UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA FACULDADE DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL

APLICAÇÃO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA ESTABILIZAÇÃO COLORIMÉTRICA DE MADEIRAS TROPICAIS

FERNANDO NUNES GOUVEIA

ORIENTADOR: JOAQUIM CARLOS GONÇALEZ

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIA FLORESTAL

PUBLICAÇÃO № EFLD - 003/2008 BRASÍLIA-DF 27 DE FEVEREIRO DE 2008

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA FACULDADE DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL

APLICAÇÃO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA ESTABILIZAÇÃO COLORIMÉTRICA DE MADEIRAS TROPICAIS

FERNANDO NUNES GOUVEIA

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS FLORESTAIS.

Aprovada por:

Joaquim Carlos Gonçalez, Doutor (UnB/FT/EFL) ORIENTADOR

Alexandre Florian da Costa, Doutor (UnB/FT/EFL) EXAMINADOR INTERNO

Ailton Teixeira do Vale, Doutor (UnB/FT/EFL) EXAMINADOR INTERNO

Ghislaine Miranda Bonduelle, Doutora (UFPR) EXAMINADORA EXTERNA

Tereza Cristina M. Pastore, Doutora (LPF/IBAMA) EXAMINADORA EXTERNA

FICHA CATALOGRÁFICA

GOUVEIA, FERNANDO NUNES		
Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização co	olorimétrica de madeiras tropicais	
[Distrito Federal] 2008.		
xiii, 131p., 210 x 297 mm (EFL/FT/UnB, Doutor), Tese de Doutorado em Ciências Florestais		
– Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.		
Departamento de Engenharia Florestal		
1.Tratamento térmico	2. Colorimetria	
3. Infravermelho/DRIFT	4. Estabilização	
I. EFL/FT/UnB	II. Título (série)	

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

GOUVEIA, F. N. (2008). Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétrica de madeiras tropicais. Tese de Doutorado em Ciências Florestais, Publicação EFLD-003/2008, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 131p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Fernando Nunes Gouveia.

TÍTULO: Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétrica de madeiras tropicais.

GRAU: Doutor ANO: 2008

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

2ª Avenida Bloco 1380 casa 01, Núcleo Bandeirante.

71715-044 – Brasília – DF – Brasil.

Fernando Nunes Gouveia

fngouveia@gmail.com

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao nosso bom Deus, que tanto tem me ajudado, derramando continuamente suas bênçãos sobre mim e minha família. Ao meu querido anjo da guarda, que sempre me rege, guarda, protege e ilumina.

À Flávia, minha adorável esposa, por nunca ter desistido de me fazer um homem melhor a cada dia, por seu apoio irrestrito, principalmente nos momentos mais difíceis e por levar em seu ventre o nosso Miguel.

Aos meus pais, Elza e Joaquim e à minha irmã Soraya, por acreditarem em mim e pelo incentivo que me deram durante todos esses anos.

Aos tios e tias, primos e primas que sempre perguntavam: - Nandão, e o doutorado?

Ao Dr. Joaquim Carlos Gonçalez, meu orientador, por sua paciência, ajuda e compreensão.

Aos amigos do Laboratório de Produtos Florestais: Márcia Helena, Sérgio Martinez, Divino Teixeira, Edson Rangel, José Arlete, Tereza Pastore, Alencar Garlet, Lopes, Marcos Santana, Gérson Henrique, Sérgio Almeida, João Anacleto, Mário Rabelo, Mário Siqueira, Sirleide, Ana Cristina, Genivaldo, Eudes, Hugolino, Romário, Fernando Ananias, Ricardo, Júlio César, Marcus Vinícius, Varlone Martins, Fernando Mafra e Evany, pela ajuda em diversos momentos durante a execução deste trabalho e pelo companheirismo.

Aos amigos do curso de pós-graduação em ciência florestal da Universidade de Brasília, Raoni Carneiro, Denizia Macedo e Newton Zerbini, pela amizade e pelos bons momentos.

Aos amigos do Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituo de Química da Universidade de Brasília: Professor Joel, Vianney, Flávia e Cynara.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho fica o meu MUITO OBRIGADO!

Dedico à minha esposa Flávia e ao nosso pequeno Miguel que está por vir.

RESUMO

APLICAÇÃO DE TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA ESTABILIZAÇÃO COLORIMÉTRICA DE MADEIRAS TROPICAIS.

Neste trabalho, amostras de três espécies de madeiras tropicais, *Simarouba amara, Sextonia rubra* e *Cariniana micrantha* foram submetidas a quatro tratamentos térmicos com o objetivo de reduzir a variação da cor da superfície da madeira após um período de 84 horas de irradiação ultravioleta. Os tratamentos utilizados foram: I – temperatura de 150°C por uma hora; II – temperatura de 150°C por duas horas; III – temperatura de 200°C por uma hora; IV – temperatura de 200°C por duas horas. Para acompanhar a variação do teor dos compostos químicos na superfície das amostras foi utilizada uma técnica não-destrutiva, conhecida como DRIFT – Espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier.

O teste foi conduzido em uma estufa de laboratório com ventilação forçada, à pressão atmosférica e sem controle de gases. Foram registrados os valores das variáveis colorimétricas L*, a*, b*, C e h*, de acordo com o Sistema CIELAB 1976, bem com a variação destes parâmetros, ΔL , Δa , Δb e ΔE . Ao final dos tratamentos térmicos as maiores variações de cor foram observadas nas amostras submetidas ao tratamento IV (200°C por duas horas). A análise dos interferogramas DRIFT mostrou que em todas as amostras houve perda de água e degradação das carbonilas. Também foi observado aumento no teor de compostos aromáticos, o que pode indicar uma possível migração de substâncias extrativas de camadas inferiores para a superfície da madeira.

Após o período de exposição à radiação ultravioleta, as amostras de *Simarouba amara* submetidas ao Tratamento III e de *Sextonia rubra*, submetidas ao Tratamento II, apresentaram maior resistência à variação da cor do que amostras não tratadas destas espécies. As amostras de *Cariniana micrantha*, tratadas termicamente, não apresentaram melhorias quanto à fotodegradação.

ABSTRACT

THERMAL TREATMENTS FOR THE COLORIMETRIC STABILIZATION OF TROPICAL HARDWOOD

Three tropical wood species, *Simarouba amara*, *Sextonia rubra* and *Cariniana micrantha*, were submitted to four thermal treatments aiming to improve the resistance to photo degradation after 84 hours of ultraviolet irradiation. The treatments were: I - one hour at 150°C; II - two hours at 150°C; III - one hour at 200°C; IV - two hours at 200°C.

The non-destructive technique known as DRIFT was used to compare the chemical changes of the wood components. The thermal modification was carried out in a common laboratory oven with air circulation at atmospheric pressure and without gas control. The colorimetric parameters of the CIELAB 1976 system: L*, a*, b*, C e h* were measured and the colorimetric variation calculated: ΔL , Δa , Δb e ΔE .

After the application of the thermal treatments the greatest changes in color occurred with samples treated at two hours at 200°C (Treatment IV). The study of the DRIFT's spectra showed that all wood specimens lost water and a migration of the extractives to the wood's surface took place.

After the ultraviolet irradiation period, *Simarouba amara* changed under treatment III and *Sextonia rubra*' specimens were modified under treatment II, showing better performances as compared with the control samples. The thermal modification of *Cariniana micrantha* did not produced any improvement in the wood samples.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO1
	1.1 HIPÓTESE
	1.2 OBJETIVO
•	
2	REVISAO BIBLIOGRAFICA
	2.1 ESPECIES AMAZONICAS
	2.1.1 Louro-vermelho
	2.1.2 Jequitibá-rosa
	2.1.3 Marupá
	2.2 COLORIMETRIA APLICADA A MADEIRA
	2.3 A COR DA MADEIRA
	2.4 FATORES QUE PROMOVEM A ALTERAÇAO DA COR NA
	MADEIRA
	2.5 FOTODEGRADAÇÃO15
	2.5.1 Mecanismos de fotodegradação da madeira19
	2.5.2 Métodos para proteção da madeira contra fotodegradação21
	2.6 Tratamentos térmicos e a madeira22
	2.6.1 Modificações químicas devido à temperatura27
	2.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO29
3	MATERIAIS E MÉTODOS
	3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS
	3.2 DESENHO DO EXPERIMENTO
	3.3 TRATAMENTO TÉRMICO
	3.4 MEDIÇÃO DA COR
	3.5 FOTODESCOLORAÇÃO
	3.6 INFRAVERMELHO
	3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO
•	4.1 COLORIMETRIA DAS MADEIRAS

4.1.1 Efeito do tratamento térmico	47
4.1.2 Efeito da radiação ultravioleta	58
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	79
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
APÊNDICES	87

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Desenho do experimento	5
Tabela 4.1: Parâmetros colorimétricos das madeiras de Simarouba amara, Sextonia rubraCariniana micrantha após climatização4	e 5
Tabela 4.2: Parâmetros colorimétricos das madeiras de Simarouba amara, Sextonia rubraCariniana micrantha em condição natural e após aplicação de quatro tratamentostérmicos	e 7
Tabela 4.3: Variações ocorridas entre os parâmetros colorimétricos das madeiras deSimarouba amara, Sextonia rubra e Cariniana micrantha após aplicação de quatrotratamentos térmicos em relação ao estado natural da madeira4	8
Tabela 4.4: Variação na intensidade das bandas selecionadas para avaliar alterações na superfície das amostras de <i>Simarouba amara</i> , <i>Sextonia rubra</i> e <i>Cariniana micrantha</i> após aplicação de quatro tratamentos térmicos em relação ao estado natural da madeira5	5
Tabela 4.5: Parâmetros colorimétricos das madeiras de Simarouba amara após 12, 36 e 84horas de irradiação ultravioleta (350 nm)	8
Tabela 4.6: Variações ocorridas entre os parâmetros colorimétricos das madeiras deSimarouba amara após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350nm)	9
Tabela 4.7: Parâmetros colorimétricos das madeiras de Sextonia rubra após 12, 36 e 84horas de irradiação ultravioleta (350 nm)6	3
Tabela 4.8: Variações ocorridas entre os parâmetros colorimétricos das madeiras deSextonia rubra após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350nm)6	3
Tabela 4.9: Parâmetros colorimétricos das madeiras de Cariniana micrantha após 12, 36 e84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm)	7
Tabela 4.10: Variações ocorridas entre os parâmetros colorimétricos das madeiras deCariniana micrantha após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350nm)6	8
Tabela 4.11: Varições na intensidade das bandas selecionadas para avaliar alterações nas superfícies das amostras de Simarouba amara, Sextonia rubra e Cariniana micrantha tratadas termicamente após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta	5

Lista de Figuras

Figura 2.1: Espectro Eletromagnético
Figura 2.2: As cores e seus comprimentos de onda de domínio7
Figura 2.3: Distribuição de cores e variáveis colorimétricas no Sistema CIELAB 197610
Figura 2.4: Radical do guaiacol formado após irradiação da madeira19
Figura 2.5: Localização do infravermelho no espectro eletromagnético29
Figura 3.1: Condição natural da madeira das três espécies utilizadas após fase de preparação dos corpos-de-prova
Figura 3.2: Estufa convencional de laboratório com circulação de ar forçada38
Figura 3.3: Espectrocolorímetro Datacolor Microflash 200d
Figura 3.4: Máscara negra utilizada entre o sensor do espectrocolorímetro e as amostras de madeira
Figura 3.5: Reator Fotoquímico Rayonet (b). Carrossel porta amostras (a). Interior do reator com 12 lâmpadas UV (c)
Figura 3.6: Funcionamento de um interferômetro FTIR42
Figura 3.7: Interferômetro Equinox 55 Brucker com acessório DRIFT43
Figura 3.8: Espelho para obtenção do background do Interferômetro43
Figura 4.1: Curvas de refletância das madeiras de <i>Simarouba amara, Sextonia rubra</i> e <i>Cariniana micrantha</i> 46
Figura 4.2: Parâmetro colorimétrico L* das madeiras de <i>Simarouba amara</i> , <i>Sextonia rubra</i> e <i>Cariniana micrantha</i> em condição natural e após aplicação de quatro tratamentos térmicos
Figura 4.3: Parâmetro colorimétrico a* das madeiras de <i>Simarouba amara</i> , <i>Sextonia rubra</i> e <i>Cariniana micrantha</i> em condição natural e após aplicação de quatro tratamentos térmicos
Figura 4.4: Parâmetro colorimétrico b* das madeiras de <i>Simarouba amara</i> , <i>Sextonia rubra</i> e <i>Cariniana micrantha</i> em condição natural e após aplicação de quatro tratamentos térmicos
Figura 4.5: Variações ocorridas entre os parâmetros colorimétricos das madeiras de <i>Simarouba amara, Sextonia rubra</i> e <i>Cariniana micrantha</i> após aplicação de quatro tratamentos térmicos em relação ao estado natural da madeira
Figura 4.6: Curvas de Refletância da madeira de <i>Simarouba amara</i> em condição natural e após aplicação de quatro tratamentos térmicos
Figura 4.7: Curvas de Refletância da madeira de <i>Sextonia rubra</i> em condição natural e após aplicação de quatro tratamentos térmicos
Figura 4.8: Curvas de Refletância da madeira de <i>Cariniana micrantha</i> em condição natural e após aplicação de quatro tratamentos térmicos53

Figura 4.9: Efeito dos tratamentos térmicos aplicados sobre as amostras de <i>Simarouba amara</i> , <i>Sextonia rubra</i> e <i>Cariniana micrantha</i>
Figura 4.10 Comportamento de quatro compostos químicos presentes nas madeiras de <i>Simarouba amara, Sextonia rubra</i> e <i>Cariniana micrantha</i> após aplicação de quatro tratamentos térmicos em relação ao estado natural da madeira
Figura 4.11: Comportamento do parâmetro colorimétrico L* na madeira de <i>Simarouba amara</i> após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm)60
Figura 4.12: Comportamento dos parâmetros colorimétricos a*, b*, C e h* na madeira de <i>Simarouba amara</i> após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm)61
Figura 4.13: Variações ocorridas nos parâmetros colorimétricos da madeira de <i>Simarouba amara</i> após 12, 36 e 84 horas de exposição à radiação ultravioleta (350 nm)61
Figura 4.14: Aparência da madeira de marupá tratada termicamente antes e após 84 horas de irradiação ultravioleta62
Figura 4.15: Comportamento do parâmetro colorimétrico L* na madeira de <i>Sextonia rubra</i> após 12, 36 84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm)64
Figura 4.16: Comportamento dos parâmetros colorimétricos a*, b*, C e h* na madeira de <i>Sextonia rubra</i> após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm)65
Figura 4.17: Variações ocorridas nos parâmetros colorimétricos da madeira de <i>Sextonia rubra</i> após 12, 36 e 84 horas de exposição à radiação ultravioleta (350 nm)
Figura 4.18: Aparência da madeira de louro-vermelho tratada termicamente antes e após 84 horas de irradiação ultravioleta
Figura 4.19: Comportamento do parâmetro colorimétrico L* na madeira de <i>Cariniana micrantha</i> após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm)69
Figura 4.20: Comportamento dos parâmetros colorimétricos a*, b*, C e h* na madeira de <i>Cariniana micrantha</i> após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm)69
Figura 4.21: Variações ocorridas nos parâmetros colorimétricos da madeira de <i>Cariniana micrantha</i> após 12, 36 e 84 horas de exposição à radiação ultravioleta (350 nm)70
Figura 4.22: Aparência da madeira de jequitibá-rosa tratada termicamente antes e após 84 horas de irradiação ultravioleta71
Figura 4.23: Curvas de Refletância da madeira de <i>Simarouba amara</i> após 12, 36 e 84 horas de radiação ultravioleta (350 nm)72
Figura 4.24: Curvas de Refletância da madeira de <i>Sextonia rubra</i> após 12, 36 e 84 horas de radiação ultravioleta (350 nm)73
Figura 4.25: Curvas de Refletância da madeira de <i>Cariniana micrantha</i> após 12, 36 e 84 horas de radiação ultravioleta (350 nm)74
Figura 4.26 Comportamento de quatro picos no interferograma obtido na madeiras de <i>Simarouba amara</i> tratada termicamente após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta.76
Figura 4.27 Comportamento de quatro picos no interferograma obtido na madeiras de <i>Sextonia rubra</i> tratada termicamente após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta77
Figura 4.28 Comportamento de quatro picos no interferograma obtido na madeiras de <i>Cariniana micrantha</i> tratada termicamente após 12, 36 e 84 horas de irradiação79

Lista de Símbolos, Nomenclatura e Abreviações.

- BNDES: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
- IPT: Instituto de Pesquisa Tecnológica
- LPF: Laboratório de Produtos Florestais
- DRIFT: Espectometria de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier
- CIE: Comissão Internacional de Iluminantes
- EPA: Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos
- CCA: Arseniato de cobre cromatado

OH: hidroxila

g/cm3: gramas por centímetro cúbico

nm: nanômetro

µm: micrômetro

Kcal/mol: quilocaloria por mol

- KM: Kubelka-Munk
- L*: luminosidade
- C: saturação ou cromaticidade
- h*: ângulo de tinta
- a*: parâmetro colorimétrico do eixo de cores vermelho-verde
- b* parâmetro colorimétrico do eixo de cores amarelo-azul
- ∆a: variação do parâmetro a*
- Δb: variação do parâmetro b*
- ΔL: variação da luminosidade
- ΔE : variação total da cor
- λ : comprimento de onda
- UV: ultravioleta

W: watts

1 INTRODUÇÃO

A indústria moveleira nacional, a partir da década de 1990, obteve um grande avanço tecnológico em seu parque industrial. Graças a uma linha de crédito disponibilizada pelo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social – BNDES e de uma taxa de câmbio favorável à época, devido ao "Plano Real", as empresas puderam importar novas máquinas, e assim, o setor ganhou em produtividade e aumentou sua participação na balança comercial através das exportações (Coutinho et al, 2001; Gorini, 2000). Entretanto, esses investimentos não sanaram alguns problemas cruciais do setor, tais como: qualificação da mão-de-obra, ausência de um design reconhecidamente nacional e disponibilidade e qualidade de matéria-prima.

Apesar dos esforços promovidos por alguns centros de pesquisa voltados ao estudo da madeira como o Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia – INPA, o Instituto de Pesquisa Tecnológica – IPT e o Laboratório de Produtos Florestais – LPF, ainda existem diversas espécies carentes de uma caracterização mais detalhada, o que facilitaria sua utilização como recurso madeireiro.

Uma espécie florestal tida como ideal para a indústria moveleira deve ser capaz de fornecer uma madeira que possibilite a fabricação de produtos com excelente acabamento superficial e esteticamente atraentes, fatores que agregam valor ao móvel produzido. Encontrar madeiras com essas características é vital para países como o Brasil, que possuem vastos recursos florestais e, ainda, pouco conhecidos.

Todavia, existem aspectos limitantes na escolha de uma espécie de madeira para utilização na indústria moveleira, um deles é sua aparência. O mercado consumidor de móveis é influenciado por modismos, não necessariamente cíclicos, e concentra-se em espécies de cor e desenho peculiares.

Existem mercados consumidores muito especializados, tais como o francês e o italiano, que buscam um padrão de madeira para seu mobiliário. Enquanto os italianos preferem móveis com madeiras escuras, os franceses preferem peças com madeiras claras.

Assim, a busca excessiva por um determinado grupo de espécies pode exaurir seu estoque na floresta, ocasionando um déficit de oferta no mercado madeireiro e, por conseguinte, a majoração de preços para o público consumidor.

A madeira pode ser utilizada em diversas aplicações, seja para uso estrutural ou como painel decorativo, seja no mobiliário externo ou no interno, porém, sempre que exposta à ação das intempéries, a madeira tem suas propriedades alteradas, principalmente a cor e a textura (Sudiyani et al., 1999). Uma dessas alterações ocorre devido à ação dos raios ultravioletas que provocam tanto a fotodegradação quanto a fotodescoloração da madeira, diminuindo seu tempo de vida útil.

Embora sofra alterações em suas propriedades devido à ação do intemperismo, quando devidamente tratada antes de ser exposta, a madeira pode apresentar variações menos evidentes em sua aparência. Sudiyani et al. (2002) sugere o desenvolvimento de estudos que possibilitem caracterizar a resistência das madeiras ao intemperismo e assim otimizar seu uso enquanto matéria-prima.

Mitsui (2004) sugere que a alteração artificial da cor da madeira pode ser um método capaz de aumentar a comercialização de espécies que, apesar de possuírem boas propriedades tecnológicas, não são procuradas no mercado devido à sua baixa atratividade estética.

