

Análises físicas e colorimétricas da madeira de *Pinus* sp. modificada termicamente

Physical and colorimetric analysis of heat treated Pine wood

Dallyene da Silva Poubel¹, Rosilei Aparecida Garcia², Wanessa aparecida dos Santos¹,
Roberto Carlos Costa Lelis² e Lucas Avellar Arantes Vieira³**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: Peso específico 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 o peso específico 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 *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 laboratory electric muffle from Elektro Therm. The physical properties determined were: specific gravity, equilibrium moisture content and their variations after heat treatments and mass loss following treatments. Color 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 specific gravity, 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 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.

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 da madeira, principalmente no aumento da durabilidade natural e redução da 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⁽¹⁾ e Bois Perdure⁽¹⁾, Oil Heat Treatment (OHT), ThermoWood⁽¹⁾ e Plato⁽¹⁾Wood, respectivamente. Nestes tipos de

¹Mestre em Ciências Ambientais e Florestais. UFRRJ - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Seropédica, RJ. E-mail: dallynenepoubel@hotmail.com, wanessa_santosrj@hotmail.com.

²Professor (a) Doutor(a) do departamento de Produtos Florestais. UFRRJ - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Seropédica, RJ. E-mail: rosileigar@gmail.com, lelis@ufrrj.br.

³Aluno de graduação de Engenharia Florestal. UFRRJ - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – Seropédica, RJ. E-mail: lucasavellar@hotmail.com.

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 (ARAUJO 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 Araujo et al. (2012), há divergências entre autores sobre o efeito do tratamento nas características mecânicas da madei-

ra, 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, negativamente suas características estéticas e 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, por conseguinte, 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.

MATERIAL E MÉTODOS

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). Uma tora de 2 m de comprimento e diâmetro médio de 29 cm foi retirada e desdobrada em pranchões de 3 cm de espessura. 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).

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 atingirem 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.

Determinação das propriedades físicas

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

O Peso específico aparente foi determinado 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.

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

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

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 1). O sistema CIE $L^*a^*b^*$ é caracterizado por três diferentes coordenadas (L^* , a^* e b^*) em um espaço de cor tridimensional. A coordenada 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 1) (KONICA MINOLTA SENSING INC, 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 equidis-

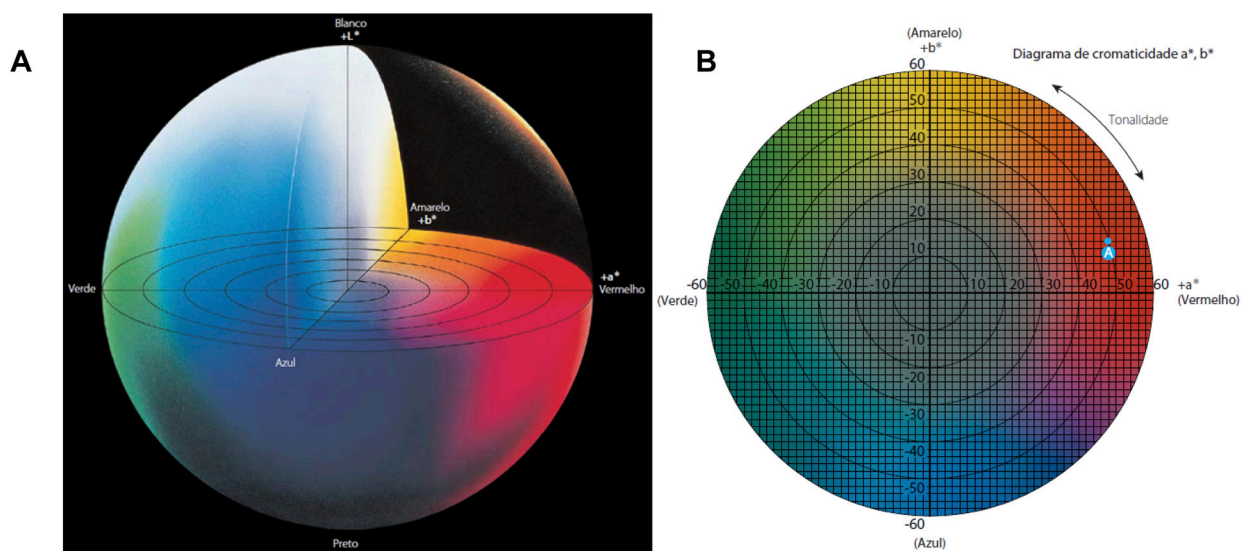


Figura 1. (A) Espaço de cor tridimensional do sistema CIE $L^*a^*b^*$. L^* : luminosidade (eixo preto-branco). a^* e b^* : variáveis cromáticas (eixos verde-vermelho e azul-amarelo, respectivamente). (B) Diagrama de cromaticidade (KONICA MINOLTA SENSING Inc, 1998).

