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 1–9, 2013.

SANTOS, E. T. **Inserção de nanoparticulas metálicas em resina de epóxi: Estudos espectros cópico**. 2011. Mestrado (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão.

SASS, K. A comparison of application methods for the wood coatings market. **RadTech Report**, p.51-56, Mai/Jun, 2006.

SCHNABEL, T.; ZIMMER, B.; PETUTSCHNIGG, A. J. Onthemodelling of colour changes of wood surfaces. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 67, p. 141–149, 2009.

SHI, J. L.; KOCAEFE, D. AMBURGEY, T.; ZHANG, J. Acomparative study on brown-rot fungus decay and subterranean termite resistance of thermally-modified and ACQ-C-treatedwood. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 65, p. 353–358, 2007.

SHUPE, T.; PIAO, C.; LUCAS, C. The termiticidal properties of superhydrophobic wood surfaces treated with ZnO nanorods. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, p. 531–535, 2012.

SILVA, J. C. **Caracterização da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden de diferentes idades, visando sua utilização na indústria moveleira**. 2002. Tese (Doutorado em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

SRINIVAS, K.; PANDEY, K. K. Photodegradation of thermally modified wood. **Journal of photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 117, p. 140 -145, 2012.

SUNDQVST, B. Color response of Scots pine (*Pinus sylvestris*), Norway spruce (*Picea abies*) and birch (*Betula pubescens*) subjected to heat treatment in capillary phase. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 60, p. 106-114, 2002.

SUNDQVST, B. **Colour changes and acid formation in wood during heating**. 2004. 154 f. Tese (Divisions of Wood Material Science) – Luleå University of Technology, Skellefå, Sweden.

SUNDQVIST, B.; MORÉN, T. The influence of wood polymers and extractives on wood colour induced by hydrothermal treatment. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 60, p. 375-376, 2002.

TAGHIYARI, H. R. Fire-retarding properties of nano-silver in solid woods. **Wood Science and Technology**, v. 46, p. 939–952, 2012.

TAGHIYARI, H. R.; HANGAVAR, H.; BIBALAN, O. F. Effects of nanosilver on reduction of hot-pressing time and improvement in physical and mechanical properties of particleboard. **BioResources**, v. 6, n. 4, p. 4067-4075, 2011.

THEANDER O.; BJURMAN J.; BOUTELJE J. B. Increase in the content of low-molecular carbohydrates at lumber surfaces during drying and correlations with nitrogen content, yellowing and mould growth. **Wood Science and Technology**, v. 27, n. 5, p. 381–389, 1993.

TJEERDSMA, B. F.; BOONSTRA, M.; PIZZI, A.; TEKELY, P.; MILITZ, H. Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 56, p. 149-153, 1998.

TJEERDSMA, B. F.; MILITZ, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 63, p. 102–111, 2005.

TOLVAJ, L.; FAIX, O. Artificial ageing of wood monitored by DRIFT spectroscopy and CIE L*a*b* color measurements. 1. Effect of UV light. **Holzforschung**, v. 49, n. 5, p. 397–404, 1995.

TOLVAJ, L.; MITSUI, K. Light source dependence of the photodegradation of wood. **Journal of Wood Science**, v. 51, p. 468–473, 2005.

TOLVAJ, L.; MOLNÁR, S. Colour homogenisation of hardwood species by steaming. **Acta Silvatica et Lignaria Hungarica**, v. 2, p. 105-112, 2006.

TOLVAJ, L.; VARGA, D. Photodegradation of Timber of Three Hardwood Species Caused by Different Light Sources. **Acta Silvatica et Lignaria Hungarica**, v. 8, p. 145–155, 2012.

TRAISTARU, A. A. T.; SANDU, I. C. A.; TIMAR, M. C.; DUMITRESCU, G. L.; SANDU, I. SEM-EDX, water absorption, and wetting capability studies on evaluation of the influence of nano-zinc oxide as additive to paraloid b72 solutions used for wooden artifacts consolidation. **Microscopy Research and Technique**, v. 76, p. 209–218, 2013.

VERONOVSKI, N.; VERHOVSEK, D.; GODNJAVEC, J. The influence of surface-treated nano-TiO₂ (rutile) incorporation in water-based acrylic coatings on wood protection. **Wood Science Technology**, v. 47, p. 317–328, 2013.

VIITANIEMI, P. Thermowood – Modified Wood for Improved Performance. In: Proceedings of wood the ecological material the 4th Eurowood Symposium. 1997. **Proceedings...** Stockholm, Sweden, 1997, p. 67–69.

VIITANIEMI, P.; JÄMSÄ, S. Modification of Wood with Heat Treatment. VTT Research Report Publications 814, Espoo, Finland, 1994. In: NUOPPONEN, M.; VUORINEN, T.; JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. The effects of a heat treatment on the behaviour of extractives in softwood studied by FTIR spectroscopic methods. **Wood Science and Technology**, v. 37, p. 109-115, 2003.

VLAD-CRISTEA, M.; RIEDL, B.; BLANCHET, P.; JIMENEZ-PIQUE, E. Nanocharacterization techniques for investigating the durability of wood coatings. **European Polymer Journal**, v. 48, p. 441-453, 2012.

WANG R.; XIN, J. H.; TAO X. M.; DAOUD, W. A. ZnO Nanorods grown on cotton fabrics at low temperature. **Chemical Physics Letters**, v. 398, p. 250–255, 2004.

WEICHELT, F.; EMMER, R.; FLYUNT, R.; BEYER, E.; BUCHMEISER, M. R.; BEYER, M. ZnO-Based UV Nanocomposites for wood Coatings in Outdoor applications. **Macromolecular, Materials and Engineering**, v. 295, p.130-136, 2010.

ZHANG, Y. M.; YU, Y. L.; YU, W. J. Effect of thermal treatment on the physical and mechanical properties of phyllostachys pubescen bamboo. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 71, p. 61–67, 2013.

YILDIZ, U. C.; YILDIZ, S.; GEZER, E. D. Mechanical and chemical behavior of beech wood modified by heat. **Wood and Fiber Science**, v. 37, n. 3, p. 456 – 461, 2005.

YUTHAVISUTHI, P.; JARUPAN, P.; PECHYEN, C. Modification of mechanical properties by TiO₂ nano-particle for biodegradable materials made from palm oil sludge and activated sludge cake. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 22, p.697–701, 2012.

YU, Y.; JIANG, Z.; WANG, G.; TIAN, G.; WANG, H.; SONG, Y. Surface functionalization of bamboo with nanostructured ZnO. **Wood Science and Technology**, v. 46, p. 781–790, 2012.