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas na busca de soluções para a melhoria das propriedades da madeira, sobretudo para conservar suas características quando em uso, desta forma, os tratamentos térmicos representam uma alternativa capaz de melhorar a estabilidade da cor da madeira otimizando seu uso.

A modificação superficial de peças de madeira pela ação do calor tem forte apelo técnico, econômico e ambiental, pois esta técnica, além de exigir baixo investimento tecnológico, pode ser realizada uma única vez e ainda eliminar a utilização de produtos químicos como vernizes, tintas e *stains*, que demandam aplicações anuais.

1.1 HIPÓTESE

A aplicação de tratamentos térmicos à madeira proporciona alteração de suas propriedades químicas ocasionando maior resistência à radiação ultravioleta, tornando sua cor mais estável ao longo do tempo.

1.2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é fornecer subsídios técnicos para o desenvolvimento de um método de tratamento térmico capaz de prolongar a vida útil de peças de madeira expostas à ação da radiação ultravioleta.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ESPÉCIES AMAZÔNICAS

Segundo Amaral et al. (1998), a Amazônia tem recursos florestais imensos equivalentes a um terço das florestas tropicais do mundo. A região produz 75% da madeira em tora do Brasil, porém as exportações ainda são modestas (aproximadamente 4% do comércio global de madeiras tropicais), mas devem crescer com a exaustão das florestas asiáticas. Notória por sua alta biodiversidade, acredita-se que existam mais de 4000 espécies de plantas em toda a sua extensão, entretanto, o mercado madeireiro utiliza uma parcela ínfima deste recurso, o que provoca grande pressão sobre um pequeno grupo de espécies e inviabiliza o manejo florestal como atividade econômica. Espécies como o lourovermelho, o jequitibá-rosa e o marupá, cada vez mais ganham espaço no pequeno mercado de madeiras tropicais utilizadas na movelaria.

2.1.1 Louro-vermelho

O louro-vermelho (*Sextonia rubra*) é uma espécie da família Lauraceae, conhecido também por: canela-vermelha, gamela, itaubão, louro-gamela, louro-mogno e louro-rosa. Sua madeira é moderadamente dura, moderadamente pesada, com densidade básica de 0,55 g/cm³. A cor do seu cerne é marrom-claro, indistinto do alburno. Apresenta camadas de crescimento pouco distintas, grã direita a revessa, textura média, sem figura, brilho fraco e sem cheiro. A sua secagem é lenta (10,5 dias), apresentando tendências: ao torcimento, ao encanoamento e ao endurecimento. Apresenta acabamento superficial regular na serra e regular na plaina (Melo e Camargos, S.D.).

Ainda de acordo com esses autores a madeira de louro-vermelho pode ser utilizada como: cabo para rodo, vassoura e esfregão, cabo para utensílios domésticos (faca, canivete, talheres, cabo de panela e bandeja), cabo para utensílios de horta e jardim (cutelo, ancinho e sacho), hélice de ventilador, embarcações (defensa e quilha de barco), lateral e fundo para instrumentos musicais de corda (viola, violino, violão, cavaquinho, entre outros), instrumentos musicais de sopro (gaitas), pequenos objetos como: puxador, brinquedo, cinzeiro, cabide, prendedor de roupa, escova de lavar e tábua para bater carne; além de revestimentos em geral (forro e lambri).

2.1.2 Jequitibá-rosa

O jequitibá-rosa (*Cariniana micrantha*) é uma espécie da família Lecythidaceae, conhecido também por: castanha-de-macaco, castanha-vermelha, jequitibá-do-brejo, taanuari, tauari e tauari-vermelho. Sua madeira é macia, moderadamente pesada, com densidade básica de 0,58g/cm³. Seu cerne possui coloração marrom-avermelhado-claro, diferente do alburno, rosa. Apresenta camadas de crescimento distintas, grã direita, textura média, figura pouco destacada, brilho moderado e cheiro imperceptível. É uma madeira de secagem muito rápida (3,2 dias), apresentando: pequena tendência à rachaduras superficiais, encanoamento, torcimento e ao encurvamento; e moderada tendência ao colapso, ao arqueamento e às rachadura de topo. Apresenta excelente acabamento superficial na plaina, na moldureira e na broca e bom acabamento na lixa e

no torno. A madeira apresenta falhas devido a canais traumáticos que são característicos da espécie (Melo e Camargos, S.D.).

Ainda segundo esses autores a madeira de jequitibá-rosa pode ser utilizada como: cabo para rodo, vassoura e esfregão, cabo para utensílios domésticos (faca, canivete, talheres, cabo de panela e bandeja), cabo para utensílios de horta e jardim (cutelo, ancinho e sacho), guarda-sol, palito de fósforo, pequenos objetos como: puxador, brinquedo, cinzeiro, cabide, prendedor de roupa, escova de lavar e tábua para bater carne, além de revestimentos em geral (forro e lambri).

2.1.3 Marupá

O marupá (*Simarouba amara*) é uma espécie da família Simaroubaceae, conhecido também como: arubá, cabatã-de-leite, cajurana, caroba, carrapatinho, calunga, caraíba, caxeta, caxeta-de-casca-grossa, caxeta-branca, caxeta-peluda, craíba, malacacheta, marupaúba, marupá-do-campo, marupá-verdadeiro, marupaí, marupaí-do-campo, matabarata, mata-cachorro, mata-menino, mata-vaqueiro, paparaúba, paparaúba-branca, paraíba, paparaíba, pararaúba, paraúba, pau-paraíba, praíba, simaruba e tamanqueira. Sua madeira é macia, leve, com densidade básica de 0,38g/cm³. Seu cerne é branco-amarelado, indistinto do alburno. Apresenta camadas de crescimento pouco distintas, grã direita, textura média, sem figura, brilho fraco e sem cheiro. Sua secagem é rápida (5 dias) e não apresenta defeitos. Possui excelente acabamento superficial na plaina, na moldureira, na lixa, na broca e na serra e acabamento ruim no torno (Melo e Camargos, S.D.).

Ainda de acordo com esses autores, a madeira de marupá pode ser utilizada como: embalagens leves (caixotaria em geral, caixotaria para gêneros alimentícios e caixão), corpo para instrumentos musicais de corda (guitarra e contra-baixo), tampo para instrumentos musicais de corda (viola, violino, violão, cavaquinho, etc.), instrumentos musicais de percussão (baterias, conga e bongôs), lápis, palito de dente, palito e pá de sorvete, pequenos objetos (puxador, brinquedo, cinzeiro, cabide, prendedor de roupa, escova de lavar e tábua para bater carne) e revestimento em geral (forro).

2.2 COLORIMETRIA APLICADA À MADEIRA

Colorimetria é o ramo da ciência voltado para a medição da cor. Foi criada com o objetivo de evitar a confusão gerada pela variabilidade provocada por sensações psicofísicas na determinação das cores dos objetos, quantificando por meio de variáveis numéricas as interações provocadas pela luz em uma superfície qualquer (Gonçalez, 1993).

Segundo Camargos (1999), a cor é um aspecto físico da natureza. Cada pessoa a percebe de forma particular, através dos olhos, órgãos sensíveis à ação da região do visível, intervalo que se localiza entre 400 e 700 nanômetros no espectro eletromagnético, como ilustra a Figura 2.1.



Figura 2.1: Espectro Eletromagnético

Segundo Gonçalez (1993), a cor de um objeto é determinada quando a radiação eletromagnética incide sobre o mesmo. Uma parte desta radiação será absorvida e outra será refletida, e é justamente o comprimento de onda refletido que caracterizará a cor do material. No espectro visível destacam-se sete cores. Estas refletem a luz em intervalos de comprimento de onda característicos, denominados por domínio da cor. A Figura 2.2 ilustra a divisão aproximada entre esses domínios.



Figura 2.2: As cores e seus comprimentos de onda de domínio.

Em substituição às avaliações visuais que sofrem da subjetividade do observador, de falta de rastreabilidade e de critérios claros, a qualidade metrológica da medição da cor depende diretamente de um equipamento de mensuração devidamente calibrado e ajustado (Gay e Almeida Silva, 2003).

Os métodos destinados à medição da cor podem ser comparativos ou quantitativos. O método comparativo tem quase sempre como base um Atlas de cor: Munsell, O.S.A, N.C.S, entre outros. O sistema Munsell é o mais conhecido. Nele, a cor é determinada por codificação alfa numérica numa tabela colorimétrica tridimensional, tendo como componentes a matiz, a luminosidade e o croma ou saturação (Gonçalez et al., 2001). Já a colorimetria é um método quantitativo que descreve numericamente cada elemento da composição de uma cor por meio de aparelhos apropriados (Mori et al., 2004).

A colorimetria é utilizada por outros segmentos industriais há muito tempo e recentemente vem despertando interesse na indústria moveleira nacional, que ainda não possui padrões explícitos nem determinações quantitativas para as cores (Revista da Madeira, 2002).

Existem dois tipos de instrumentos capazes de analisar dados de cor em superfícies: os colorímetros, que possuem uma série de filtros e fotodetectores para quantificar a cor dos materiais expostos à luz; e os espectrofotômetros, que iluminam a superfície do

objeto a ser medido e calcula o comprimento de onda e a quantidade de luz por ela refletida (Rappold e Smith, 2004).

Os colorímetros eram os instrumentos preferidos para a determinação da cor, não só pelo baixo custo de fabricação, mas também por sua portabilidade, porém, sua principal desvantagem era a incapacidade de gerar dados de refletância espectral. Hoje, com os avanços tecnológicos alcançados, os espectrofotômetros se tornaram portáteis e mais baratos, transformando-se nos principais aparelhos em uso na colorimetria (ITG, 2006).

Os instrumentos de medição de cor ganham, a cada dia, mais importância na rotina das empresas onde a cor do produto é um importante fator a ser controlado. Esses equipamentos podem ser encontrados nos mais diversos ramos da indústria, seu perfeito funcionamento é imprescindível e os mesmos necessitam de acompanhamento periódico para que permaneçam sempre calibrados. Para manter o rigor e a qualidade das medições, o aparelho de medição deve ter sua escala fotométrica ajustada diariamente, além de passar por uma calibração completa em intervalos pré-determinados (Gay e Almeida Silva, 2003).

A função de um espectrofotômetro é, basicamente, iluminar uma amostra com luz branca e calcular o montante de luz refletido por esta em cada intervalo de comprimento de onda. Tipicamente os dados são medidos para 31 intervalos de comprimento de onda centrados em: 400 nm, 410 nm, 420 nm até 700 nm. Isto é feito passando-se a luz refletida através de filtros de interferência ou de grade de difração que dividem a luz em intervalos separados de comprimentos de onda. O instrumento é calibrado usando-se uma cerâmica branca cuja refletância em cada comprimento de onda é conhecida e comparada a uma superfície que permita uma perfeita difusão. A refletância de uma amostra é expressa entre 0 e 1 (como uma fração) ou entre 0 e 100 (como uma percentagem). É importante compreender que os valores de refletância obtidos são valores relativos e, para amostras não fluorescentes, são independentes da qualidade e quantidade de luz usada para iluminar a amostra (ITG, 2006).

Segundo Autran e Gonçalez (2006), a colorimetria é uma técnica importante para a classificação cromática de lotes de madeira, pois lhes confere maior homogeneidade e

assim, propicia aumento na qualidade do fornecimento dos materiais oferecidos em razão do uso final e da preferência do mercado consumidor.

O principal sistema utilizado na medição de cores é o sistema de fórmulas recomendadas pela Comissão Internacional de Iluminantes, do francês Commission International de l'Eclairage – CIE, em 1976, conhecida como CIELAB 1976, que é obtido através de coordenadas cromáticas L*, a*, b*, C e h* (Figura 2.3). Este sistema é baseado em três elementos: a luminosidade ou claridade, a tonalidade ou matiz e a saturação ou cromaticidade; e foi desenvolvido para ser utilizado na análise de cores de superfície ao contrário das cores com iluminação própria, como as dos televisores (ITG, 2006; Camargos e Gonçalez, 2001).

A luminosidade define a escala cinza entre o branco e o preto. É expressa pela variável L* e assume valor 0 (zero) para o preto absoluto e 100 para o branco total. A tonalidade é expressa pelas cores vermelho, verde, amarelo e azul, sendo representada em forma de um círculo cortado por duas retas perpendiculares (horizontal e vertical) passando pelo centro. Os pigmentos vermelho, verde, amarelo e azul são definidos pelas coordenadas $+ a^*$, $-a^*$, $+b^* e - b^*$ respectivamente, e assim, qualquer variação destas coordenadas significa que a cor pode avermelhar (+a*), esverdear (-a*), amarelar (+b*) ou azular (-b*) (ITG, 2006; Camargos e Gonçalez, 2001).

O ângulo de tinta (h*) é o ângulo do círculo. Pode variar entre 0 e 60 nas madeira, e é derivado dos valores de a* e b*. Já a saturação ou cromaticidade (C) é o desvio a partir do ponto correspondente ao cinza no eixo L* (luminosidade) (Camargos e Gonçalez, 2001).



Figura 2.3: Distribuição de cores e variáveis colorimétricas no Sistema CIELAB 1976.

Autran e Gonçalez (2006) ao citar Greenberg e Greenberg (1995) sugerem que para entender o sistema CIELAB 1976 é necessário estabelecer algumas definições sobre a teoria das cores, a saber:

- Cores Primárias: a percepção da cor de um objeto depende de três fatores: a luz, o objeto que está sendo visto e o observador. Existem três comprimentos de onda: o vermelho, o verde e o azul, que constituem a base para todas as cores da natureza, por isso são denominados de cores primárias da luz. Todas as demais cores do espectro são criadas pela combinação (adição) de diferentes intensidades desses três comprimentos.
- Cores Secundárias: quando as cores primárias se sobrepõem, duas a duas, elas geram três cores: ciano, magenta e amarelo, denominadas cores secundárias. Quando todas as primárias estão presentes na mistura, tem-se a cor branca.
- Cores Complementares: cada uma das cores secundárias é formada por duas primárias e não possui a terceira cor, isso faz que as primárias sejam complementos das secundárias. As cores complementares são as que mais diferem umas das outras, exatamente pelo fato de a secundária não possuir, em sua mistura, sua cor primária complementar. Por exemplo: o amarelo é formado pelo vermelho e pelo verde e não possui o azul, que é sua cor complementar.

- 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 de onda que, por sua vez, é determinado pela energia vibratória do elemento radiante.
- Saturação: diz respeito à pureza da cor, ou seja, quanto da 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 a cor rosa diferencia-se do vermelho.
- Brilho: tem relação com a noção cromática de intensidade. Quanto menor o brilho, mais acinzentada é a cor, pois o brilho é o intervalo compreendido entre o preto e o branco.

A tecnologia para determinar a cor da madeira evolui ano a ano e faz com que a propriedade cor, se torne um fator chave na determinação da qualidade da madeira, pois ela é um dos componentes do aspecto estético, que se associa à aparência superficial e ao desenho da madeira (Revista da Madeira, 2002).

De acordo com Silva et al. (2007), a colorimetria de refletância difusa tem se mostrado uma técnica bastante utilizada no acompanhamento das alterações de cor na madeira.

2.3 A COR DA MADEIRA

A caracterização tecnológica da madeira, tradicionalmente, está baseada nos estudos anatômicos e nas propriedades físicas e mecânicas. Existem ainda outros parâmetros não menos importantes tais como a cor, os constituintes químicos, a secagem, a durabilidade natural, dentre outros, que completam uma melhor caracterização e utilização de uma determinada espécie madeireira (Gonçalez et al, 2001). Nishino et al. (1998) ao estudarem a cor de 97 espécies de madeira da Guiana Francesa identificaram a existência de correlação positiva entre os valores de luminosidade e ângulo de tinta.

Entre as principais propriedades organolépticas, ou seja, aquelas percebidas pelos sentidos humanos, a cor possui grande importância para a identificação e classificação de madeiras (Araújo, 2002).

A escolha de uma espécie de madeira é influenciada, primeiramente, por suas características visuais, ou seja, cor e figura. O reflexo imediato desta prática é a utilização em larga escala de espécies mais comuns em detrimento de outras pouco conhecidas, porém com características tecnológicas semelhantes (Camargos e Gonçalez, 2001). Segundo Autran e Gonçalez (2006) por meio dessas características é possível obter a valorização de espécies pouco conhecidas, fazendo analogias com espécies já tradicionais, que induzem a criação de termos de referência como: "padrão mogno", "padrão cerejeira", entre outros.

A análise da cor da madeira tem por objetivo criar um diferencial para os móveis fabricados por empresas que possuem padrões de qualidade a serem cumpridos por exigências, principalmente, do mercado internacional. A determinação da cor da madeira é utilizada para definir parâmetros para identificação de espécies, classificação e indicação de usos finais com maior valor econômico (Camargos, 1999; Gonçalez et al., 2001).

Tradicionalmente a cor é avaliada de maneira visual pelos coloristas e profissionais da área de controle de qualidade. Porém a utilização de instrumentos de medição de cor já é muito comum. Essa evolução na metodologia se deve às exigências crescentes do mercado que não podem mais ser atendidas pelas avaliações visuais. Amparadas por aparelhos apropriados, essas decisões não sofrem da subjetividade do avaliador, da falta de rastreabilidade e da ausência de definições claras. Essas deficiências podem ser supridas pela medição de cor como ferramenta de decisão, dessa forma, esses instrumentos de medição de cor ganham mais importância e responsabilidade dentro das decisões relativas à colorimetria (Gay e Almeida Silva, 2003).

A colorimetria evoluiu tornando-se um fator importante na medição da qualidade da madeira, associando cores, estado de superfície e desenho (Gonçalez et al., 2001). Esses mesmo autores, utilizando colorimetria identificaram a cor de oito espécies de madeira

tropical, o que possibilitou não só sua caracterização, mas também sua divisão em grupos distintos.

De acordo com Gonçalez et al. (2006), o consumidor, ao comprar artefatos de madeira, além de privilegiar quesitos como preço, qualidade e durabilidade, observa também a aparência do objeto, seu design e seus componentes, por conseguinte, a cor torna-se um fator importante na escolha. Há casos em que o comprador é especialmente seduzido pela cor, que pode ser limitante na decisão da compra, além do desenho, que deve apresentar harmonia. Em pesquisa de opinião realizada em Brasília, os entrevistados preferiram móveis feitos com a madeira de *Eucalyptus grandis* aos de *Eucalyptus cloeziana*, devido à sua coloração rosa avermelhada e brilho moderado.

A análise final da cor de qualquer produto lhe garante um padrão de qualidade de mercado, exigido mundialmente. Esta propriedade é um dos componentes da estética, que se associa à superfície e ao desenho de uma peça de madeira. Por esta razão, este parâmetro deve ser incorporado ao planejamento visando a caracterização tecnológica da madeira, para atender aos usos mais nobres desse material (Mori et al., 2005).

Porém, a cor de uma madeira não é estável, ela pode alterar-se com o passar do tempo, escurecendo devido à oxidação causada principalmente pela luz, que reage com componentes químicos, tais como a lignina (Mori et al., 2004). Já os extrativos, mesmo em pequenas quantidades, têm grande importância na determinação da cor da madeira (Tsoumis, 1991). Mori et al. (2004), encontraram elevada correlação entre a cor do lenho de eucalipto e a concentração de polifenóis, extrativos responsáveis pela sua determinação.

2.4 FATORES QUE PROMOVEM A ALTERAÇÃO DA COR NA MADEIRA

A cor pode ser alterada devido ao teor de umidade da madeira, temperatura, degradações, reações fotoquímicas dos elementos químicos presentes em sua estrutura, anatomia, idade e fatores ecológicos (Gonçalez, 1993).

Tanto a secagem quanto os tratamentos térmicos podem alterar a cor da madeira. Algumas indústrias tentam minimizar esse impacto diminuindo a temperatura de secagem nas estufas, o que acarreta um aumento de 30 a 40% no tempo de secagem e consequentemente aumento dos custos (Stenudd, 2004).

Segundo Stenudd (2004), o processo de alteração da cor durante a secagem tem início quando o teor de umidade da madeira atinge valores inferiores ao ponto de saturação das fibras e aparentemente termina quando o teor alcança 18 a 20% de umidade. Ao secar uma carga de madeira em alta temperatura, tábuas que contenham alburno podem apresentar a "Mancha da Secadora" (Kiln Brown Stain), que se estende por entre 1-3 mm da superfície da madeira (Sehlstedt-Persson, 2003).

Estudos realizados com madeira de *beech* e *birch* constataram que o aumento da claridade corresponde a uma diminuição na cromaticidade e aumento do matiz, tornando a madeira menos saturada e mais amarelada (Stenudd, 2004). Esse mesmo autor, ao avaliar a influência da secagem em estufa na cor da madeira de *Betula pendula* constatou que tanto o tempo quanto a temperatura de secagem influenciam na alteração da cor. A alta temperatura e um período de tempo prolongado na fase crítica de teor de umidade (PSF até 15%) diminui a claridade e torna a cor da madeira mais saturada e avermelhada.