Figure 1. (A) three-dimensional color space of CIE $L^*a^*b^*$. L^* : lightness (black-white axis). a^* and b^* : variable chromatic (red-green and blue-yellow axes, respectively.) (B) chromaticity diagram (KONICA MINOLTA SENSING INC, 1998).

tantes, 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; SUNDQVIST; MOREN, 2002).

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

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

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 Sensing Inc (1998) segundo a norma CIE (1976).

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 (Peso específico aparente antes e após a modificação térmica, variação do Peso específico aparente – Δ pesoesp, 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.

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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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 do Peso específico aparente (Δ pesoesp), 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 pesoesp, 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).

As análises estatísticas não indicaram diferenças significativas entre o Peso específico aparente da madeira antes e após os tratamentos de modificação térmica (Tabela 2). Isso pode ser explicado pelo fato da madeira perder peso numa proporção similar 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 do Peso específico aparente de 0,726 e 0,729 g.cm⁻³, respectivamente, porém ambos diferem do tratamento à 220°C, cuja madeira apresentou um Peso específico médio de 0,663 g.cm⁻³. O mesmo comportamento foi

observado para Δ pesoesp, onde as amostras tratadas a 220°C apresentaram maior variação média de peso específico (0,053 g.cm⁻³) que os demais tratamentos. Estes resultados são similares aqueles encontrados por Silva (2002) que tratou a madeira de *Pinus taeda* e de *Corymbia citriodora* à temperaturas de 160, 180, 200, 220, 240 e 260°C, e concluiu que quanto maior a temperatura, menor será o peso específico aparente devido a 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 comparam-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 apresentaram um teor de umidade de equilíbrio menor que as demais temperaturas. Estes resultados corroboram com estudos de outros autores (BORGES E 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; KARENLAMPI, 2010; 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 na madeira de *Pinus pinaster* tratadas a 190, 200 e 210°C, observaram o mesmo comportamento observado no presente trabalho.

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

Table 1. Mean values for the physical properties of the wood of *Pinus* sp before and after thermal modification.

Temperatura (°C)	Peso específico Aparente (g.cm ⁻³)		Δ pesoesp (g.cm ⁻³)	Teor de umidade (%)		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 (log10). 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.

(Values in parentheses = standard deviation. Values in brackets = logarithmic transformation (log10). Means with the same letter are not statistically different. Uppercase = comparison between the means before and after thermal modification by Student's t test (on the same line). Lowercase = comparison between the mean temperatures by Tukey test (in the same column). ** Significant at 99% probability. * Significant at 95% probability. NS not significant.)

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.

Table 2. T values obtained by Student's t test to compare the physical properties (density and moisture content) wood of *Pinus* sp before and after thermal modification.

Propriedades físicas	Temperatura (°C)		
	180	200	220
Peso específico antes x peso específico 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.

(** Significant at 99% probability. NS not significant.)

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 Balloni (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 e 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).

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; 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).

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,

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.

Table 3. Average values for the colorimetric variables (*L** = lightness, *a** = red hue *b** = yellow hue) the wood of *Pinus* sp before and after thermal modification.

Temperatura (°C)	<i>L*</i>		<i>a*</i>		<i>b*</i>	
	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.

Values in parentheses = standard deviation. Values in brackets = mean of posts made by Kruskal-Wallis test. Means with the same letter are not statistically different. Uppercase = comparison between the means before and after thermal modification by Student's *t* test or sign test (on the same line). Lowercase = comparison between the mean temperatures by Tukey test (in the same column). ** Significant at 99% probability. * Significant at 95% probability. NS not significant.

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.

Table 4. Comparison between the colorimetric variables (L^* = lightness, a^* = red hue b^* = yellow hue) of wood *Pinus* sp before and after thermal modification.

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)	$Z = 2,17^* (n = 36)$	$Z = 4,17^* (n = 36)$	$Z = 5,83^* (n = 36)$

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.

Values in parentheses = standard deviation. Values in brackets = mean of posts made by Kruskal-Wallis test. Means with the same letter are not statistically different. Uppercase = comparison between the means before and after thermal modification by Student's t test or sign test (on the same line). Lowercase = comparison between the mean temperatures by Tukey test (in the same column). ** Significant at 99% probability. * Significant at 95% probability. NS not significant.