Rappold e Smith (2004), ao estudarem a madeira de *hard maple*, concluíram que o programa de secagem de madeira utilizado possui maior influência na alteração da cor da madeira do que a idade da tora ou a estação do ano em que ela foi abatida.

Patzelt et al. (2003), encontraram uma relação indireta entre a diminuição do matiz e do brilho com a perda de massa em amostras de *Picea abies* submetidas a tratamentos térmicos. Os autores sugerem ainda que a medição da cor possa ser empregada como instrumento capaz de controlar as propriedades da madeira em relação à estabilidade dimensional, por esta propriedade estar relacionada à perda de massa.

Segundo Rappold e Smith (2004), as interações químicas na madeira relacionadas à cor ocorrem entre seus extrativos fenólicos e suas enzimas. Os principais extrativos responsáveis pela mudança de cor da madeira são: quinonas, flavonóides, lignanas e taninos.

Pastore (2004) citando Klumpers (1994), afirma que é difícil encontrar espécies onde seja possível estabelecer uma relação entre a cor da madeira e a presença de um grupo cromóforo, exceto o ébano (*Diospyros* sp.) e a teca (*Tectona grandis*).

2.5 FOTODEGRADAÇÃO

Os principais fatores que contribuem para a degradação natural da madeira são: umidade, luz, forças mecânicas e calor; que podem atuar isoladamente ou de forma combinada. A peça de madeira exposta à luz, absorve intensamente a radiação solar e sofre degradação fotoquímica devido à ação dos raios ultravioleta, que comprometem o seu aspecto geral, tornando-a descorada ou acinzenta, amarelada ou escurecida, dependendo da influência da composição da madeira, principalmente dos extrativos (Ayadi et al., 2003; Feist, 1983, Chang et al., 1982).

A durabilidade natural da madeira está relacionada com a exposição a ambientes internos ou externos, às condições de umidade a que estará submetida, ao uso que se pretende dar à peça e ao acabamento protetor que será aplicado. A exposição da madeira a ambientes externos torna-a suscetível a uma série de condições que possibilitam sua degradação natural, independente da presença de xilófagos (Ibach, 1999).

Todos os elementos do clima influenciam mutuamente, de forma complexa e com grande intensidade, os danos sobre a madeira. Entretanto, pode-se afirmar que a radiação solar e a precipitação são dominantes em relação aos outros mecanismos do intemperismo (Creemers et al., 2002).

É sabido que a madeira exposta à radiação solar está sujeita à degradação de sua superfície. Primeiramente, ocorre uma mudança de cor e depois uma perda de suas propriedades mecânicas, entretanto, apesar da concorrência de matérias-primas como o PVC e o alumínio, a madeira se mantém como uma dos materiais preferidos pela

indústria, seja na fabricação de móveis e embalagens ou na construção civil (George et al., 2005).

A mudança de cor da madeira pela ação da luz está relacionada à produção de quinonas e têm início após a degradação da lignina por oxidação, como as coníferas normalmente possuem teores mais elevados deste componente, as madeiras de folhosas são consideradas mais resistentes à mudança de cor do que as madeiras de coníferas (Mitsui e Tsuchikawa, 2005).

De acordo com Davidson (1996), tanto os polímeros naturais quanto os sintéticos (que possuem características similares) são degradados quando expostos ao sol. Em alguns casos a fotodegradação desses polímeros produz compostos de coloração intensa que, em algumas circunstâncias podem, até mesmo, agir como filtros naturais à radiação ultravioleta.

A descoloração da madeira exposta à luz solar ocorre devido à modificação de grupos cromóforos capazes de absorver a radiação ultravioleta no comprimento de onda entre 300 e 400 nm (Temiz, et al., 2005).

A exposição à luz causa modificações anatômicas (Chang et al., 1982). Em períodos longos de exposição é possível observar uma mudança nas propriedades viscoelásticas da madeira (George et al., 2005).

Tolvaj (1994), ao analisar a influência da radiação ultravioleta sobre a madeira de 16 espécies oriundas de regiões temperadas concluiu que as modificações provocadas pela ação da radiação eram mais intensas durante as primeiras 20 horas de exposição, sendo nítido o escurecimento de todas as espécies.

Segundo Mitsui (2004), a alteração de cores em folhosas é mais lenta do que em coníferas, devido à diferença no teor de lignina que, de acordo com Chang et al. (1982), é o mais sensível dos componentes químicos da madeira e também o que mais influencia, pois a lignina é responsável por 80 a 95% do coeficiente de absorção de luz pela madeira (Andrady et al., 1998), enquanto os carboidratos situam-se na faixa de 5% a 20%, e os extrativos não ultrapassam 2% (Ayadi et al., 2003).

Segundo Sudiyani et al. (2002) espécies ricas em lignina são mais resistentes ao intemperismo e a perda de massa ocorre devido à degradação dos componentes da madeira por meio da foto-oxidação.

Normalmente a madeira amarelece com a exposição à luz e a diferença na cor aumenta com o tempo (Mitsui, 2004). Em períodos curtos de exposição nota-se o escurecimento das cores na região do amarelo e vermelho nas coníferas pelo sistema CIELAB 1976. Já em folhosas como *Quercus robur* e *Quercus petraea*, esta alteração é mais complexa, sendo possível observar diferenças nítidas na mudança de cor entre cerne e alburno (George et al., 2005).

A fotodegradação ocorre somente na superfície da madeira, pois após as primeiras reações é formada uma pequena camada que protegerá as camadas inferiores e os outros constituintes celulósicos. Registros históricos indicam que mesmo após 100 anos de exposição contínua à luz, a madeira é erodida em não mais que sete milímetros (Chang et al., 1982).

A fotodegradação da madeira é um fenômeno superficial, devido à grande quantidade de grupos (carbonila, dupla ligação, hidroxila fenólica...) ou sistemas cromóforos (quinonas, bifenil...) dos componentes distribuídos na camada externa que impedem a entrada de luz na madeira. A radiação ultravioleta consegue penetrar até uma profundidade de 75 µm e a visível atinge cerca de 200 µm, dependendo da cor original da madeira. Apesar da radiação visível penetrar mais profundamente, sua energia (inferior a 70 kcal/mol) é insuficiente para romper as ligações químicas em qualquer um dos constituintes da madeira (Hon, 2001 citado por Pastore, 2004). Por isso a radiação ultravioleta é considerada a mais danosa ao uso da madeira.

Entretanto, quando à ação da luz, soma-se a ação da água, após 300h de exposição à radiação ultravioleta, a madeira sofre fotodegradação em uma profundidade de até 120 µm (Horn et al., 1994). Ayadi et al. (2003), sugerem que a principal função da água seja facilitar a penetração da luz na madeira nas regiões acessíveis e abrir regiões não acessíveis, Assim, o efeito isolado da luz é menos pronunciado na superfície da madeira, visto que o intemperismo com água apenas, não tem, virtualmente, nenhum efeito na comparação ao resultado da luz e da água combinadas (Anderson et al., 1991).

A exposição prolongada da madeira à ação da luz solar provoca perda de resistência mecânica, principalmente em madeira de lenho juvenil. Segundo George et al. (2005), mesmo os comprimentos de ondas no visível causam degradação à lignina. Comprimentos de onda acima de 450 nm causam alteração nas propriedades superficiais.

Os mecanismos de decomposição da madeira pela radiação solar são bastante complexos e as técnicas espectroscópicas recentes têm-se mostrado ferramentas valiosas na obtenção de informações, tanto para compreender melhor esse processo, quanto para propor tratamentos preventivos. Dentre elas destacam-se as técnicas de reflexão difusa, que requerem tempo mínimo para preparo da amostra, mantém a amostra intacta, permitem que a análise seja feita diretamente sobre a superfície tratada e viabilizam o monitoramento do processo de mudança dos componentes sem qualquer tipo de interferência (Pastore, 2004).

Obter informações em nível molecular sobre os processos que ocorrem durante a fotodegradação de polímeros naturais é uma tarefa bastante complexa, pois a concentração dos compostos produzidos é, em geral, baixa (<1%) e a rede de polímeros, principlamente, quando é intercruzada, dificulta a extração desses produtos (Davidson, 1996).

Mitsui e Tsuchikawa (2005) avaliaram as alterações na cor e nos espectros infravermelhos das madeiras de faia japonesa (*Fagus crenata*) e cipreste japonês (*Chamaecyparis obtusa*) irradiadas em um ambiente com temperatura controlada. Os autores irradiaram amostras das madeiras durante 50 horas em uma câmara condicionada em cinco diferentes temperaturas: -40; -20; 0; 20; e 50°C. Ao final do experimento eles observaram que as amostras de madeira de faia e cipreste japoneses, após serem irradiadas, durante 50 horas, a -40°C, raramente apresentavam alteração na cor (Δ E) e nos espectros infravermelhos (DRIFT). Todavia, quando irradiadas por igual período em outras temperaturas, constataram mudanças nos espectros e nas variáveis colorimétricas CIELAB. Assim os autores concluíram que a fotodegradação depende, não só da ação da luz, mas também da temperatura ambiente.

A maioria dos experimentos sobre o efeito da luz sobre a madeira é realizada expondo as amostras em um ângulo de 45° voltada para a Linha do Equador, entretanto, Evans (1989) sugere que o ângulo de exposição seja 0°, pois aumenta os níveis de radiação ultravioleta recebida na superfície. Segundo o autor há uma correlação negativa entre o aumento do ângulo de exposição e a degradação da madeira de *Pinus radiata*.

2.5.1 Mecanismos de Fotodegradação da Madeira.

Existem dois caminhos para entender a fotodegradação da madeira, o primeiro, da celulose e hemicelulose, por serem quimicamente semelhantes e o segundo, da lignina. A celulose quando irradiada com comprimentos de onda superiores a 340 nm, na presença de oxigênio e energia, produz radicais alcoxi e carbônicos, por meio da cisão nas posições C1 e C4 da ligação glicosídica. Os radicais alcoxi geralmente são estáveis quando comparados com os carbônicos, que em contato com o oxigênio, perdem o hidrogênio e formam hidroperóxidos (Pastore, 2004).

Entretanto, a lignina é o principal constituinte responsável pela fotodegradação da madeira. Sua estrutura fenólica possui grupos cromóforos que sofrem a ação dos raios ultravioletas. Os mecanismos de fotodegradação da lignina são complexos e geram diversos radicais fenólicos, sendo o principal deles o guaiacol (Figura 2.4). Este radical é transformado em estruturas quinóides, que são a origem do amarelecimento da superfície da madeira (George et al., 2005).



Figura 2.4 - Radical do guaiacol formado após irradiação da madeira

Existem três caminhos que provocam alteração do guaiacol: foto-redução com eliminação de um átomo de hidrogênio, que dá origem a um grupo cetil; clivagem da

ligação éter- β -arila, que resulta em um radical fenacil; e a transferência de energia, com eliminação de um átomo de oxigênio (George, et al., 2005).

As reações fotoquímicas que ocorrem na lignina são as principais causas de degradação, devido à incidência de luz na madeira. Grupos como α -carbonil, bifenil, anéis de dupla ligação conjugada, podem absorver a radiação ultravioleta e formar grupos cromóforos como as carbonilas e carboxilas, estruturas responsáveis pela alteração de cor nas madeiras (Ayadi et al., 2003). Nas superfícies de madeiras expostas à ação do intemperismo a relação entre o teor de lignina e o de celulose diminui (Temiz et al., 2005).

Segundo Pastore (2004) o processo de fotodegradação da madeira acontece de acordo com e seguinte esquema:

- Os cromóforos primários das ligninas absorvem luz ultravioleta (300 400 nm);
- Nas ligninas, as ligações éteres são quebradas e novos radicais são formados;
- Os radicais reagem com a lignina para produzir outros, do tipo fenóxi e cetílicos;
- Os radicais cetílicos são quebrados e dão origem a novos grupos fenóxis e a cetonas, que agem como cromóforos secundários;
- Os fenóxi são oxidados e formam quinonas amarelas e cetonas aromáticas;
- Os cromóforos secundários absorvem a luz e provocam novo ciclo de fotodegradação das ligninas.

Estudos realizados para avaliar o efeito da radiação ultravioleta em madeiras tropicais identificaram espécies mais resistentes à radiação do que outras, tais como: angelim vermelho (*Dinizia excelsa*) e ipê amarelo (*Tabebuia incana*) de grande resistência e jatobá (*Hymenaea courbaril*), que apesar de ser recomendada para uso externo sofre grande degradação quando exposta à luz (Pastore et al., 2004; Silva e Pastore, 2004).

De acordo com Bekhta e Niemz (2003) tanto a temperatura, quanto o tempo de exposição são mais importantes que a umidade relativa do ar na alteração da cor da madeira. Entretanto, quando a madeira é aquecida em um ambiente de alta umidade seu escurecimento acontece com maior intensidade (Mitsui et al., 2004).

2.5.2 Métodos para proteção da madeira contra fotodegradação

Para se proteger a superfície de peças de madeira da ação da luz solar é necessário saber onde a peça será utilizada. Se em ambientes internos, deve ter atenção especial ao revestimento utilizado na peça, já se a utilização é em ambientes externos, além do revestimento é necessário ter atenção especial à arquitetura e ao design do local, utilizando, se possível, grandes beirais para proteger as peças da ação direta da radiação solar (Mitsui, 2004).

Segundo Temiz et al. (2005), um dos mais eficientes métodos para prevenir a fotodegradação da madeira, quando exposta ao tempo, é a aplicação de compostos químicos inorgânicos como o CCA (arseniato de cobre cromatado), uma substância preservativa. Porém, como desde janeiro de 2004 a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos – EPA proibiu o uso deste produto na construção de habitações, brinquedos de parques, mesas para piquenique, decks, entre outras aplicações onde possa haver contato com seres humanos, outros produtos vêm sendo avaliados.

Existem diversos métodos para proteger a superfície da madeira, dentre eles destacamse a aplicação de produtos de acabamento, como vernizes, *stains* e tintas, que embora forneçam algum tipo de proteção, alteram o aspecto natural da madeira. Esses produtos são transparentes à radiação ultravioleta e com isso a lignina é degradada bem como a estrutura celulósica da madeira fazendo com que o filme protetor perca sua função, embora seja possível adicionar a estes produtos substâncias que absorvem a radiação ultravioleta, tornando-os mais eficientes. Outra opção é a acetilação da superfície da madeira, técnica que consiste na substituição de radicais hidroxila (OH) por grupos acetil nas cadeias celulósicas. Esta modificação impede a formação de grupos fenólicos suscetíveis à alteração de cor (George at al., 2005).

Segundo George et al. (2005), tratamentos térmicos e fotoquímicos podem ser empregados para aumentar a resistência da madeira à fotodegradação, pois apesar de alterarem a cor original da madeira, estes tratamentos tornam a madeira mais resistente ao longo do tempo.

Para limitar a fotodegradação da madeira diversas técnicas foram desenvolvidas, visando principalmente o bloqueio de grupos fenólicos e a redução de carbonilas. Tratamentos a base de sais inorgânicos, como os sais de cromo, são eficientes em relação à fotodegradação, entretanto esta técnica possui aplicação limitada devido a alteração de cor provocada na madeira bem como pela toxicidade do tratamento (Ayadi, et al., 2003).

Compostos químicos têm sido utilizados para auxiliar na proteção de superfícies de peças de madeira. Alguns deles são bastante eficientes, tais como as soluções de ácidos crômicos e de cloretos férricos (Chang et al., 1982). Resinas que contenham substâncias capazes de absorver a radiação ultravioleta também são empregadas. Compostos como agentes antioxidantes e estabilizadores de grupos amina podem ser utilizados na tentativa de diminuir a ação do intemperismo sobre a madeira (George et al., 2005).

2.6 TRATAMENTOS TÉRMICOS E A MADEIRA

Na indústria florestal, a madeira pode ser exposta a temperaturas elevadas dependendo do tipo de processo escolhido, por exemplo: secagem convencional, polpação, fabricação de painéis reconstituídos e estabilização dimensional (Yildiz et al, 2006).

Na Europa existem métodos de tratamentos térmicos de madeira já adaptados às necessidades da indústria de base florestal, tais como o holandês Plato-Process, os franceses Retification Process e Bois Perdure, o alemão OHT-Process e o finlandês ThermoWood Process. Todos estes métodos utilizam valores de temperatura entre 160 e 260°C. Na Finlândia, graças ao processo desenvolvido no Centro de Desenvolvimento Técnico do país, o VTT, a produção de madeira tratada termicamente, ao final de 2001, foi de 40.000m³ (Shi et al., 2007; Yildiz et al, 2006). O principal objetivo destes processos é melhorar alguma propriedade da madeira, por exemplo: aumento da resistência a agentes biológicos; melhoria na estabilidade dimensional; e a possibilidade de controlar a alteração da cor da madeira (Sehlstedt-Persson, 2005).

A estrutura celular da madeira pode sofrer modificações em diferentes intensidades pela ação do calor. Essas alterações são associadas ao fenômeno da pirólise, caracterizada pela degradação da madeira na ausência de agentes oxidantes. Dentre os componentes químicos fundamentais da madeira as hemiceluloses são os mais afetados, devido à sua alta sensibilidade à ação do calor (Brito et al., 2006).

A utilização de tratamentos térmicos resulta no escurecimento da madeira. Geralmente quando os valores de temperatura se aproximam de 200°C a mudança é mais intensa, sendo que a maior parte do escurecimento ocorre nas primeiras quatro horas de exposição (Bekhta e Niemz, 2003). A temperatura não atua isoladamente na alteração das propriedades da madeira, fatores como o teor de umidade, a atmosfera da reação, pressão e tempo de duração do tratamento também influenciam as modificações em sua estrutura (Yildiz et al., 2006; Fengel e Wegener, 1984).

Espécies de madeiras como o *poplar*, são termicamente modificadas para competir no mercado com espécies mais nobres, como a teca e o cedro vermelho (Weiland e Guyonnet, 2003). Poncsák et al. (2006) também atestam que as madeiras podem apresentar melhor aparência após terem sido tratadas termicamente.

Ayadi et al. (2003) constararam que a mudança de cor provocada pelo aquecimento de peças de madeira de *Fraxinus* sp., *Fagus sylvatica*, *Pinus pinaster* e *Populus* sp pode causar um bom impacto entre os consumidores, tornando as peças de madeira mais atrativas para o comércio.

A temperatura também influencia as propriedades químicas, físicas e estruturais da madeira (Fengel e Wegener, 1984), sendo que as alterações químicas podem ser observadas até mesmo quando a madeira é aquecida a apenas 103 ± 2 °C durante longos períodos (Tsoumis, 1991). Quando aquecida a 150 °C a madeira pode sofrer alterações permanentes em suas propriedades físicas e químicas (Yildiz et al., 2006).

A madeira quando tratada termicamente apresenta perda de massa. A madeira de *Picea abies* perdeu 0,8% de sua massa original quando aquecida a 120°C e 15,5% quando tratada a 200°C. Já a madeira de *Fagus sylvatica* quando submetida a uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto apresentou perda de massa de 8,1% a 150°C e 9,8% a 200°C (Fengel e Wegener, 1984). Brito et al. (2006), ao avaliarem a termorretificação da madeira de *Eucalyptus grandis* verificam perdas de massa entre 2,3 e 9,7% a 120 e
200°C respectivamente, porém esses autores não observaram mudanças significativas nos valores de densidade básica das amostras avaliadas.

Yildiz et al. (2006) avaliaram a influência de tratamentos térmicos sobre o comportamento da madeira de spruce (*Picea orientalis*). Foram utilizados quatro níveis de temperatura: 130, 150, 180 e 200°C; e três períodos de duração: 2, 6 e 10 horas. Segundo os autores a resistência da madeira diminui quanto maior for a duração ou maior o valor da temperatura utilizados.

Quando expostas a temperaturas inferiores a 100°C, a madeira não sofre alterações em suas propriedades mecânicas. Entretanto, a exposição prolongada a altas temperaturas provoca diminuição permanente de sua resistência, tornando-a quebradiça (Poncsák et al., 2006; Haygreen e Bowyer, 1996). Para Bekhta e Niemz (2003) o módulo de ruptura de amostras de madeira aquecidas a altas temperaturas diminui entre 44 e 50%, já o módulo de elasticidade diminui apenas entre quatro e nove por cento.

Segundo Yildiz et al. (2006), alterações na resistência à compressão da madeira de spruce somente são observadas acima de 180°C. De acordo com Shi et al. (2007), em madeiras submetidas a tratamentos com temperaturas acima de 200°C, geralmente, a redução no módulo de elasticidade é menor que no módulo de ruptura. Há casos de folhosas em que o módulo de elasticidade pode aumentar em até 30% em relação à madeira não tratada.

Se a madeira for exposta a altas temperaturas durante pouco tempo sua estrutura celular permanece inalterada, porém sofre escurecimento devido a pirólise (Winandy e Rowel, 2005).

Tratamentos térmicos podem ser utilizados como método preservativo devido a alteração de alguns constituintes da madeira. Seja pela degradação de hemiceluloses como as pentosanas, base nutritiva para o desenvolvimento de colônias de fungos, seja pela esterificação da celulose pelo ácido acético, liberado pela quebra das hemiceluloses, ou até pela formação de novos compostos como o furfural, que se une às cadeias aromáticas da lignina (Weiland e Guyonnet, 2003).

Poncsák et al. (2006), ao avaliarem o efeito da temperatura sobre a resistência da madeira de *Betula papyrifera*, constataram que o módulo de ruptura diminui com o aumento da temperatura do tratamento térmico ou com a diminuição da taxa de aquecimento. Essas mudanças puderam ser claramente observadas quando a temperatura de aquecimento utilizada era superior a 200°C, provavelmente devido à quebra das moléculas de celulose e hemicelulose.

A parede celular é um material composto de microfibrilas de celulose envoltas por uma matriz hidroreativa, formada por hemicelulose e lignina. Essa matriz possui grande habilidade em absorver água e, por isso, tem importância fundamental no processo de expansão dimensional da madeira. A madeira, quando submetida a tratamentos térmicos sofre redução de sua higroscopicidade devido à alterações nesta matriz (Repellin e Guyonnet, 2005).

De acordo com Weiland e Guyonnet (2003), peças de madeira tratadas termicamente são menos higroscópicas que as não tratadas, fato verificado pelo ângulo de contato formado entre a água, ou outro solvente orgânico, e a superfície da madeira. Ainda segundo os autores, quando a madeira de *Pinus pinaster* é aquecida entre 230°C e 260°C as peças apresentam variação volumétrica 25% inferior as não tratadas; já a madeira de *Fagus silvatica*; quando aquecida entre 230°C e 240°C, contrai 36% menos do que as peças não expostas à ação do calor. Brito et al. (2006) submeteram a madeira de *Eucalyptus grandis* a um processo de termorretificação cuja temperatura máxima foi de 200°C durante 24 horas e conseguiram reduzir em 25% a retratibilidade original da espécie.

A melhoria na estabilidade dimensional pode ser explicada pela alta degradação das hemiceluloses, o mais hidrofílico dos constituintes da madeira e, por conseguinte, da redução dos sítios de sorção da madeira, principalmente as hidroxilas (Brito et al., 2006; Weiland e Guyonnet, 2003).

Todavia, Repellin e Guyonnet (2005), ao avaliar a influência de dez tratamentos térmicos sob madeiras de pinho marítimo e faia, sugerem que, não apenas a degradação da hemicelulose é determinante para a redução da higroscopicidade, mas também a modificação da estrutura da lignina.

Mitsui et al. (2003), submeteram a madeira de *Cryptomeria japonica* a radiação ultravioleta por 10 horas para posterior tratamento térmico (90°C, 90% de umidade relativa do ar e 72 horas de exposição), segundo os autores, se uma madeira é irradiada com ultravioleta dificilmente ela responderá a algum tratamento térmico, pois apenas os grupos carbonilas formados após a irradiação ultravioleta são degradados por um tratamento térmico posterior.

Ayadi et al. (2003) submeteram amostras de *Fraxinus* sp., *Fagus sylvatica*, *Pinus pinaster* e *Populus* sp. a 240°C durante duas horas em uma atmosfera anaeróbica. Os autores observaram grandes alterações na cor das amostras durante as primeiras 36 horas de aplicação de calor e pouca modificação ao longo do experimento, até a 835^a hora. Ao final do trabalho, os resultados obtidos possibilitaram aos autores indicar que a variação de cor (ΔE) das amostras tratadas termicamente foi menor do que as não tratadas.

Segundo Patzelt et al. (2003), quando se aquece a madeira em alta temperatura por curto período o efeito sobre a cor não é diferente ao se aquecer durante longo período em baixa temperatura. Segundo Mitsui e Tsuchikawa (2005), a energia térmica é determinante na alteração da cor da madeira pela luz.

Quando a madeira é aquecida em um ambiente de alta umidade relativa do ar o efeito da degradação térmica é maior do que em ambientes secos. Uma peça de madeira que sofreu degradação pela luz perde o brilho mais facilmente quando aquecida em ambientes úmidos (Mitsui et al., 2004; Sehlstedt-Persson, 2003).

Os benefícios obtidos pela aplicação de vernizes, tintas e seladoras são potencializados em madeiras tratadas termicamente, pois uma vez modificadas, estar peças potencializam sua indicação para uso como móveis de jardim e de cozinha, sauna, decks, parquetes, painéis decorativos, portas e janelas (Esteves et al., 2006; Yildiz et al., 2006).

2.6.1 Modificações químicas devido à temperatura

Os constituintes químicos da madeira apresentam boa estabilidade quando submetidos a tratamentos térmicos que não excedam 100°C de temperatura e 48h de duração. Quando a madeira é exposta a temperaturas elevadas o teor de polissacarídeos diminui acentuadamente, sendo a degradação das polioses maior do que a da celulose (Fengel e Wegener, 1984).

A lignina é o constituinte mais resistente da madeira, enquanto ela se decompõe entre 280 e 500°C, as hemiceluloses degradam-se entre 200 e 260°C (Tsoumis, 1991). Já Poncsák et al. (2006) afirmam que as hemiceluloses são degradadas entre 160 e 260°C.

Durante o tratamento térmico o número dos grupamentos hidrofílicos de hidroxila (OH) diminui e são substituídos por grupos hidrofóbicos *O*-acetil, que propiciam a criação de ligações cruzadas entre as fibras da madeira, reduzindo significativamente a habilidade da água em penetrar nessa estrutura. Assim, a eliminação das hidroxilas torna a madeira dimensionalmente mais estável (Poncsák et al., 2006).

De acordo com Tsoumis (1991) a temperatura atua da seguinte maneira sobre a madeira:

- Acima de 100°C: Evaporação da umidade.
- Entre 95 150°C e além: Evaporação de substâncias voláteis.
- Entre 150 200°C: Carbonização superficial e lenta liberação de gases inflamáveis.
- Entre 200 370°C: Liberação rápida de gases inflamáveis, seguida de ignição.
- Entre 370 500°C: Ignição dos gases inflamáveis e formação de carvão.

Durante a decomposição térmica da madeira, produtos como monóxido de carbono, ácido fórmico, ácido acético, metano e alcatrão podem ser formados. Além disso, ao variar a intensidade da temperatura e o tempo de exposição, a madeira pode apresentar as seguintes modificações: perda de massa; alterações da estrutura microscópica; amaciamento, redução da higroscopicidade, aumento da contração e redução da resistência mecânica (Tsoumis, 1991).

De acordo com Ayadi et al. (2003) a concentração dos componentes fenólicos presentes nas madeiras de *Fraxinus* sp., *Fagus sylvatica* e *Populus* sp aumentou após estas espécies terem sido submetidas a tratamentos térmicos.

O teor de hemicelulose da madeira diminui sensivelmente, quando tratada termicamente, devido ao seu baixo peso molecular e sua estrutura ramificada. Concomitante à diminuição do teor da hemicelulose a madeira também perde extrativos e outras substâncias secundárias, de baixo peso molecular, solúveis em água, oriundas dos outros componentes da madeira. A quantidade destes compostos é dependente da espécie, da temperatura, da taxa de aquecimento e do tempo de exposição da madeira no tratamento (Poncsák et al., 2006).

De acordo com Nuopponen et al. (2005) a lignina presente na madeira de pinho *scot* torna-se parcialmente solúvel em acetona quando exposta à temperaturas superiores a 180°C, além disso, os autores também observaram a formação de novas estruturas carbonílicas tanto em amostras de madeira sólida (via DRIFT), quanto em seus extrativos. Tais estruturas são oriundas, provavelmente, da degradação da lignina e das hemiceluloses.

Segundo Repellin e Guyonnet (2005), o teor de lignina Klason aumenta em função da elevação da temperatura. Em tratamentos que utilizaram 220°C e tempos de aquecimento maiores que 60 minutos o aumento no teor de lignina foi significativo, Entretanto ao fixar a temperatura em 200°C, nos tratamentos conduzidos por 60 e 180 minutos, o teor de lignina diminuiu, tornando a aumentar em processos levados por 600 minutos.

De acordo com Winandy e Rowell (2005), durante a degradação térmica a madeira perde resistência mecânica devido à diminuição de componentes como a xilose, a galactose e a arabinose.

2.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

O espectro de radiações eletromagnéticas estende-se, em ordem crescente de energia, das ondas de rádio, com longos comprimentos de onda, até radiações de altíssima energia como os raios X e γ , que possuem comprimentos de onda muito curtos. O espectro inclui também regiões de radiações com energias intermediárias, tais como as de microondas e ultravioleta. Cada uma dessas regiões possui características próprias e não existe uma interface perfeitamente definida entre regiões adjacentes, sendo o espectro contínuo do ponto de vista macroscópico (Alcantara Jr., 2002).

O termo infravermelho refere-se à região do espectro eletromagnético compreendida entre os comprimentos de onda do visível e das microondas, como ilustra a Figura 2.5. De acordo com Oliveira (2006), a região espectral do infravermelho é muito extensa e, por conveniência, foi dividida em três sub-regiões: infravermelho próximo (12.800 – 4000 cm^{-1}), médio ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) e distante ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$).



Figura 2.5: Localização do infravermelho no espectro eletromagnético

A região do infravermelho médio está relacionada principalmente com as transições vibracionais fundamentais, que envolvem o estado fundamental e o primeiro estado vibracional excitado. O infravermelho próximo corresponde à região onde são observadas as bandas correspondentes às harmônicas ou modos de combinação de freqüências fundamentais. As ligações envolvidas nesses modos de vibração são normalmente: C–H, N–H e O–H (Oliveira, 2006).

A região do infravermelho médio é a que concentra maior interesse dos químicos, porém tanto a região do próximo quanto a do distante tem merecido maior atenção ultimamente (Jorge, 2003). Nisgoski (2005) ao utilizar o infravermelho próximo como técnica de caracterização da madeira de *Pinus taeda* conseguiu determinar adequadamente tanto a densidade básica, quanto o comprimento dos seus traqueídeos.

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma técnica analítica utilizada não só em laboratórios de pesquisa, mas também nas indústrias, tão importante quanto outros métodos analíticos instrumentais, tais como a espectrometria no ultravioleta, a espectrometria de absorção atômica e a espectrometria de raios X. Entretanto, a espectroscopia de absorção no infravermelho apresenta algumas vantagens em relação às outras, tais como: facilidade de preparação da amostra; possibilidade do uso de amostras em filmes sólidos, amostras líquidas ou gasosas; custo, tamanho e versatilidade do equipamento necessário às análises. O custo de aquisição de um espectrofotômetro de infravermelho é metade do valor necessário à compra de um aparelho de espectrometria de raios X (Jorge, 2003).

O objetivo da espectroscopia de absorção no infravermelho é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve em uma freqüência característica e assim, cria-se um gráfico a partir de informações sobre a intensidade da radiação versus a freqüência. Esse gráfico recebe o nome espectrograma de infravermelho ou também de interferograma, o qual permite caracterizar grupos funcionais em um material desconhecido, a partir do conhecimento prévio de estruturas padrão. Outro método para identificação de substâncias é comparar o espectro de um composto desconhecido com o de uma amostra já identificada, uma vez obtido o interferograma da amostra desconhecida, a comparação pico a pico é um bom método para sua identificação, pois é pouco provável a coincidência de espectros de dois compostos diferentes (Jorge, 2003; Saliba et al., 2001).

O espectro no infravermelho é característico da substância como um todo, mas certas ligações de grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma freqüência, independentemente da estrutura da molécula. É justamente a presença dessas bandas características de ligações de determinados grupos que permite

a obtenção, mediante simples exame do espectro de informações estruturais úteis (Saliba et al., 2001).

O interferograma consiste do registro da energia da fonte modulada pelo interferômetro. A eficiência desta modulação depende da perfeição com que os meios-feixes dos dois braços do interferômetro coincidem quando são recombinados no divisor de feixe, isto é, depende do alinhamento do interferômetro. Quando os interferômetros operam com feixes simples é requerida maior estabilidade que em relação aos feixes duplos clássicos. A estabilidade adequada pode ser conseguida com um design apropriado, sendo que a maior inconveniência é a absorção causada pela presença do ar atmosférico. Qualquer mudança nas concentrações de água ou gás carbônico resulta em bandas estranhas no espectro final (Jorge, 2004).

Segundo Pastore (2004) o primeiro espectro infravermelho de ligninas foi publicado em 1948, porém com o advento da transformada de Fourier, os métodos espectroscópicos generalizaram-se, e hoje, encontram-se incorporados nos procedimentos de rotina para investigar a composição química dos constituintes da madeira, sendo a técnica de refletância difusa (DRIFT) muito indicada para a análise de superfícies.

Segundo Alcantara Jr. (2002), a espectroscopia por transformada de Fourier é uma técnica de grande importância nos estudos de sistemas moleculares complexos, pois representa uma alternativa muito elegante aos métodos tradicionais de análise de espectros moleculares na faixa do infravermelho. Suas vantagens derivam tanto de uma abertura larga na entrada do sinal como da presença do espectro inteiro na saída. Assim o espectrômetro por transformada de Fourier não é limitado, como os espectrômetros de prisma e de grade, pela presença de fendas estreitas que restringem tanto a irradiância como o intervalo de comprimentos de onda disponíveis.

Os aparelhos dotados com um sistema que utilize transformada de Fourier (FTIR) possuem um conjunto óptico interferométrico que modifica o sinal policromático em sua totalidade e permite a análise pelo conteúdo de intensidade e freqüência, sem dispersão. O método é baseado no fato de que a relação entre a distribuição da radiação incidente no interferômetro e o sinal (interferograma) produzido pelo detector ao

receber a radiação proveniente do interferômetro são transformadas de Fourier em função co-seno (Jorge, 2004).

Os espectros infravermelhos com transformada de Fourier apresentam vantagens como: ser uma técnica rápida, não-destrutiva, abrangente, capaz de fazer análises microscópicas e, por último, mas não menos importante, os espectros obtidos podem ser tratados e manipulados, fazendo correções e normalização quando necessário (Faix e Böttcher, 1992; Owen e Thomas, 1989).

Tolvaj (1991), ao investigar a fotodegradação em 16 espécies de madeiras afirma que a técnica DRIFT (refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier), associada à espectroscopia diferencial, resulta em um método capaz de identificar diferentes tipos de grupos carbonílicos formados pela ação da luz.

Owen e Thomas (1989), estudaram 24 espécies madeireiras e indicaram a técnica DRIFT como um método útil para a distinção de madeiras de folhosas e coníferas. A diferenciação foi feita comparando-se a posição de absorção da carbonila. Os autores também identificaram comportamentos padrões, por exemplo, um forte pico em 3400 cm⁻¹, referente ao OH, outro em 2900 cm⁻¹ relacionado à ligação C-H, além de uma região entre 1750 e 1000 cm⁻¹, responsável pela "identidade da madeira". Nessa região é possível observar as variações ocorridas entre os picos dos compostos presentes em cada amostra.

Müller et al. (2003), ao analisar o comportamento da madeira de spruce sob radiação ultravioleta encontraram comportamentos comuns a outras espécies de madeira, tais como: estiramento do OH (3300 – 4000 cm⁻¹), estiramento dos grupos metil e metileno (2800 – 3000 cm⁻¹) e uma grande superposição de absorções na região entre 1000 – 1750 cm⁻¹. Ao comparar os espectros da lignina e da holocelulose desta madeira, os autores identificaram que o pico de absorção da lignina encontra-se entre 1510 e 1600 cm⁻¹ (vibração das cadeias aromáticas), e o da holocelulose está centrado em 1730 cm⁻¹ indicando o estiramento de ligações C=O. Os autores observaram que, quando irradiadas por lâmpadas ultravioleta com $\lambda > 300$, houve um decréscimo de 20% na altura do pico de lignina, paralelamente, houve a formação de novas estruturas carbonílicas, tanto aromáticas quanto alifáticas, na região abaixo de 1700 cm⁻¹, como as

quinonas. A formação de carbonilas alifáticas é três vezes maior que a degradação da lignina.

De acordo com Pastore (2004), independente de ser folhosa ou conífera, as maiores variações na superfície da madeira ocorrem nas seguintes bandas:

- 1727 cm⁻¹ atribuída aos grupos carbonílicos das funções aldeído e cetona nãoconjugados presentes nas ligninas e na holocelulose;
- 1660 cm⁻¹ atribuída às carbonilas presentes na matriz de madeira, principalmente, as conjugadas ao anel benzênico e à hidroxila presente na molécula de água;
- 1601 e 1514 cm⁻¹ contribuição das ligações C=C não saturadas, incluindo os anéis aromáticos das ligninas.

Segundo Esteves et al. (2006), a espectroscopia no infravermelho tem potencial para ser adotada como ferramenta de análise para avaliação da qualidade de tratamentos térmicos de madeira. Weiland e Guyonnet (2003) obtiveram sucesso ao utilizarem a espectroscopia DRIFT para identificar quais componentes da madeira de *Pinus pinaster*, modificada termicamente, foram degradados pela ação do fungo *Poria placenta*.

Ao irradiar as madeiras de faia japonesa (*Fagus crenata*) e cipreste japonês (*Chamaecyparis obtusa*) durante 50 horas, em cinco faixas de temperatura (-40; -20; 0; 20; e 50°C), Mitsui e Tsuchikawa (2005) observaram que a banda relacionada à lignina, no espectro DRIFT, apresentou decréscimo com a elevação da temperatura.

Sudiyani et al. (1999) ao submeterem as madeiras de *Paraserianthes falcata* e *Cryptomeria japonica* ao intemperismo observaram uma diminuição na intensidade no pico a 1510 cm⁻¹, indicando a decomposição ou remoção da lignina. A intensidade do pico em 1600 cm⁻¹, relacionado à ligação C=C dos anéis aromáticos e da lignina, não apresentou o mesmo nível de diminuição do pico em 1510 cm⁻¹. Os autores ainda observaram que, apesar de presumirem a formação de carbonilas, eles não puderam observar alteração no pico em 1650 cm⁻¹.

Mitsui et al. (2004) irradiaram amostras de *Cryptomeria japonica* durante 100 horas em uma câmara que simulava a radiação solar para, em seguida, aplicar diferentes

tratamentos térmicos e avaliar o comportamento da madeira. Os autores observaram que a intensidade da banda referente às carbonilas, entre 1756 e 1716 cm⁻¹, que havia sido elevada após a irradiação, apresentou decréscimo após a aplicação dos tratamentos térmicos. A intensidade dos picos em 1510 e 1271 cm⁻¹, relacionados à lignina e ao guaiacol, respectivamente, apresentaram diminuição após a irradiação.

Amostras de *Cryptomeria japonica* aquecidas a 90°C durante 150 horas, em ambientes com umidade relativa do ar controlada (30, 60 e 90%), não apresentaram variação nos picos de lignina (1510 cm⁻¹) e guaiacol (1271 cm⁻¹) (Mitsui et al., 2004).

De acordo com Tolvaj (1994), amostras de madeira de diferentes espécies, quando irradiadas por ultravioleta, respondem de maneira diferente a este estímulo, enquanto a intensidade de alguns picos aumenta em determinada espécie, em outra, o mesmo pico pode diminuir.

De acordo com Faix e Böttcher (1992), a rugosidade superficial tem forte influência sobre a qualidade dos espectros DRIFT. Superfícies mais lisas, cortadas com o micrótomo, por exemplo, geram interferogramas menos diferenciados do que amostras que tiveram sua superfície lixada com uma lixa de grana 100, nestas as diferenças entre as bandas nas curvas do interferograma são mais acentuadas, o que favorece a análise dos compostos presentes na madeira. De acordo com Michell (1991), os espectros DRIFT obtidos diretamente de superfícies de peças de madeira podem apresentar distorções na região entre 950 e 1200 cm⁻¹ devido à interferência especular da radiação utilizada.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para alcançar o objetivo proposto optou-se por três espécies amazônicas: lourovermelho (*Sextonia rubra*), jequitibá-rosa (*Cariniana micrantha*) e marupá (*Simarouba amara*), escolhidas por apresentarem relativa inserção no mercado moveleiro. Estas essências foram submetidas a quatro tratamentos térmicos e posteriormente expostas a três níveis de radiação ultravioleta. Foram adotadas duas técnicas para acompanhar as variações observadas nas superfícies das amostras: a colorimetria, para acompanhar a variação da cor, apoiada no sistema CIELAB – 1976; e a técnica DRIFT (espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier), para acompanhar a variação de grupamentos químicos.