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; FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION, 2003).

Comparando-se os valores de b^* antes e após os tratamentos, observam-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.

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.

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.

Table 5. Mean values for the colorimetric changes (ΔL^* , Δa^* , Δb^*) and total color change (ΔE^*_{ab}) the wood of *Pinus* sp after thermal modification.

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.

Values in parentheses = standard deviation. Values in brackets = mean of posts made by Kruskal-Wallis test. Means with the same letter are not statistically different. ** Significant at 99% probability. NS not significant.

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 2), 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 e observou o mesmo comportamento.

Fengel e 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 cro-

móforos, 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-se 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 (AHAJJI et al., 2009; AKYILDIZ et al., 2009; BEKHTA; NIEMZ, 2003;

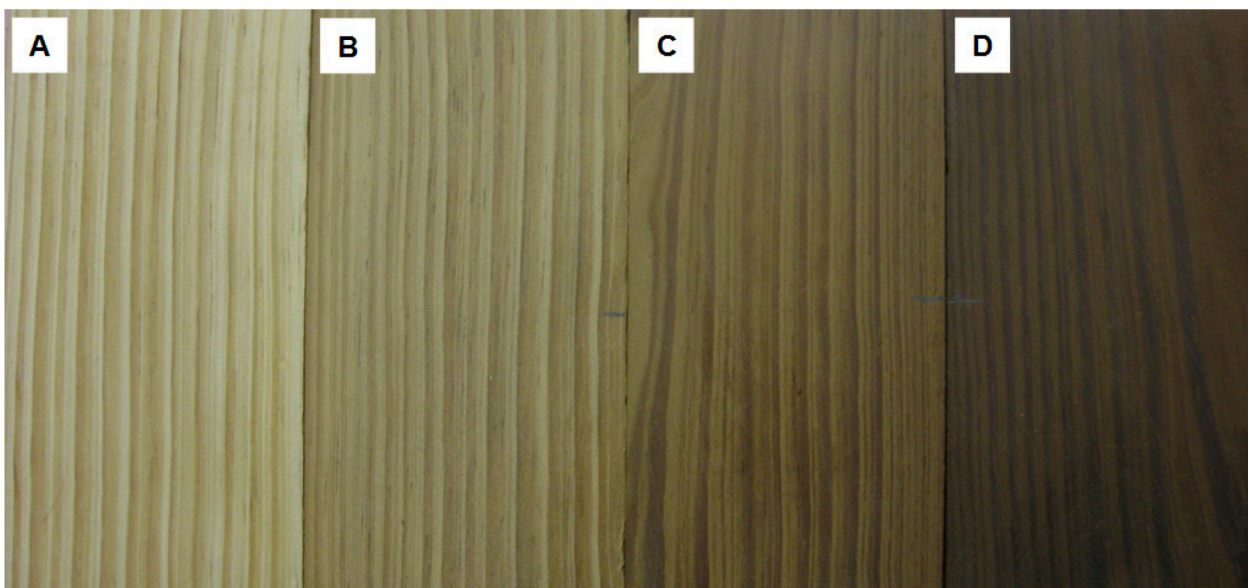


Figura 2. Alteração da cor da madeira de *Pinus* sp após a modificação térmica. A: madeira original. B-D: madeiras tratadas à 180, 200 e 220°C, respectivamente. (Fonte: Poubel, 2014).

Figure 2. Discoloration of wood of *Pinus* sp after thermal modification. A: Original wood. B-D: wood treated at 180, 200 and 220° C, respectively.

BURTIN et al., 2000; ESTEVES et al., 2008; 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 homogeneamente pela árvore aumentando em direção à medula e diminuindo em relação ao topo (LEPAGE et al., 1986; LOPES, 2012).

CONCLUSÕES

A modificação térmica não afetou o peso específico 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, por conseguinte, pode possivelmente influenciar na resistência mecânica, que é um fator relevante e pode afetar determinadas aplicações.

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

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*, New York, v. 43, n.1-2, 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*, New York, v. 41, n. 3, p. 281-289, 2007.

AKYILDIZ, M. H.; ATEŞ, S.; OZDEMİR, H. Technological and chemical properties of heat-treated Anatolian black pine wood. *African Journal of Biotechnology*, South Africa, v. 8, n. 11, p. 2565-2572, 2009.