Todos os testes foram realizados no Laboratório de Produtos Florestais – LPF do Serviço Florestal Brasileiro – SFB e no Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da Universidade de Brasília – UnB.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As pranchas utilizadas neste trabalho foram adquiridas em três diferentes madeireiras do Distrito Federal. Em cada uma das empresas foi adquirida uma prancha de cada espécie, totalizando três pranchas por espécie, as quais foram escolhidas em função de sua disponibilidade e por serem de cores distintas. Todas as pranchas foram anatomicamente identificadas no LPF para garantir que as mesmas pertenciam às espécies estudadas.

A madeira de marupá é clara, e recomendada para estudos de intemperismo (Pastore, 2004), já as madeiras de louro e jequitibá foram escolhidas por suas colorações diferenciadas de marrom.

Cada prancha foi aplainada e desdobrada em pequenas tábuas com as seguintes dimensões: dez centímetros de comprimento no sentido longitudinal, cinco centímetros de largura na face tangencial e um centímetro de espessura, no sentido radial.

Essas pequenas tábuas foram novamente desdobradas em pequenos blocos de 23 x 23 x 4 mm. Os corpos-de-prova foram confeccionados neste tamanho em função da limitação de tamanho imposta pelor acessório DRIFT. Foram feitos 150 corpos-de-prova para cada espécie, totalizando 450 amostras.

Cada um dos corpos-de-prova foi lixado manualmente, usando para tal a seguinte seqüência de lixas: grana 80, grana 100 e grana 150. Após o lixamento todos os corposde-prova foram levados a uma sala climatizada (21°C e 65% de teor de umidade) até atingirem massa constante e um teor de umidade de equilíbrio de 12%. A Figura 3.1 ilustra como as amostras ficaram após a fase de preparação das espécies.



Figura 3.1: Condição natural da madeira das três espécies após fase de preparação dos corpos-de-prova.

3.2 DESENHO DO EXPERIMENTO

As amostras foram dividas em cinco grupos, sendo quatro para a aplicação dos tratamentos e um que serviu como testemunha. Os quatro tratamentos foram separados em função do tempo e da temperatura de exposição como pode ser servado na Tabela 3.1.

Tubelu 5.1. Desenno uo experimento.						
Tratamento	Temperatura (°C)	Tempo (hora)				
Ι	150	1				
II	150	2				
III	200	1				
IV	200	2				
Testemunha	-	-				

Tabela 3.1: Desenho do experimento.

Uma vez fixados os tempos de exposição, testes preliminares foram realizados para determinar quais os valores de temperatura seriam utilizados. Foram estabelecidos os valores de 100, 150 e 200°C, entretanto a opção de aquecer a madeira a 100°C foi

descartada após os testes prévios, pois as amostras submetidas a esta temperatura não apresentaram alterações significativas em relação à madeira em seu estado natural.

Depois de concluídos os tratamentos térmicos, todas as amostras, incluindo as testemunhas, foram irradiadas com radiação ultravioleta em um reator fotoquímico Rayonet durante três períodos de irradiação: o primeiro com 12 horas de exposição, o segundo durante 24 horas e o último por 48 horas. Como o efeito da radiação é aditivo as amostras foram irradiadas por 12, 36 e 84 horas de ultravioleta.

Na literatura consultada não foram encontrados trabalhos de modificação térmica da madeira com tempo de exposição tão curto quanto os idealizados neste trabalho, a maioria deles submete a madeira a 24 horas de aquecimento (Brito et al., 2006; Sehlstedt-Persson, 2003; Weiland e Guyonnet, 2003; Mitsui, 2004; Mitsui et al., 2003; Fengel e Wegener, 1984), entretanto, o intuito de utilizar períodos mais curtos como os aqui propostos teve por objetivo não representar grande gasto energético para as empresas que optarem por fazê-lo, tornando um procedimento viável economicamente.

3.3 TRATAMENTO TÉRMICO

Após atingirem a umidade de equilíbrio as amostras foram termicamente tratadas em uma estufa de laboratório com circulação de ar forçada (Figura 3.2), a 150 e 200°C, durante uma e duas horas.

Os blocos de madeira foram distribuídos dentro de bandejas de alumínio e levados à estufa a temperatura ambiente. Uma vez dispostos dentro da estufa, a temperatura alvo de cada tratamento era regulada no termostato e o experimento tinha início.

O tempo de exposição foi cronometrado quando a temperatura interna da estufa atingiu o patamar estabelecido para o tratamento (150 ou 200°C). O tempo gasto para atingir os patamares pré-estabelecidos para os tratamentos I e II (150°C) e III e IV (200°C) foi de 30 e 90 minutos, respectivamente. Depois de tratadas as amostras foram retiradas da estufa e levadas a um dessecador para resfriarem até temperatura ambiente.



Figura 3.2: Estufa convencional de laboratório com circulação de ar forçada.

3.4 MEDIÇÃO DA COR

Para determinação da cor da madeira foi empregada uma técnica de refletância difusa no intervalo visível do espectro eletromagnético, a espectrocolorimetria, metodologia adotada por Gonçalez (1993).

Os dados colorimétricos foram coletados no setor de Anatomia da Madeira do Laboratório de Produtos Florestais – LPF/SFB, utilizando um espectrocolorímetro Datacolor Microflash 200d (Figura 3.3) com resolução de 3 nm, equipado com uma esfera integradora de refletância difusa. O iluminante utilizado foi o D65, uma lâmpada de xenônio que simula a radiação solar diurna. O ângulo de observação foi de 10°. Sempre que o espectrocolímetro foi utilizado ele era calibrado com os padrões fornecidos pelo fabricante.

Foi necessário utilizar uma máscara negra entre a abertura do sensor do espectrocolorímetro e as amostras, em função do tamanho dos corpos-de-prova utilizados, os quais possuíam dimensões inferiores à abertura padrão de leitura do aparelho (Figura 3.4), conforme Pastore (2004).



Figura 3.3: Espectrocolorímetro Datacolor Microflash 200d

Para acompanhar a variação da cor durante este experimento foram utilizados 450 pequenos blocos de madeira, 150 por espécie, sendo 50 blocos escolhidos aleatoriamente em cada uma das três pranchas existentes de cada espécie. Cada conjunto de 150 blocos foi divido em cinco grupos contendo 30 unidades cada, dos quais, quatro foram submetidos aos tratamentos térmicos propostos e um foi reservado como testemunha. Assim, cada curva de refletância gerada para cada um dos tratamentos e da testemunha representa a média de 30 curvas obtidas pela leitura dos blocos utilizados, como recomendado por Camargos (1999).



Figura 3.4: Máscara negra utilizada entre o sensor do espectrocolorímetro e as amostras de madeira.

A medição da cor foi feita na face tangencial de cada um dos blocos e os parâmetros colorimétricos obtidos foram os seguintes:

L*: claridade.

 a^* : matizes do eixo vermelho^(+a) – verde^(-a).

b*: matizes do eixo amarelo^(+b) – $azul^{(-b)}$.

Os parâmetros C (saturação)e h* (ângulo de tinta) foram calculados a partir das seguintes equações:

$$C = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$
 (Equação 3.1)

$$h^* = tg^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*}\right)$$
 (Equação 3.2)

Os dados colorimétricos foram coletados em cinco etapas, a saber:

- a) Após as amostras terem atingido teor de umidade de equilíbrio, tido como a condição natural da cor da madeira;
- b) Após a realização dos tratamentos térmicos;
- c) Após 12 horas de irradiação ultravioleta;
- d) Após 36 horas de irradiação ultravioleta;
- e) Após 84 horas de irradiação ultravioleta.

Os dados brutos de cor foram processados no programa Excel para que as variáveis colorimétricas utilizadas pelo sistema CIELAB 1976 pudessem ser avaliadas.

3.5 FOTODESCOLORAÇÃO

Para simular o efeito da radiação ultravioleta na superfície da madeira, as amostras foram levadas a um reator fotoquímico Rayonet (Figura 3.5) com 12 lâmpadas UV (cada uma com 8W), as quais emitem radiação no comprimento de onda de 350 nanômetros.

Os blocos de madeira foram fixados em um carrossel, centralizado no interior do reator, com uma de suas faces tangenciais expostas à ação das lâmpadas, que estavam distantes a aproximadamente dois centímetros dos blocos. Foi empregado um ventilador interno com o propósito de evitar o superaquecimento no interior da câmara do reator fotoquímico. A temperatura dentro do reator não foi superior a 37°C.



Figura 3.5: Reator Fotoquímico Rayonet (b). Carrossel porta amostras (a). Interior do reator com 12 lâmpadas UV (c).

As amostras foram montadas desta maneira para potencializar sua fotodescoloração, pois, de acordo com Evans (1989), quando a radiação ultravioleta incide sobre a madeira em um ângulo de incidência de 0º seu efeito é maior.

Após cada período de exposição à radiação ultravioleta as amostras foram levadas ao espectrocolorímetro para medição das variáveis colorimétricas e posterior análise das alterações na cor da madeira.

Para mensurar as alterações na cor da madeira após os tratamentos térmicos, bem como, após as sucessivas irradiações utilizou-se a variação total da cor, metodologia adotada por diversos autores (Silva et a. (2007), Mitsui e Tsuchikawa (2005), Pastore et al. (2004), Müller et al. (2003), Chang e Chang (2001) e expressa pela seguinte equação:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$
 (Equação 3.3)

De acordo com Chang e Chang (2001), o envelhecimento provocado em amostras de madeira irradiadas por lâmpadas ultravioletas que emitem em 350 nanômetros, depois de 84 horas de irradiação corresponde a um ano de exposição em um ambiente de escritório.

3.6 INFRAVERMELHO

Para acompanhar a variação dos compostos químicos presentes na superfície das amostras utilizou-se a técnica de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT), metodologia empregada por Pastore (2004) para o mesmo fim. A principal vantagem desta técnica é ser não-destrutiva, assim foi possível realizar as leituras sempre nos mesmos corpos de prova. A Figura 3.6 ilustra o funcionamento da técnica de infravermelho.



Figura 3.6: Funcionamento de um interferômetro FTIR.

Os espectros DRIFT, também chamados de interferogramas, foram obtidos para cada um dos quatro tratamentos e para o grupo testemunha de cada uma das espécies. Para os testes no infravermelho foram utilizados 135 blocos de madeira, 45 de cada espécie, nove para cada grupo de tratamento. Assim, cada espectro gerado representa a média de nove espectros DRIFT. A quantidade de amostras e leituras realizadas foi adaptada do trabalho de Pastore (2004).

As amostras foram levadas a um interferômetro FTIR Equinox 55 Brucker (Figura 3.7), com detector DTGS e acessório de refletância fabricado pela Harrick Scientific Corporation, para a obtenção dos espectros DRIFT, sendo que cada um destes espectros representa a média de 64 varreduras com resolução 4cm⁻¹.

Antes de iniciar as varreduras para obtenção dos espectros DRIFT o interferômetro era calibrado com um espelho fornecido com o acessório (Figura 3.8). Esse procedimento conhecido por *background* foi realizado com o objetivo de diminuir a interferência do

gás carbônico presente no ambiente quando da leitura dos espectros. Assim, sempre que um grupo de nove blocos era medido no interferômetro um novo *background* era coletado para o grupo seguinte.



Figura 3.7: Interferômetro Equinox 55 Brucker com acessório DRIFT.



Figura 3.8: Espelho para obtenção do background do Interferômetro

Os espectros DRIFT foram obtidos obedecendo à mesma seqüência adotada para os dados de colorimetria, ou seja:

- a) Após as amostras terem atingido teor de umidade de equilíbrio, tido como a condição natural da cor da madeira;
- b) Após a realização dos tratamentos térmicos;
- c) Após 12 horas de irradiação ultravioleta;
- d) Após 36 horas de irradiação ultravioleta;
- e) Após 84 horas de irradiação ultravioleta.

Todos os espectros DRIFT foram obtidos como função Kubelka Munk (KM) a fim de proporcionar uma relação direta entre a concentração dos analitos sobre a superfície da madeira e a intensidade das bandas espectrais.

Para possibilitar comparações quantitativas os espectros DRIFT foram manipulados no software GRAMS por meio da seguinte sistemática, adaptada de Pastore (2004) e Mitsui et al. (2003):

- 1. Correção da linha base em múltiplos pontos;
- 2. Normalização entre as bandas 1352 e 1406 cm⁻¹, pois nesta região não se observa influência da temperatura sobre o comportamento do espectro.
- 3. Subtração uniforme, em todo o espectro, da diferença de altura entre a linha base do espectro e a base do eixo y.
- 4. Aplicação da ferramenta de alisamento.
- Medição da altura dos picos de referência, tendo por base os pontos mínimos dos vales adjacentes.

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Para auxiliar a avaliação desse experimento foi realizada por meio de análise de variância fatorial e as médias obtidas foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Os dados foram analisados pelo pacote estatístico SPSS 13.0.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros colorimétricos apresentados neste estudo para as três espécies de madeira não podem ser considerados como valores característicos das mesmas, pois foram obtidos sob a influência de uma máscara negra que altera os valores colorimétricos originais das amostras. Contudo, tal prática não desabona as análises deste experimento, visto que o propósito dos testes realizados era acompanhar as mudanças ocorridas nos parâmetros colorimétricos das amostras submetidas a tratamentos térmicos e não a simples caracterização colorimétrica das espécies.

4.1 COLORIMETRIA DAS MADEIRAS

Os parâmetros colorimétricos das três espécies estudadas são apresentados na Tabela 4.1, e as curvas de refletância encontram-se na Figura 4.1. Estes dados representam, para cada espécie, a média aritmética das 150 amostras analisadas antes da aplicação de qualquer tratamento térmico.

Em todas as espécies os parâmetros a* e b* foram positivos, o que as classifica no primeiro quadrante de cores no Sistema CIELAB 1976, padrão de comportamento esperado segundo Camargos (1999).

Tabela 4.1: Parâmetros colorimétricos das madeiras de *Simarouba amara*, *Sextonia rubra* e *Cariniana micrantha* após climatização.

Espécie	L*	a*	b*	С	h*
Simarouha amara	60,65	2,71	20,06	20,24	82,30
Simarouda amara	(0,63)	(0,26)	(1,06)	(1,06)	(0,79)
Sectoria milua	44,79	8,58	14,85	17,15	59,98
Sexionia rubra	(0, 98)	(0,34)	(0,56)	(0,61)	(0,81)
Caniniana mionantha	42,30	6,88	10,69	12,72	57,24
Carimana micranina	(1,55)	(0,42)	(0,41)	(0, 50)	(1,38)

Todos os valores em uma mesma coluna são estatisticamente diferentes pelo Teste de Tuckey a 5% de probabilidade. Os valores entre parênteses representam o desvio padrão da média.

Ao analisar os parâmetros colorimétricos das espécies estudadas observa-se que a claridade da madeira de marupá (*Simarouba amara*) é 35,4% maior que a madeira de louro-vermelho (*Sextonia rubra*) e 43,38% superior ao jequitibá-rosa (*Cariniana micrantha*).

A madeira de marupá é classificada como branco amarelada, devido aos altos valores de L* (60,65) e b* (20,06) e baixo valor de a* (2,71). É importante observar que a cor amarela (b*) é determinante para a coloração final desta espécie. O ângulo de tinta (h*) colabora na definição da cor da madeira de marupá, pois, devido ao seu alto valor a madeira se aproxima do eixo da coordenada b*, evidenciando a cor amarelo clara. As madeiras de marupá e louro são classificadas como espécies de média saturação (C) e a de jequitibá como de baixa saturação, de acordo com Camargos, 1999.

As madeiras de louro-vermelho e jequitibá-rosa são classificadas no grupo das madeiras marrons. As coordenadas a* e b* definem também as cores das duas espécies. Neste

caso, o comportamento destas duas espécies é similar. Os valores de b* estão abaixo de 15 e os de a*, acima de 6. Isso faz com que a coloração vermelha (a*) sobressaia, caracterizando a cor marrom das espécies. Apesar disso, a coordenada b* tem importante participação na determinação da cor das espécies, sobretudo na madeira de *Sextonia rubra*. Essa espécie apresenta L* de 44,79, a* igual a 8,58 e b*, 14,85. Já na madeira de jequitibá o valor de L* é 42,30, o de a* é 6,88 e o de b* é 10,69.

A observação das curvas de refletância corrobora esta análise, pois fica evidente a maior claridade do marupá em razão da maior refletância, bem como a similaridade do comportamento colorimétrico entre as duas madeiras amarronzadas, como pode ser observado na Figura 4.1.



Figura 4.1: Curvas de refletância das madeiras de *Simarouba amara, Sextonia rubra* e *Cariniana micrantha* (Média aritmética de 150 amostras).

A curva apresentada pela madeira de marupá é alta e possui forte influência das regiões do amarelo e do laranja, o que caracteriza a uniformidade e preponderância de sua cor amarelada. As outras duas espécies apresentam uma inflexão positiva no domínio de cor do vermelho (acima de 620 nm), além de baixa refletância nos domínios do amarelo, o que caracteriza a sua coloração amarronzada.

4.1.1 Efeito do Tratamento Térmico

A Tabela 4.2 mostra os valores dos parâmetros colorimétricos das três espécies estudas em sua condição natural e após a aplicação dos quatro tratamentos térmicos. As figuras 4.2, 4.3 e 4.4 ilustram o comportamento dos parâmetros L*, a* e b* depois de tratadas termicamente. Já a Tabela 4.3 e a Figura 4.5 trazem as variações ocorridas nos valores dos parâmetros colorimétricos observados antes e após o tratamento térmico das amostras.

Como esperado, todas as espécies apresentaram alterações em seus parâmetros colorimétricos após a aplicação dos tratamentos térmicos, algumas em menor outras em maior intensidade.

tratamentos térmicos.								
Espécies	Tratamento	Temperatura (°C)	Tempo (h)	L*	a*	b*	С	h*
	Natural	-	-	60,65 _L	2,71 _A	20,06 _н	20,24 _J	82,30 _J
	Ι	150	1	59,07 ₁	3,58 _B	21,33 ₁	21,63 _L	80,47 ₁
amara	Π	150	2	58,04 ₁	4,12 _c	21,60 ₁	21,99 _L	79,21 _н
unuru	III	200	1	47,49 _н	6,42 _F	18,30 _G	19,39 ₁	70,65 _G
	IV	200	2	$43,11_{F}$	6,88 _G	17,30 _F	18,62 _н	68,29 _F
Sextonia rubra	Natural	-	-	44,79 _g	8,58 _H	14,85 _e	17,15 _g	59,98 _e
	Ι	150	1	39,65 _e	8,90 ₁	14,29 _{de}	16,84 _g	58,07 _{cd}
	II		2	38,53 _D	8,32 _н	13,73 _d	$16,06_{F}$	58,76 _D
	III	200	1	30,57 _в	6,81 _g	9,54 _B	11,72 _D	54,36 _B
	IV	200	2	28,21 _A	6,30 _F	8,29 _A	10,42 _в	52,67 _A
	Natural	-	-	$42,30_{\rm F}$	6,88 _G	10,69 _c	$12,72_{E}$	57,24 _c
Cariniana miananth a	Ι	150	1	39,86 _e	6,20 _F	9,65 _в	11,48 _{cd}	57,34 _c
	II	150	2	39,02 _{de}	5,73 _E	9,45 _в	11,06 _c	58,80 _D
micranina	III	200	1	32,53 _c	4,64 _D	8,13 _A	9,37 _A	60,21 _E
	IV	200	2	31,13 _в	4,90 _D	8,64 _A	9,94 _{AB}	60,34 _E

Tabela 4.2: Parâmetros colorimétricos das madeiras de *Simarouba amara*, *Sextonia rubra* e *Cariniana micrantha* em condição natural e após aplicação de quatro tratamentos térmiços

Para cada espécie os valores em uma coluna seguidos por uma mesma letra não possuem diferença estatística pelo Teste de Tuckey a 5% de probabilidade.

A variação nos valores de L* obedeceu ao padrão relatado na literatura, ou seja, quanto maior o tempo de exposição ou quanto maior a temperatura empregada por um tratamento térmico, maior será a degradação provocada. Neste caso, à medida que os tratamentos tornam-se mais agressivos as amostras das três espécies ficaram mais escuras, resultando em um ΔL^* negativo.

As amostras de louro-vermelho, quando expostas a 150°C, seja por uma ou duas horas, foram as que mais escureceram, seguidas pelas amostras de marupá e jequitibá-rosa, como pode ser observado ao comparar os valores de ΔE da Tabela 4.3. Na mesma Tabela, ao observar a variação na claridade das amostras (ΔL), percebe-se que as amostras de marupá aquecidas por duas horas a 150°C escurecem na mesma intensidade que nas amostras de jequitibá tratadas por uma hora na mesma temperatura.

Já quando aquecidas a 200°C, a maior alteração nos valores de claridade acontece com a madeira de marupá exposta por duas horas, seguida pela amostras de louro tratadas por uma e duas horas. As amostras que mais escureceram foram as de marupá aquecidas por uma hora.

Em todas as amostras o aquecimento da madeira provocou a diminuição de sua saturação (C). A única exceção observada ocorreu quando as amostras de marupá foram submetidas aos tratamentos I e II (150°C). Essas amostras apresentaram uma elevação da cor amarela (b*), pigmento que caracteriza a cor desta madeira, tornando a cor mais intensa, mais saturada.

Espécies	Tratamentos	Temperatura (°C)	Tempo (h)	ΔL^*	Δa^*	$\Delta \mathbf{b}^{*}$	$\Delta \mathbf{E}$
	Ι	150	1	-1,53 _L	0,85 _G	1,28 _н	2,23 _A
Simarouba	II	150	2	-2,62 _J	1,35 _н	1,58 _н	3,38 _{BC}
amara	III	200	1	-13,28 _D	3,74 ₁	-1,96 _{de}	13,97 _н
	IV	200	2	-17,51 _A	4,20 _J	-2,59 _{CD}	18,22 _J
Sextonia rubra	Ι	150	1	-5,07 _н	0,33 _F	-0,41 _G	5,13 _D
	II		2	-6,41 _g	$-0,20_{E}$	-1,05 _{FG}	6,51 _E
	III	200	1	-14,21 _c	-1,80 _B	-5,40 _в	15,33 ₁
	IV	200	2	-16,44 _B	-2,31 _A	-6,69 _A	17,92 _J
Cariniana micrantha	Ι	150	1	-2,56 _J	-0,64 _D	-0,89 _{FG}	2,82 _{AB}
	II	150	2	-3,54 ₁	-1,27 _c	-1,46 _{EF}	4,05 _c
	III	200	1	-9,88 _F	-2,23 _A	-2,67 _c	10,51 _F
	IV	200	2	$-11,10_{E}$	-1,97 _в	-2,03 _{CDE}	11,49 _g

Tabela 4.3: Variações ocorridas entre os parâmetros colorimétricos das madeiras de *Simarouba amara, Sextonia rubra* e *Cariniana micrantha* após aplicação de quatro tratamentos térmicos em relação ao estado natural da madeira.

Para cada espécie os valores em uma coluna seguidos por uma mesma letra não possuem diferença estatística pelo Teste de Tuckey a 5% de probabilidade.

Os valores de saturação (C) observados nas amostras de marupá, aquecidas a 150°C, bem como entre os grupos de amostras de jequitibá-rosa, tratadas a 150 e 200°C, não apresentaram variação estatística, portanto é possível afirmar que o tempo de exposição das amostras nestes níveis de temperatura não provoca alteração na saturação da cor destas espécies.

A madeira de jequitibá apresenta discreto aumento no ângulo de tinta, o que indica aproximação ao eixo amarelo, porém esta alteração não foi suficiente para clarear a madeira devido à diminuição dos valores de claridade (L*).

Quando a madeira de marupá é submetida ao tratamento IV, tanto os valores de L*, quanto os de a* tornam-se estatisticamente iguais aos da madeira de jequitibá em condição natural. Essa aproximação de valores mostra o avermelhamento provocado pelo tratamento térmico na superfície da madeira de marupá.

A diminuição do ângulo de tinta (h*) na madeira de marupá e de louro-vermelho indica que estas amostras estão adquirindo tons mais escuros, também evidenciados pela diminuição nos valores de claridade (L*).

Ao observar os valores do pigmento vermelho (a*) tanto nas tabelas quanto nas figuras apresentadas, pode-se afirmar que, para o marupá, quanto mais agressivo for o tratamento térmico maior será a formação deste pigmento na cor da madeira. Entretanto, quando amostras de louro e jequitibá são submetidas a tratamentos térmicos mais agressivos os valores de a* tendem a diminuir.



Figura 4.2: Parâmetro colorimétrico L* das madeiras de *Simarouba amara*, *Sextonia rubra* e *Cariniana micrantha* em condição natural e após aplicação de quatro tratamentos térmicos (I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h).



Figura 4.3: Parâmetro colorimétrico a* das madeiras de *Simarouba amara*, *Sextonia rubra* e *Cariniana micrantha* em condição natural e após aplicação de quatro tratamentos térmicos (I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h).

Os valores de b* apresentaram comportamento semelhante para as duas espécies amarronzadas, a saber, diminuição dos valores do pigmento amarelo com o aumento da intensidade do tratamento térmico aplicado. As amostras de marupá apresentaram aumento do pigmento amarelo quando aquecidas a 150°C e diminuição quando tratadas a 200°C.



Figura 4.4: Parâmetro colorimétrico b* das madeiras de *Simarouba amara*, *Sextonia rubra* e *Cariniana micrantha* em condição natural e após aplicação de quatro tratamentos térmicos (I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h).

Ao observar a variação total da cor (ΔE) das superfícies tratadas, é possível verificar que quando aquecidas a 150°C, as amostras de louro-vermelho apresentam as maiores alterações na cor. Para os Tratamentos I e II, a variação total foi de 5,13 e 6,51, respectivamente, para esta espécie. A variação total da nas amostras de *Simarouba* *amara* tratadas a 150° C é menor que a observada nos corpos-de-prova de *Cariniana micrantha*.

Quando as amostras foram submetidas a 200°C de temperatura durante uma hora (Tratamento III), a maior mudança foi observada nas amostras de louro-vermelho com ΔE de 15,33, seguidas por marupá, ΔE igual a 13,97, e jequitibá-rosa, ΔE de 10,51. Quando tratadas a 200°C durante duas horas, a maior variação foi observada nas amostras de marupá, com ΔE igual a 18,22, o ΔE das amostras de louro-vermelho foi 17,92, já nas amostras de jequitibá-rosa foi de 11,49.



Figura 4.5: Variações ocorridas entre os parâmetros colorimétricos das madeiras de *Simarouba amara, Sextonia rubra* e *Cariniana micrantha* após aplicação de quatro tratamentos térmicos em relação ao estado natural da madeira (I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h).

As figuras 4.6, 4,7 e 4.8 mostram as curvas de refletância de cada uma das espécies estudadas em sua condição natural e após a aplicação dos tratamentos térmicos. As curvas de refletância da madeira de marupá que representam os tratamentos I e II mantiveram o mesmo padrão de comportamento em relação à curva da madeira natural, o que não se observa nas curvas dos tratamentos III e IV onde é possível verificar o

aumento da influência dos pigmentos vermelhos em detrimento dos amarelos, pela inversão do comportamento da curva de refletância.



Figura 4.6: Curvas de Refletância da madeira de *Simarouba amara* em condição natural e após aplicação de quatro tratamentos térmicos (I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h).

As curvas de louro e jequitibá apresentaram o mesmo comportamento: escurecimento acentuado das amostras após a aplicação dos tratamentos térmicos indicado pelo baixo valor de refletância (inferiores a 5%) na maior parte do gráfico, além de inflexão positiva na região do vermelho. Os valores de refletância das amostras destas espécies, quando submetidas a 200°C, não ultrapassaram 15%.



Figura 4.7: Curvas de Refletância da madeira de *Sextonia rubra* em condição natural e após aplicação de quatro tratamentos térmicos (I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h).



Figura 4.8: Curvas de Refletância da madeira de *Cariniana micrantha* em condição natural e após aplicação de quatro tratamentos térmicos (I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h).



Figura 4.9: Efeito dos tratamentos térmicos aplicados sobre as amostras de *Simarouba* amara, Sextonia rubra e Cariniana micrantha (I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h).

Na Figura 4.9 é possível verificar, claramente, a influência dos tratamentos térmicos sobre a cor das três espécies de madeiras analisadas. Visualmente as mudanças são facilmente perceptíveis nas amostras aquecidas a 200°C (tratamentos III e IV). Após a aplicação dos tratamentos as espécies escureceram, comprovando o comportamento indicado na literatura. Esta mudança na coloração pode fazer com que estas espécies possam ser indicadas para substituir, esteticamente, outras espécies madeireiras, que

porventura sejam de difícil obtenção ou possuam preço elevado. A cor da madeira de jequitibá-rosa, particularmente, ficou visualmente semelhante à madeira de ipê.

A Figura 4.10 traz os interferogramas obtidos através da leitura de DRIFT das amostras submetidas aos tratamentos térmicos. Por meio deles é possível acompanhar o comportamento dos grupamentos de componentes químicos em pontos específicos do espectro, notadamente relatados na literatura. Neste caso, os pontos observados foram os picos localizados em 1737, 1650, 1600 e 1510 cm⁻¹.

Na Tabela 4.4 encontram-se as alturas desses picos em relação à linha base formada entre os pontos médios dos vales adjacentes. Acompanhar as variações ocorridas na madeira pela altura dos picos é uma prática que facilita seu entendimento.



Figura 4.10 Comportamento de quatro grupamentos químicos presentes nas madeiras de *Simarouba amara, Sextonia rubra* e *Cariniana micrantha* após aplicação de quatro tratamentos térmicos em relação ao estado natural da madeira (I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h).

Cada ponto escolhido relaciona-se com um grupamento específico, assim, os picos nos interferogramas localizados em 1510 e 1600 cm⁻¹ estão relacionados às ligações C=C, presentes nos anéis aromáticos, utilizados como padrões para avaliação da intensidade da lignina e dos extrativos na madeira. O pico em 1650 cm⁻¹ refere-se à água e também a carbonilas ligadas aos anéis benzênicos. O ponto em 1737 cm⁻¹ está associado aos aldeídos, cetonas, além de grupos acetil e carboxil, indicando a formação de cromóforos.

Espácios	Trotomonto	Núm	Número de Onda (cm ⁻¹)			
Especies	Tatamento	1510	1600	1650	1737	
	Natural	1,00	1,00	1,00	1,00	
	Ι	1,09	1,36	0,80	1,08	
Simarouba amara	II	1,10	1,39	0,72	1,04	
	III	1,09	1,50	0,41	1,04	
	IV	1,06	1,50	0,36	1,01	
	Natural	1,00	1,00	1,00	1,00	
	Ι	0,93	1,21	0,58	1,26	
Sextonia rubra	II	1,15	1,32	0,77	1,36	
	III	1,19	1,36	0,56	1,48	
	IV	1,06	1,20	0,40	1,33	
	Natural	1,00	1,00	1,00	1,00	
	Ι	1,10	1,46	0,67	1,27	
Cariniana micrantha	II	1,21	1,44	0,81	1,45	
	III	1,21	1,43	0,50	1,36	
	IV	1,08	1,26	0,39	1,25	

Tabela 4.4: Variação na intensidade das bandas selecionadas para avaliar alterações na superfície das amostras de *Simarouba amara*, *Sextonia rubra* e *Cariniana micrantha* após aplicação de guatro tratamentos térmicos.

(I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h)

A intensidade na banda selecionada da amostra natural foi igualada à unidade e o comportamento das amostras após os tratamentos térmicos foi normalizado em relação a ela (Pastore, 2004).

Após a aplicação dos tratamentos térmicos, houve formação de compostos aromáticos nas amostras de marupá. Os grupamentos relacionados ao pico 1510 cm⁻¹ apresentaram discreta elevação, porém em 1600 o aumento foi de 50% quando as amostras foram aquecidas a 200°C, não apresentando diferença de comportamento em função do tempo de exposição. Quando tratadas a 150°C, observa-se a influência do tempo de tratamento, pois enquanto as amostras submetidas ao tratamento I apresentaram elevação de 36% na altura do pico, aquelas tratadas por II apresentaram 39% de aumento. Como é improvável que novas estruturas de lignina possam ser criadas nas condições em que foram conduzidos os tratamentos, acredita-se que a elevação dos picos esteja

relacionada à migração de substâncias aromáticas do interior para a superfície das amostras.

A intensidade do pico em 1650 cm⁻¹ diminui com a aplicação da temperatura. Nos tratamentos I e II a queda foi de 20 e 28% respectivamente, já nos tratamentos III e IV, a diminuição foi de 59 e 64%, nesta ordem, ou seja, a temperatura influencia diretamente a intensidade do pico em 1650 cm⁻¹, bem como o tempo, pois nas duas temperaturas, o grupo que permaneceu sob ação do calor por mais tempo sofreu maior degradação dos compostos. Esse comportamento corrobora o que a literatura afirma em relação à degradação térmica das polioses em temperaturas inferiores a 200°C. Esse pico também está relacionado com as hidroxilas e assim, já era esperado que houvesse uma diminuição na intensidade do pico em função da evaporação da água.

No pico em 1737 cm⁻¹, relacionado à formação dos cromóforos, em todos os tratamentos ouve uma discreta elevação na intensidade do pico. A maior variação ocorreu sob o Tratamento I, com 8% de elevação, II e III aumentaram 4% e o quarto, apenas 1%. Como a madeira de marupá é clara e possui baixo teor de extrativos a formação de cromóforos é reduzida.

A madeira de louro apresentou após a aplicação dos tratamentos térmicos, formação de grupamentos aromáticos tanto em 1510 cm⁻¹, quanto em 1600 cm⁻¹. A única exceção aconteceu quando as amostras foram submetidas ao Tratamento I, quando a altura do pico em 1510 cm⁻¹ reduziu 7% em relação às amostras não tratadas. Como este comportamento não se repetiu no pico 1600 cm⁻¹ sob o mesmo Tratamento é provável que tenha ocorrido um erro no posicionamento das amostras dentro do interferômetro no momento das leituras dos espectros infravermelhos.

Assim como na madeira de marupá as amostras de louro modificadas termicamente também apresentaram degradação das polioses e perda de água, observadas pela queda em altura do pico 1650 cm⁻¹.

Em todos os tratamentos foi observada a formação de compostos cromóforos. A elevação do pico em 1737 cm⁻¹. Nos Tratamentos I e II a formação de cromóforos foi de 26% e 36%, respectivamente, já nos Tratamentos III e IV o observado foi de 48 e 33%,

nesta ordem. As variações observadas nas amostras de louro-vermelho, nesta região do interferograma, provavelmente aconteceram devido ao alto teor de extrativos existente nesta espécie.

Ao observar os interferogramas da madeira de jequitibá-rosa na banda 1510 cm⁻¹, percebe-se a formação de estruturas aromáticas com maior intensidade nas amostras que receberam os tratamentos II e III. Em 1600 cm⁻¹ o comportamento é semelhante.

As amostras de jequitibá também sofrem degradação das polioses, como ilustra o comportamento do pico em 1650 cm⁻¹, principalmente quando as amostras são aquecidas a 200°C. Em 1737 cm⁻¹, também se observa a formação de cromóforos devido ao incremento na intensidade do pico.

O padrão de comportamento esperado de acordo com a bibliografia foi alcançado, ou seja, degradação das polioses e escurecimento da superfície das amostras devido a aplicação de tratamentos térmicos.

É interessante observar que as três espécies apresentam o mesmo padrão de comportamento quando se observam a evolução dos picos em 1510 e 1600 cm-1 e a seqüência dos tratamentos. À medida que os tratamentos tornam-se mais agressivos a altura dos picos aumenta, entretanto este comportamento se inverte quando as amostras são submetidas ao tratamento IV. É provável que neste patamar tenha início a degradação de grupos presentes na lignina.

O escurecimento pode ser explicado pela volatilização de substâncias extrativas presentes na madeira e, por conseguinte, sua deposição na sua superfície. Estes compostos podem ter sido carreados pela água que foi evaporada durante o tratamento térmico, migrando de camadas interiores para a superfície. Além do acréscimo observado nas ligações do tipo C=C em anéis aromáticos, relacionadas aos extrativos, um fato que fortalece essa afirmação é o cheiro forte e desagradável que as amostras de madeira exalaram durante a fase de aquecimento, típico desse tipo de composto.

A utilização de tratamentos térmicos pode ser uma ferramenta útil para a modificação visual da madeira visando atender demandas mercadológicas, pois uma vez aquecida uma espécie pode tornar-se semelhante a outra.

4.1.2 Efeito da radiação ultravioleta

Os parâmetros colorimétricos para cada uma das espécies são apresentados em tabelas individualizadas para facilitar o entendimento da variação do comportamento da cor após os três períodos de irradiação ultravioleta (12, 36 e 84 horas). Os dados das amostras de marupá (*Simarouba amara*) são apresentados nas tabelas 4.5 e 4.6 e nas figuras 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14.

Tabela 4.5: Parâmetros colorimétricos das madeiras de Simarouba amara após 12, 36 e84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm)

Tratamentos	Irradiação (h)	L*	a*	b*	С	h*
	TT	59,07,	3,58 _B	21,33 _D	21,63 _{de}	$80,47_{M}$
т	12	56,81 _н	5,04 _E	21,42 _D	22,01 _{EF}	76,75 ₁
1	36	55,54 _{FG}	6,12 _{GH}	23,57 _E	24,36 _G	75,45 _н
	84	55,42 _F	7,59 _N	26,83 _н	27,89 _J	74,20 _G
	TT	58,04 ₁	4,12C	21,60 _D	21,99 _{EF}	79,21 _L
п	12	56,32 _н	5,30 _F	21,67 _d	22,31 _F	76,27 ₁
11	36	55,23 _F	6,27 _{ни}	$24,06_{EF}$	24,87 _g	75,40 _н
	84	54,82 _F	7,29 _м	24,71 _F	25,76 _н	73,56 _F
	TT	47,49 _D	6,42 ₁₁	18,30 _B	19,39 _B	70,65 _c
Ш	12	48,67 _E	6,23 _{GHI}	18,67 _в	19,68 _{bc}	71,55 _d
111	36	48,69 _E	6,03 _G	18,79 _в	19,74 _{bc}	$72, 19_{E}$
	84	49,25 _E	6,39 ₁₁	20,04 _c	21,03 _D	72,31 _E
	TT	<i>43,11</i> _A	6,88 _L	$17, 30_{A}$	18,62 _A	68,29 _A
IV	12	44,48 _B	6,47 _J	16,96 _A	18,15 _A	69,10 _b
1 V	36	45,09 _B	6,02 _G	$17,18_{A}$	18,21 _A	70,69 _c
	84	46,28 _c	6,43 _{1J}	18,86 _b	19,92 _{вс}	$71,17_{CD}$
Testennika	Natural	60,65 _L	$2,71_{A}$	20,06 _c	$20,24_c$	$82, 30_{N}$
	12	57,58 ₁	4,57 _D	21,90 _D	22,38 _F	78,21 _J
resteniunna	36	56,20 _{GH}	6,22 _{GHI}	26,25 _н	26,98 ₁	76,67 ₁
	84	55,17 _F	7,32 _м	25,41 _g	26,44 ₁	73,94 _{FG}

(Tratamentos: I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico; TT: valor da variável após o tratamento térmico; Natural: condição inicial da madeira).
Valores em uma coluna seguidos por uma mesma letra não possuem diferença estatística, pelo Teste de Tuckey a 5% de probabilidade.

Os dois grupos de amostras de marupá termicamente tratados a 150°C apresentaram perda de claridade e elevação dos valores de a* e b* após o término do período de irradiação. As mudanças provocadas pelo Tratamento I foram mais intensas (ΔE igual a 7,75) quando comparadas com as amostras submetidas ao Tratamento II (ΔE igual a 5,54). Já quando são tratadas a 200°C as amostras de marupá apresenta elevação dos valores de L*, diminuição nos valores de a* e aumento nos valores de b*. Nestas, ao final do período de exposição, a radiação ultravioleta provocou maior alteração nas amostras submetidas ao tratamento IV do que naquelas expostas ao tratamento III. Deve-se notar que o acréscimo no valor de b* nas amostras de marupá aquecidas a 200°C por duas horas (Tratamento IV) só aconteceu depois de 84 horas de exposição à radiação ultravioleta, pois nos períodos inferiores a variação havia sido negativa, ou seja, a formação de pigmentos amarelos ocorre a 200°C.

Tabela 4.6: Variações ocorridas entre os parâmetros colorimétricos das madeiras de *Simarouba amara* pós 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350nm).