ALLEGRETTI, O.; BRUNETTI, M.; CUCCUI, I.; FERRARI, S.; NOCELLI, M.; TERZIEV, N. Thermovacuum modification of Spruce (*Picea abies* Kart.) and Fir (*Abies alba* Mill.) wood. *Bioresources*, Raleigh, v. 7, n. 3, p. 3656-3669, 2012.

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*, Dordrecht, v. 47, p. 583-598, 2012.

ARAUJO, S. O.; VITAL, B. R.; MENDOZA, Z. M. S. H.; VIEIRA, T. A.; CARNEIRO, A. C. O. Propriedade de madeiras termorretificadas de *Eucalyptus grandis* e SP. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, v. 40, n. 95, p. 327-336, 2012.

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

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

BEKHTA, P.; NIEMZ, P. Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. *Holzforschung*, Berlin, v. 57, n. 5, p. 539-546, 2003.

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

- BORREGA, M.; KARENLAMPI, P. P. Hygroscopicity of heat-treated Norway spruce (*Picea abies*) wood. **European Journal of Wood and Wood Products** Berlin, v. 68, n. 2, p. 233-235, 2010.
- 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 termorreificação. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 182-188, 2006.
- 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.
- 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, n. 9, 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**, Berlin, v. 54, n. 1, 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.
- 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**, Berlin, v. 70, n. 4, p. 453-460, 2012.
- ESTEVES, 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**, New York, v. 42, n. 5, p. 369-384, 2008.
- ESTEVES, 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**, New York, v. 41, n. 3, p. 193-207, 2007.
- ESTEVES, B.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: a review. **Bioresources**, Raleigh, v. 4, n. 1, p. 370-404, 2009.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989, 614 p.
- FINNISH THERMOWOOD ASSOCIATION. **ThermoWood® Handbook**. Finland: Helsinki, 2003, 66 p.
- 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**, Berlin, v. 63, n. 4, p. 385-393, 2009.
- 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, n. 2, p. 249-255, 2010.
- KAMDEM, D. P.; PIZZI, A.; JERMANNAUD, A. Durability of heat-treated wood. **Holz als Roh-und Werkstoff**, Berlin, v. 60, n. 1, p. 1-6, 2002.
- 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**, Berlin, v. 66, n. 5, p. 355-361, 2008.
- KONICA MINOLTA SENSING INC. **Comunicação precisa da cor: Controle de qualidade da percepção à instrumentação**, 1998. 59 p.
- LEPAGE, E. S. **Manual de preservação de madeiras**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1986. 2 v.
- LOPES, J. O. **Uniformidade e estabilidade da cor da madeira termorreificada de *Tectona grandis* L. f.** 2012. 72 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2012.
- MCDONALD, A.; FERNANDEZ, M.; KREBER, B. Chemical and UV-VIS spectroscopic study on kiln brown stain formation in Radiata pine. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9., 1997, Montréal. **Proceedings...** Montréal, 1997, v. 70, p. 1-5.

- 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. **Proceedings...** Madison: Forest Products Society, 2002.
- 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**, Berlin, v. 55, n. 6, p. 601–605, 2001.
- NUNES, C. S. **Propriedades tecnológicas e qualidade de adesão de madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* termorretrificadas.** 2012, 56 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Florestais) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2012.
- PINCELLI, A. L. S. M.; BRITO, J. O.; CORRENTE, J. E. Avaliação da termorretrificação sobre a colagem na madeira de *Eucalyptus saligna* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **cientia Forestalis**, Piracicaba, n. 61, p. 122-132, 2002.
- POUBEL, D. S. **Efeito da termorretrificação 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, 2011.
- POUBEL, D. S. **Estabilidade da cor da madeira de *Pinus* modificada termicamente e tratada com nanopartículas.** 2014. 78 p. Dissertação (Mestrado em ciências ambientais e florestais) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2014.
- 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: European Commission Research Directorate, p. 68, 2001.
- RILLING, E. A.G. **Madeiras tratadas com calor.** Ponta Grossa: TWBrazil, 2010, 7 p.
- 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.
- SUNDQVIST, B. **Colour changes and acid formation in wood during heating.** 2004. 154 p. Tese (Divisions of Wood Material Science) – Luleå University of Technology, Skellefteå, 2004.
- SUNDQVIST, B.; MORÉN, T. The influence of wood polymers and extractives on wood colour induced by hydrothermal treatment. **Holz als Roh-und Werkstoff**, Berlin, v. 60, p. 375-376, 2002.
- 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**, New York, 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**, Berlin, v. 56, p. 149-153, 1998.

Recebido em 05/07/2014
 Aceito para publicação em 23/02/2015