Tratamentos	Irradiação (h)	ΔL*	∆a*	Δb*	ΔΕ
	12	-2,26 _E	1,47 _F	0,09 _{AB}	2,77 _c
Ι	36	-3,53 _c	2,54 ₁	$2,25_{DE}$	$4,94_{F}$
	84	-3,65 _c	4,01 _M	5,50 _G	7,75 _н
	12	-1,72 _F	$1,18_{E}$	0,08 _{AB}	2,20 _{BC}
II	36	-2,81 _D	2,15 _н	2,47 _E	4,37 _{ef}
	84	-3,22 _{CD}	3,17 _J	3,11 _F	5,54 _G
	12	1,18 _G	-0,19 _{CD}	0,38 _B	1,28 _A
III	36	1,21 _G	-0,39 _{BC}	0,50 _B	1,41 _A
	84	1,76 _{ні}	-0,03 _D	1,74 _{cd}	2,57 _{BC}
	12	1,37 _{GH}	-0,41 _{BC}	-0,35 _A	1,50 _A
IV	36	1,98 ₁	-0,87 _A	-0,12 _{AB}	2,18 _B
	84	3,17,	-0,46 _в	1,55 _c	3,59 _D
	12	-3,03 _D	1,91 _g	1,82 _{CD}	$4,10_{DE}$
Testemunha	36	-4,41 _в	3,56 _L	6,17 _н	8,41 ₁
	84	-5,44 _A	4,66 _N	5,33 _н	8,97 ₁

I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico.

Valores em uma coluna seguidos por uma mesma letra não possuem diferença estatística, pelo Teste de Tuckey a 5% de probabilidade.

O grupo que não recebeu tratamento térmico, quando exposto à radiação ultravioleta, foi o que mais sofreu alteração. Embora os valores nominais dos parâmetros colorimétricos tenham sido próximos ou até mesmo estatisticamente idênticos aos das amostras aquecidas a 150°C (L*, a* e h*), quando se analisa o ΔE é fácil constatar a eficiência dos tratamentos térmicos na diminuição da alteração da cor da madeira de marupá
exposta à irradiação ultravioleta, principalmente quando esta espécie é aquecida à 200°C por uma hora (Tratamento III). O valor de ΔE do grupo testemunha foi 8,97, enquanto que no tratamento III o ΔE foi 2,57. Assim, sua eficiência é de 249% em relação às amostras não tratadas.



Figura 4.11: Comportamento do parâmetro colorimétrico L* na madeira de *Simarouba amara* após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm). Tratamentos: I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico. TT indica o valor da variável colorimétrica após o tratamento térmico para I, II, III e IV e após o lixamento para a testemunha.

A Figura 4.11 ilustra o comportamento do parâmetro L* durante a seqüência de exposição à radiação ultravioleta. Ao observar a inclinação da curva, é possível perceber que o escurecimento das amostras não tratadas é maior dos que aquelas tratadas a 150°C. Quando as amostras são aquecidas a 200°C, o valor de L* aumentou, provavelmente devido à degradação da lignina.

Na Figura 4.12 é possível constatar a influência dos valores de b* na determinação da saturação da cor na madeira de marupá, pois o comportamento das curvas b* e C é idêntico. Nos tratamentos I e II e no grupo testemunha, a diminuição dos valores do ângulo de tinta (h*) evidencia o escurecimento provocado pelo efeito da irradiação ultravioleta. Nas amostras submetidas aos tratamentos III e IV, os valores de h* são influenciados pelo aumento do brilho e também se elevam com o passar do tempo de exposição, indicando tendência ao clareamento da superfície da madeira.



Figura 4.12: Comportamento dos parâmetros colorimétricos a*, b*, C e h* na madeira de *Simarouba amara* após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm).
Tratamentos: I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico. TT indica o valor da variável colorimétrica após o tratamento térmico para I, II, III e IV e após o lixamento para a testemunha.



Figura 4.13: Aparência da madeira de marupá tratada termicamente antes e após 84 horas de irradiação ultravioleta.



Figura 4.14: Variações ocorridas nos parâmetros colorimétricos da madeira de *Simarouba amara* após 12, 36 e 84 horas de exposição à radiação ultravioleta (350 nm). Tratamentos: I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico.

Nas tabelas 4.7 e 4.8 e nas figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18, são apresentados os dados sobre o comportamento da madeira de louro-vermelho (*Sextonia rubra*) irradiadas por 12, 36 e 84 horas de ultravioleta.

As amostras de louro-vermelho tratadas a 150°C (Tratamentos I e II), quando expostas à irradiação ultravioleta apresentaram discreta diminuição dos valores de L* e aumento nos valores de a* e b*, por conseguinte, também houve aumento da saturação. O ângulo de tinta (h*) depois de uma leve diminuição após 12 e 36 horas de irradiação, ao término de 84 voltou ao patamar original.

Apesar de mostrar diminuição dos valores de L* ao final de 84 horas de irradiação ultravioleta, quando observados nos períodos intermediários de 12 e 36 horas, os valores de claridade eram menores em relação ao valor registrado após 84 horas. Tal comportamento pode ser representar um indício de elevação nos valores de claridade em tempos de exposição à ultravioleta superiores a 84 horas.

Tratamentos	Irradiação (h)	L*	a*	b*	С	h*
	TT	39,65 _l	8,90 _н	14,29 _{ef}	16,84 _F	58,07 _{FGH}
т	12	38,14 _{hi}	9,33 ₁	14,43 _F	17,19 _F	57,08 _{ef}
1	36	37,72 _{ні}	9,59 _u	15,15 _{GH}	17,94 _{сн}	57,65 _{efg}
	84	38,47 ₁	$10,31_{L}$	16,74 _l	19,67 _l	58,34 _{GHI}
	TT	38,53 _u	8,32 _G	13,73 _e	16,06 _E	58,76 _{ни}
п	12	37,76 _{ні}	9,49 ₁	14,63 _{FG}	$17,44_{FG}$	57,02 _{ef}
11	36	37,42 _н	9,74 _J	15,50 _{ні}	$18,31_{HI}$	57,84 _{EFGH}
	84	37,68 _{hi}	9,73 _J	15,82 _u	18,58 ₁₁	58,38 _{GHI}
	TT	30,57 _{CD}	6,81 _{cd}	9,54 _B	11,72 _в	54,36 _{bc}
Ш	12	31,90 _{ef}	7,41 _F	10,65 _c	12,98 _c	55,07 _{cd}
111	36	32,43 _F	$7,09_{DE}$	10,88 _c	12,99 _c	56,83 _E
	84	33,38 _g	7,25 _{ef}	11,73 _d	13,80 _D	58,22 _{GH}
	TT	28,21 _A	6,30 _A	8,29 _A	10,42 _A	52,67 _A
IV/	12	29,45 _в	6,66 _{bc}	8,97 _в	11,17 _в	53,33 _{AB}
1 v	36	30,27 _{BC}	6,38 _{AB}	9,32 _в	11,30 _B	55,59 _D
	84	31,37 _{de}	6,79 _{cd}	10,47 _c	12,48 _c	56,99 _{ef}
	Natural	44,79 _M	8,58 _G	14,85 _{FG}	17,15 _F	59,98 _L
Testemunho	12	40,20 _L	8,93 _н	$14,78_{FG}$	17,27 _F	58,86 _{hu}
restentuilla	36	39,56 _l	9,75 _J	16,49 _L	19,16 _{jl}	59,41 _{UL}
	84	39,38 _{JL}	9,42 ₁	16,17 _л	18,72 ₁	59,78 _{JL}

Tabela 4.7: Parâmetros colorimétricos das madeiras de *Sextonia rubra* após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm).

I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico. TT: valor das vaiáveis colorimétricas após o tratamento térmico.

Valores em uma coluna seguidos por uma mesma letra não possuem diferença estatística, pelo Teste de Tuckey a 5% de probabilidade.

<u>^</u>					
Tratamentos	Irradiação (h)	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE
	12	-1,50 _{CD}	0,43 _{BCD}	0,14 _A	1,61 _A
Ι	36	-1,93 _c	0,69 _{EF}	0,86 _{BC}	2,28 _{BC}
	84	$-1,18_{DE}$	1,41 _н	2,45 ₁	$3,15_{DE}$
	12	-0,78 _E	1,17 _g	0,90 _{BC}	1,71 _A
II	36	-1,11 _{de}	1,42 _н	1,77 _{FG}	2,58 _c
	84	-0,85 _E	1,41 _н	2,09 _{GH}	2,73 _{CD}
	12	1,33 _{FG}	0,60 _{de}	1,11 _{cd}	1,86 _{AB}
III	36	1,87 _{GH}	0,28 _{AB}	1,35 _{de}	2,33 _{BC}
	84	2,82 _I	$0,44_{BCD}$	2,20 _{HI}	3,62 _{EF}
	12	1,25 _F	0,36 _{BC}	0,68 _B	1,47 _A
IV	36	2,06 _н	0,07 _A	1,04 _{cd}	2,31 _{bc}
	84	3,16 ₁	$0,49_{CDE}$	2,18 _{HI}	3,88 _F
	12	-4,63 _B	0,35 _{BC}	-0,08 _A	4,68 _G
Testemunha	36	-5,28 _A	1,17 _g	1,62 _{EF}	5,68 _н
	84	-5,45 _A	0,84 _F	$1,30_{DE}$	5,70 _н

Tabela 4.8: Variações	ocorridas entre os pa	râmetros colorimétricos	s das madeiras de
<i>Sextonia rubra</i> aj	oós 12, 36 e 84 horas	de irradiação ultraviole	ta (350nm).

I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico. Valores em uma coluna seguidos por uma mesma letra não possuem diferença estatística, pelo Teste de Tuckey a 5% de probabilidade. Quando as amostras de louro tratadas a 200°C (Tratamentos III e IV) são expostas à irradiação ultravioleta, há uma sensível elevação nos valores de L*, bem como acréscimo nas variáveis cromáticas a* e b*. Os valores de C e h* também apresentaram elevação com o aumento do tempo de irradiação.

Ao analisar o comportamento das madeiras de louro-vermelho do grupo testemunha é possível observar o escurecimento das amostras e a elevação dos valores de a* e b*, por conseguinte, a saturação das amostras também aumentou após o período de exposição à radiação ultravioleta.



Figura 4.15: Comportamento do parâmetro colorimétrico L* na madeira de Sextonia rubra após 12, 36 84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm). Tratamentos: I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico. TT indica o valor da variável colorimétrica após o tratamento térmico para I, II, III e IV e após o lixamento para a testemunha.

A Figura 4.15 ilustra o comportamento do parâmetro L* durante a seqüência de exposição à radiação ultravioleta. As amostras que não receberam tratamento térmico apresentaram escurecimento acentuado nas primeiras 12 horas de exposição, tornandose praticamente estável no decorrer do período de irradiação. Este comportamento coincide com o observado na literatura, o qual indica que as maiores modificações acontecem nas primeiras 20 horas de exposição. As modificações observadas nas amostras submetidas aos tratamentos térmicos I e II (150°C) foram suaves com tendência ao escurecimento, porém quando as peças de madeira são expostas a 200°C (tratamentos III e IV) observa-se o clareamento da superfície. Ao observar a Figura 4.16 também é possível relacionar as alterações de b* à saturação da cor da madeira, pois as curvas destas duas variáveis apresentam comportamento semelhante. Outro fato interessante é a nítida aproximação do ângulo de tinta das amostras tratadas a 200°C com aquelas tratadas à 150°C após o período de irradiação ultravioleta, evidenciando a influência de L* sobre h*.



Figura 4.16: Comportamento dos parâmetros colorimétricos a*, b*, C e h* na madeira de *Sextonia rubra* após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm).
Tratamentos: I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico. TT indica o valor da variável colorimétrica após o tratamento térmico para I, II, III e IV e após o lixamento para a testemunha.

Ao comparar os valores de ΔE , é possível notar que em todos os intervalos de irradiação a variação na cor sempre foi maior nas amostras não tratadas termicamente. Porém esta variação ocorreu em maior intensidade nas primeiras 36 horas de irradiação. Após 84 horas a diferença na variação da cor diminuiu, mas ainda assim, foi grande, enquanto o ΔE do grupo testemunha foi de 5,70, nas amostras aquecidas a 150°C durante 2 horas (Tratamento II) o valor de ΔE foi 2,73, ou seja, a variação na cor entre o melhor grupo de amostras tratadas e as não tratadas é de 109%. Ao observar a Figura 4.18 é possível constatar a influência das modificações provocadas pela alteração nas variáveis colorimétricas. Ao término do período de irradiação ultravioleta, as amostras termicamente tratadas a 150°C (tratamentos I e II) escurecem e aquelas aquecidas a 200°C (tratamentos III e IV) tornam-se mais claras.



Figura 4.17: Variações ocorridas nos parâmetros colorimétricos da madeira de *Sextonia rubra* após 12, 36 e 84 horas de exposição à radiação ultravioleta (350 nm).
Tratamentos: I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico.



Figura 4.18: Aparência da madeira de louro-vermelho tratada termicamente antes e após 84 horas de irradiação ultravioleta.

Nas Tabelas 4.9 e 4.10 e nas Figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22, são apresentadas as informações sobre o comportamento da madeira de jequitibá-rosa (*Cariniana micrantha*) submetidas a 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta.

Tratamentos	Irradiação (h)	L*	a*	b*	С	h*
	TT	39,86 _{GHI}	6,20 _E	9,65 _c	11,48 _{cd}	57,34 _{AB}
т	12	39,51 _{GHI}	6,47 _{EF}	11,66 _F	13,34 _{GH}	60,99 _{de}
1	36	39,60 _{GHI}	6,70 _{FGH}	13,64 _н	15,20 _J	63,83 _{GH}
	84	40,51 ₁	7,36 ₁	16,08 _м	17,69 _N	65,39 ₁₁
	TT	39,02 _G	5,73 _D	9,45 _c	11,06 _c	58,80 _{bc}
п	12	39,33 _{GH}	6,67 _{FG}	$12,15_{G}$	13,86 ₁	61,25 _{de}
11	36	39,53 _{GHI}	6,80 _{FGH}	14,15 ₁	15,70 _L	64,34 _{GHI}
	84	40,22 _{HI}	6,95 _{GH}	15,26 _L	16,77 _м	65,50 ₁₁
	TT	32,53 _B	4,64 _A	8,13 _A	9,37 _A	60,21 _{CD}
Ш	12	34,74 _{de}	5,27 _c	10,33 _d	11,61 _D	62,94 _{ef}
111	36	35,57 _{ef}	4,96 _{ABC}	$11,05_{E}$	$12, 12_{E}$	65,80 _u
	84	36,65 _F	5,03 _{BC}	$12, 19_{G}$	$13, 19_{FG}$	67,52 _L
	TT	31,13 _A	4,90 _A	8,64 _B	9,94 _B	60,34 _{cd}
IV	12	32,85 _{BC}	5,20 _{BC}	9,80 _c	$11, 10_{B}$	$61,98_{EF}$
1 V	36	33,84 _{cd}	4,88 _{AB}	$10,41_{D}$	11,50 _{CD}	64,85 _{hi}
	84	35,01 _E	$5,10_{BC}$	$11,72_{FG}$	12,78 _F	66,42 _{JL}
	Natural	42,30 _J	6,88 _{GH}	10,69 _{de}	12,72 _F	57,24 _A
Testemunha	12	40,48 ₁	6,50 _{ef}	$12, 17_{G}$	13,81 _{hi}	61,90 _{AB}
restentunna	36	40,26 _{HI}	7,02 _{ні}	14,85 _J	16,44 _M	64,69 _{de}
	84	40,52 ₁	6,97 _{GH}	15,35 _L	16,87м	65,57 _{ef}

Tabela 4.9: Parâmetros colorimétricos das madeiras de *Cariniana micrantha* após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm).

I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico. TT: valor das vaiáveis colorimétricas após o tratamento térmico.

Valores em uma coluna seguidos por uma mesma letra não possuem diferença estatística, pelo Teste de Tuckey a 5% de probabilidade.

A madeira de jequitibá-rosa submetida ao Tratamento I, depois de 84 horas de irradiação ultravioleta sofre pequena elevação no valor da claridade (L*), sem apresentar diferença estatística entre as condições anterior e posterior à irradiação. Quando modificadas pelo Tratamento II o aumento de L* também foi pequeno, porém, estatisticamente diferente. As coordenadas cromáticas apresentaram a mesma tendência: elevação dos valores de a* e de b*, sendo que o aumento do pigmento amarelo foi muito superior ao vermelho. A saturação da cor (C) e o ângulo de tinta (h*) também apresentaram elevação.

Quando as amostras de jequitibá-rosa, aquecidas a 200°C, foram expostas à irradiação ultravioleta o comportamento foi idêntico para todas as variáveis: elevação de L*; discreto aumento de a*; pronunciada elevação de b* e C; e aumento de h*.

Tratamentos	Irradiação (h)	ΔL*	∆a*	Δb*	ΔΕ
	12	-0,35 _в	0,27 _{cd}	2,00 _{BC}	2,07 _A
Ι	36	-0,25 _в	$0,50_{\rm EF}$	3,99 _E	4,04 _c
	84	0,65 _c	1,16 _H	6,42 _н	6,58 _H
	12	0,31 _c	0,94 _G	2,70 _D	2,89 _B
II	36	0,51 _c	1,07 _{GH}	$4,70_{FG}$	4,86 _{EF}
	84	1,20 _D	1,22 _н	5,81 ₁	6,08 _G
	12	2,21 _{EF}	0,63 _F	2,20 _c	3,19 _B
III	36	3,04 _G	$0,32_{CDE}$	2,92 _D	4,24 _{cd}
	84	4,12 _н	$0,40_{DE}$	4,05 _E	5,81 _G
	12	1,72 _{de}	0,30 _{CDE}	1,16 _A	2,11 _A
IV	36	2,71 _{FG}	-0,02 _в	1,77 _в	3,24 _B
	84	3,89 _н	0,20 _{CD}	3,08 _D	4,97 _{ef}
	12	-1,39 _A	-0,33 _A	1,64 _B	2,22 _A
Testemunha	36	-1,61 _A	0,19 _c	4,33 _{EF}	4,66 _{DE}
	84	-1,36 _A	0,14 _{BC}	4,83 _T	5,07 _F

Tabela 4.10: Variações ocorridas entre os parâmetros colorimétricos das madeiras de *Cariniana micrantha* após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350nm).

I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico. Valores em uma coluna seguidos por uma mesma letra não possuem diferença estatística, pelo Teste de Tuckey a 5% de probabilidade.

As amostras do grupo testemunha, quando irradiadas com ultravioleta por 84 horas, escureceram (diminuição de L*). Os valores do pigmento vermelho (a*) não apresentaram variação estatística, já os valores de b*, C e h* apresentaram elevação.

A madeira de jequitibá-rosa apresentou comportamento semelhante às outras duas espécies quanto ao padrão observado para a variável L* (Figura 4.19), ou seja, escurecimento das amostras não tratadas e clareamento das amostras submetidas a 200°C. Este aumento no valor de L* das amostras sob os tratamentos III e IV pode ser explicado pela degradação da lignina ao longo do período de irradiação e também da maior degradação das polioses quando da aplicação dos tratamentos térmicos.

É possível notar na Figura 4.20 que o comportamento da madeira de jequitibá-rosa, tanto daquelas modificadas quanto daquelas não tratadas é o mesmo para as variáveis colorimétricas b* e C, o que sugere a inflência dos pigmentos amarelos na saturação da cor da madeira desta espécie.



Figura 4.19: Comportamento do parâmetro colorimétrico L* na madeira de *Cariniana micrantha* após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm). Tratamentos: I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico. TT indica o valor da variável colorimétrica após o tratamento térmico para I, II, III e IV e após o lixamento para a testemunha.



Figura 4.20: Comportamento dos parâmetros colorimétricos a*, b*, C e h* na madeira de *Cariniana micrantha* após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (350 nm).
Tratamentos: I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico. TT indica o valor da variável colorimétrica após o tratamento térmico para I, II, III e IV e após o lixamento para a testemunha.

Ao analisar a variação total da cor (ΔE) é possível observar que a madeira de jequitibárosa quando termicamente modificada não apresenta melhorias em relação à madeira não tratada. Após as primeiras 12 horas de irradiação, não houve diferença estatística entre o grupo testemunha e os tratamentos I e IV, sendo esta variação inferior à dos tratamentos II e III. Após 36 horas, o comportamento das testemunhas foi semelhante aos das amostras submetidas aos tratamentos II e III, porém superior ao I e ao IV. Ao término do experimento, as amostras submetidas ao Tratamento IV e as amostras não tratadas termicamente foram aquelas que apresentaram os menores valores de ΔE , ou seja, foram onde a variação total da cor foi menor. A maior variação foi observada nas amostras modificadas pelo Tratamento I, 30% superior ao grupo testemunha. Este comportamento evidencia a ineficiência da aplicação de tratamentos térmicos para estabilzação da cor da madeira de jequitibá-rosa.



Figura 4.21: Variações ocorridas nos parâmetros colorimétricos da madeira de *Cariniana micrantha* após 12, 36 e 84 horas de exposição à radiação ultravioleta (350 nm). Tratamentos: I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico.



Figura 4.22: Aparência da madeira de jequitibá-rosa tratada termicamente antes e após 84 horas de irradiação ultravioleta.

As Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 apresentam o comportamento das curvas de refletância das amostras submetidas aos quatro tratamentos propostos e também das amostras que não foram tratadas termicamente de cada uma das espécies após os três intervalos de exposição aos raios ultravioleta.

Ao analisar o comportamento das amostras de marupá foi possível notar a perda de refletância das testemunhas após o período de irradiação. Nas primeiras 12 horas houve uma aproximação com as curvas das amostras tratadas a 150°C e ao término das 84 horas a curva apresenta tendência para ficar abaixo daquela referente ao Tratamento II. Após 36 horas é possível verificar uma queda na região do ciano (490 nm) nas amostras tratadas a 150°C. As curvas das amostras expostas aos tratamentos III e IV tendem a se aproximar uma da outra.

O padrão de comportamento das curvas de louro-vermelho mantém certa similaridade depois de irradiadas por 12 e 36 horas. O grupo testemunha segue o mesmo comportamento, porém com valores de refletância menores. Após 84 horas expostas à radiação ultravioleta, o grupo testemunha apresenta uma queda acentuada, apresentando o mesmo comportamento das amostras do Tratamento III. Já as amostras do Tratamento IV passam a refletir em maior intensidade do que todas as outras, apresentando grande elevação na região do vermelho.



Figura 4.23: Curvas de Refletância da madeira de *Simarouba amara* após 12, 36 e 84 horas de radiação ultravioleta (350 nm) Tratamentos: I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico.

Ao analisar as curvas de refletância das amostras de jequitibá, submetidas à irradiação ultravioleta, nota-se que após 12 horas, o padrão de comportamento é semelhante à condição anterior. Após 36 horas percebe-se uma elevação na região do laranja (600nm), pareamento das curvas dos tratamentos I e II e distanciamento das curvas

relacionadas à III e IV. Quando são irradiadas por 84 horas, as amostras sob influência do Tratamento IV passam a refletir, discretamente, em maior intensidade e o grupo testemunha passa a ter a menor curva de refletância.



Figura 4.24: Curvas de Refletância da madeira de *Sextonia rubra* após 12, 36 e 84 horas de radiação ultravioleta (350 nm). Tratamentos: I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico.



Figura 4.25: Curvas de Refletância da madeira de *Cariniana micrantha* após 12, 36 e 84 horas de radiação ultravioleta (350 nm). Tratamentos: I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h; Testemunha: sem tratamento térmico.

As Figuras 4.26, 4.27 e 4.28 e a Tabela 4.11 trazem informações a respeito do comportamento dos interferogramas das amostras de marupá, louro-vermelho e jequitibá-rosa tratadas termicamente e posteriormente irradiadas por ultravioleta. A

referência utilizada para comparar as mudanças ocorridas após o período de fotodegradação foi o estado das amostras após a aplicação do tratamento térmico.

Espécies Picos		Simarouba amara			Sextonia rubra			Cariniana micrantha					
Tratame	entos	1510	1600	1650	1737	1510	1600	1650	1737	1510	1600	1650	1737
	TT	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
T	12 uv	0,76	0,60	0,97	0,98	1,03	0,59	1,44	1,10	0,79	0,57	1,08	1,02
1	36 uv	0,67	0,48	0,76	1,19	0,92	0,69	1,16	1,58	0,73	0,50	1,03	1,31
	84 uv	0,53	0,49	0,49	1,40	0,78	0,66	0,51	1,90	0,70	0,54	0,54	1,84
	TT	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Π	12 uv	0,81	0,65	0,98	1,03	0,73	0,43	1,04	0,83	0,75	0,61	1,00	1,00
	36 uv	0,67	0,47	0,73	1,21	0,63	0,56	0,91	1,24	0,70	0,53	0,92	1,28
	84 uv	0,55	0,53	0,50	1,48	0,60	0,57	0,51	1,72	0,70	0,60	0,52	1,81
	TT	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
ш	12 uv	0,80	0,57	1,43	1,05	0,84	0,45	1,39	0,96	0,79	0,66	1,28	1,06
111	36 uv	0,72	0,41	1,22	1,27	0,83	0,75	1,22	1,48	0,81	0,62	1,33	1,44
	84 uv	0,55	0,45	0,76	1,48	0,74	0,67	0,61	1,85	0,74	0,65	0,61	1,87
	TT	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
IV	12 uv	0,93	0,69	1,77	1,22	0,82	0,51	1,69	1,05	0,82	0,70	1,43	1,14
	36 uv	0,72	0,39	1,28	1,26	0,79	0,66	1,33	1,40	0,81	0,60	1,55	1,48
	84 uv	0,59	0,45	0,93	1,54	0,76	0,72	0,88	1,93	0,74	0,63	1,02	1,96

Tabela 4.11: Variação na intensidade das bandas selecionadas para avaliar alterações nas superfícies das amostras de *Simarouba amara*, *Sextonia rubra* e *Cariniana micrantha* tratadas termicamente após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta.

I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h.

A intensidade na banda selecionada da amostra tratada termicamente (TT) foi igualada à unidade e o comportamento das amostras após irradiação foi normalizado em relação a ela (Pastore, 2004).

Temiz et al. (2005), afirma que a relação entre a lignina e a celulose diminui quando uma superfície de madeira é exposta ao intemperismo. Entretanto, ao relacionar os valores equivalentes à lignina (1510 cm⁻¹) e às polioses (1650 cm⁻¹), na Tabela 4.11, é possível afirmar que, quando apenas exposta à irradiação, a madeira apresenta elevação da relação entre lignina e polioses. Este comportamento evidencia o potencial de degradação que ambientes úmidos podem provocar à madeira.

As amostras de marupá neste experimento apresentaram degradação de anéis aromáticos (redução dos valores em 1510 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹) e formação de grupamentos carbonilas (1737 cm⁻¹), comportamento semelhante ao encontrado por Pastore (2004) com amostras da mesma espécie, sob o mesmo tipo de fotodegradação, porém sem tratamento algum.

Entretanto, ao comparar a formação de cromóforos, observada pela variação na intensidade da banda em 1737 cm⁻¹, entre o trabalho de Pastore (2004) e os obtidos neste trabalho é possível notar a eficiência dos tratamentos térmicos na diminuição da fotosdescoloração. Enquanto neste experimento o incremento na formação de cromóforos é de 48% após 84 horas de exposição à irradiação, essa mesma intensidade é obtida com menos de 4 horas de exposição nas amostras não tratadas do trabalho citado.



Figura 4.26 Comportamento de quatro picos no interferograma obtido na madeiras de *Simarouba amara* tratada termicamente após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h).

Em 1650 cm⁻¹, dois comportamentos distintos são observados. As amostras tratadas a 150°C apresentam diminuição na intensidade do pico após o período de irradiação, porém, nas amostras tratadas a 200°C, primeiramente, observa-se uma elevação na

intensidade após 12 horas de exposição, e em seguida, queda após 36 e 84 horas de irradiação. A maior degradação de holocelulose nas amostras submetida aos tratamentos I e II em comparação com as amostras aquecidas a 200°C explica-se pela menor degradação ocorrida durante a fase de aplicação dos tratamentos térmicos.



Figura 4.27 Comportamento de quatro picos no interferograma obtido na madeiras de Sextonia rubra tratada termicamente após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h).

A madeira de louro-vermelho tratada termicamente, quando irradiada, apresentou queda na intensidade da lignina ao final do período de irradiação ultravioleta. Todavia, o comportamento das bandas em 1510 cm⁻¹ e 1600 cm⁻¹ não obedeceu a um mesmo padrão. Enquanto a variação em 1510 durante os três períodos de irradiação foi sempre decrescente, em 1600, após uma queda expressiva durante as primeiras 12 horas de

exposição, as amostras passam a apresentar incremento na intensidade da banda após 36 e 84 horas, indicando a formação de estruturas aromáticas.

Já na banda em 1650 cm⁻¹ observa-se o contrário do ocorrido em 1600 cm⁻¹, primeiramente observa-se uma elevação da intensidade após as primeiras 12 horas para, em seguida, verificar uma diminuição na banda após 36 e 84 horas.

Em 1737 cm⁻¹, os tratamentos II e III apresentaram discreta queda na intensidade do pico após 12 horas de irradiação, porém nos períodos posteriores, passaram a apresentar o mesmo comportamento das outras amostras, ou seja, incremento na formação de cromóforos em todos os demais níveis de irradiação. Nas amostras de louro-vermelho, a menor variação total da cor está associada ao Tratamento III, que propiciou a menor formação de grupos cromóforos (72% de elevação).

As amostras de jequitibá-rosa, assim como as outras espécies, apresentaram degradação da lignina. No pico em 1510 cm⁻¹, após 84 horas de irradiação, verificou-se que a diminuição na intensidade das bandas foi a mesma nos tratamentos submetidos a uma mesma temperatura, portanto, pode-se afirmar que não houve influência do tempo de exposição. A diminuição na altura do pico também foi observada em 1600 cm⁻¹.

Em 1650 cm⁻¹, dois comportamentos distintos são observados: as amostras tratadas a 150°C apresentam pequena variação na altura da banda até as primeiras 36 horas de irradiação. Após o terceiro período a queda é acentuada; nas amostras aquecidas a 200°C, primeiramente, observa-se um aumento na intensidade do pico após 12 e 36 horas, porém, depois de 84 horas de irradiação a diminuição é acelerada. Após o período de exposição à radiação ultravioleta, a formação de cromóforos é acentuada, com aumento de intensidade entre 81% e 96 %.

Em todas as amostras, terminado o período de irradiação, foi possível observar: grande degradação de compostos aromáticos associados à lignina; degradação de polioses e formação de grupos cromóforos.



Figura 4.28 Comportamento de quatro picos no interferograma obtido na madeiras de *Cariniana micrantha* tratada termicamente após 12, 36 e 84 horas de irradiação ultravioleta (I: 150°C/1h; II: 150°C/2h; III: 200°C/1h; IV: 200°C/2h).

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A madeira de *Simarouba amara, Sextonia rubra* e *Cariniana micrantha*, mesmo quando submetidas a tratamentos térmicos brandos sofrem escurecimento da cor original.

Madeiras tropicais apresentam comportamento distinto quando submetidas a tratamentos térmicos para estabilização da cor.

A utilização de tratamentos térmicos mostrou-se eficiente para as madeiras de marupá e louro-vermelho. Essas espécies, quando submetidas a 200°C por uma hora (Tratamento III) e 150°C por duas horas (Tratamento II), respectivamente, apresentaram maior resistência à fotodescoloração após 84 horas de irradiação ultravioleta.

A utilização dos tratamentos térmicos não melhorou a resistência à fotodescoloração da madeira de jequitibá-rosa.

Recomenda-se a realização de testes químicos tradicionais para identificar e mensurar a quantidade de componentes principais e extrativos, antes e após o aquecimento das madeiras e após o período de irradiação.

Novas pesquisas devem buscar otimizar valores de temperatura e tempo de exposição para novos tratamentos térmicos que busquem a estabilização da cor de espécies madeireiras de interesse industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCANTARA JR. P. Espectroscopia molecular. In: Curso Física Moderna II março, 2002, Belém - PA. Universidade Federal do Pará. Centro de Ciências Exatas e Naturais. Departamento de Física. 2002.
- AMARAL, P.H.C.; VERÍSSIMO, J.A.O; BARRETO, P.G.; VIDAL, E.J.S. Floresta para Sempre: um Manual para Produção de Madeira na Amazônia. Belém: Imazon, 1998. pp 130.
- ANDERSON, E.L.; PAWLAK, Z.; OWEN, N.L.; FEIST, W.C. Infrared Studies of Wood Weathering. Part I: Softwoods. Applied Spectroscopy, v. 45, n. 4, p. 641-647. 1991a.
- ANDRADY, A.L.; HAMID, S.H.; HU, X.; TORIKAI, A. Effects of increased solar ultraviolet on materials. Journal of Photochemistry and Photobiology B:Biology. p. 96-103. 1998.
- ARAUJO, H.J.B. Agrupamentos das espécies madeireiras ocorrentes em pequenas áreas sobre manejo florestal do Projeto de Colonização Pedro Peixoto (AC) por similaridade das propriedades físicas e mecânicas. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, jul. 2002.
- AUTRAN, C.S.; GONÇALEZ, J.C. Caracterização colorimétrica das madeiras de muirapiranga (*Brosimun rubescens* Taub.) e de seringueira (*Hevea brasiliensis*, clone Tjir 16 Müll Arg.) visando à utilização em interiores. Ciência Florestal. Santa Maria, v.16, n. 4, p. 445 – 451. 2006.
- AYADI, N.; LEJEUNE, F.; CHARRIER, F.; CHARRIER, B.; MERLIN, A. Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. Holz als Roh- und Werkstoff, v. 61, n. 3, p. 221–226, jun. 2003.
- BEKHTA, P.; NIEMZ, P. Effect of High Temperature on the Change in Color, Dimensional Stability and Mechanical Properties of Spruce Wood. Holzforschung. v. 57. n. 5, p. 539-546. august 2003.
- BRITO. J.O.; GARCIA, J.N.; BORTOLETTO JÚNIOR, G.; PESSOA, A.M.C.; DA 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, abr./jun. 2006.
- CAMARGOS, J.A.A. Colorimetria quantitativa aplicada na elaboração de uma tabela de cores para madeiras tropicais, 1999. 99 f.. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) Universidade de Brasília, Brasília, 1999.

- CAMARGOS, J.A.A.; GONÇALEZ, J.C. A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. **Brasil Florestal**, Brasília, n. 71, p. 30-41. set. 2001.
- CHANG, H.-T.; CHANG, S.-T. Correlation between softwood discoloration induced by accelerated lightfastness testing and by indoor exposure. **Polymer Degradation and Stability**. n.72, p. 361 365. 2001.
- CHANG, S.-T.; HON, D.N.-S.; FEIST, W.C. Photodegradation and photoprotection of wood surfaces. **Wood and Fiber**. 14(2) 1982. p.104-107.
- COUTINHO, L.; SILVA, A.L.G.; SANTOS, R.M.; PAMPLONA, T.; FERREIRA, M.J.B. **Design na indústria brasileira de móveis.** Estudos. Leitura Moveleira n. 3. Alternativa Editorial. Curitiba. 2001. 103p.
- CREEMERS, J.; MEIJER, M.; ZIMMERMANN, T.; SELL, J. Influence of Climatic Factors on the Weathering of Coated Wood. Holz als Roh- und Werkstoff, v. 60, n. 6, p. 411–420, dec. 2002.
- DAVIDSON, R.S. The photodegradation of some naturally occurring polymers. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. V. 33. 1996. p.3-25.
- ESTEVES, B.; RODRIGUES, J.; PEREIRA, H. Use of NIR spectroscopy to predict properties oh heat treated wood. In: ECOWOOD 2006 2nd International Conference on Environmentally-Compatible Forest Products. 20 22 de setembro, Porto, Portugal. 2006.
- EVANS, P.D. Effect of angle of exposure on the weathering of wood surfaces. **Polymer Degradation and Stability.** v.24. n.1. 1989. p. 81 87.
- FAIX, O.; BÖTTCHER, J.H. The influence of particle size and concentration in transmission and diffuse reflectance spectroscopy of wood. Holz als Roh-und Werkstoff. v. 50, p. 221 226. 1992.
- FEIST, W.C. Weathering and protection of wood. In: Annual Meeting of the American Wood-Preservers' Association, 79, 1983, Kansas City. **Proceedings**. p. 195-205.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood chemistry ultrastructure reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1984.
- GAY, J.K.; ALMEIDA SILVA, C.B. A influência da escala fotométrica sobre a calibração de padrões e de instrumentos de medição de cor. In: METROLOGIA-2003 Metrologia para a Vida. Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM). Setembro 01-05, 2003, Recife, Pernambuco. 5p.
- GEORGE, B.; SUTTIE, E.; MERLIN, A.; DEGLISE, X. Photodegradation and photostabilisation of wood the state of the art. **Polymer Degradation and Stability**. 2005. v.88. p. 268 274.

- GONÇALEZ, J.C; BREDA, L.C.S.; BARROS, J.F.M.; MACEDO, D.G.; JANIN, G. COSTA, A.F.; VALE, A.T. Características tecnológicas das madeiras de *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden e *Eucalyptus cloeziana* F. Muell visando ao seu aproveitamento na indústria moveleira. Ciência Florestal. Santa Maria, v.16, n. 3, p. 329 – 341. 2006.
- GONÇALEZ, J.C; JANIN, G.; SANTORO, A.C.S.; COSTA, A.F.da; VALLE, A.T.do. Colorimetria quantitativa: uma técnica objetiva de determinar a cor da madeira. **Revista Brasil Florestal**. ano XX. n. 72. 2001. p. 47 – 48.
- GONÇALEZ, J. C. Caracterisation Technologique de quatre espéces peu connues da la forêt Amazonienne: anatomie, chimie, couleur, propriétés physiques et mécaniques. Nancy, France: ENGREF, 1993. Thèse de Doctorat. 446 p.
- GORINI, A. P. F. A indústria de móveis no Brasil. Estudos. Leitura Moveleira n. 2. Alternativa Editorial. Curitiba. 2000. 103p.
- GREENBERG, A. D.; GREENBERG, S. PhotoShop Versão 3.0. São Paulo: Makron Books, 1995.
- HAYGREEN, J.G.; BOWYER, J.L. Forest Products and Wood Science: An Introduction. Second Edition. Iowa State University Press/AMES, 484p. 1996.
- HORN, B.A.; QIU, J.; OWEN, N.L.; FEIST, W.C. FT-IR Studies of weathering effects in Western Redcedar and Southern Pine. Applied Spectroscopy. v. 48, n. 6, p.662 – 667. 1994.
- IBACH, R.E. Wood preservation. In: Wood handbook—Wood as an engineering material. Gen. Tech. Rep. FPL–GTR–113. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 1999. p. 14-1 – 14-27.
- ITG. Glossário sobre cor e colorimetria. **Disponível em:** http://www.itgcom.com/ cor_colorimetria.html. Acessado em 06/06/2006.
- JORGE, C. Análise Instrumental Espectroscopia de absorção de IV por transformada de Fourier. Química e Derivados. n. 422, janeiro. 2004
- JORGE, C. Análise Instrumental Conceitos e avanços da análise no infravermelho. **Química e Derivados**. n. 413. março. 2003.
- MELO, J.E.; CAMARGOS, J.A.A. A Madeira e seus usos. IBAMA. Brasília. No prelo.
- MICHELL, A.J. Na anomalous effect in the DRIFT spectra of woods and papers. Journal of Wood Chemistry and Technology. v. 1. p. 33 40. março. 1991.
- MITSUI, K., MURATA, A.; TOLVAJ, L. Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment. Part 3. Monitoring by DRIFT spectroscopy. **Holz Roh** Werkst. 2004. 62:164-168.

- MITSUI, K. Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment. Part 2. Effect of light-irradiation time and wavelength. Holz Roh Werkst. 2004. 62:23-30
- MITSUI, K.; MURATA, A.; TOLVAJ, L. Investigation of the change in the DRIFT spectra of light-irradiated wood with heat treatment. Holz als Roh-und Werkstoff. v. 61. 2003. p. 82. Springer-Verlag.
- MITSUI, K. TSUCHIKAWA, S. Low atmospheric temperature dependence on photodegradation of wood. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. V. 81. 2005. p.84-88.
- MORI, C.L.S.O.; LIMA, J.T.; MORI, F.A.; TRUGILHO, P.F.; GONÇALEZ, J.C. Caracterização da cor da madeira de clones de híbridos de *Eucalyptus* spp. **Cerne**, Lavras, v. 11, n. 2, p. 137 146, abr./jun.. 2005,
- MORI, C.L.S.O.; MORI, F.A.; LIMA, J.T.; TRUGILHO, P.F.; OLIVEIRA, A.C. Influência das características tecnológicas na cor da madeira de eucaliptos. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 14, n. 2, p. 123-132. 2004.
- MÜLLER, U.; RÄTZSCH, M.; SCHWANNINGER, M.; STEINER, M.; ZÖBL, H. Yellowing and IR-changes of spruce wood as result of UV-irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology. v. 69, p. 97 – 105. 2003.
- NISHINO, Y; JANIN, G.; CHANSON, B. DÉTIENNE, P.; GRIL, J. THIBAUT, B. Colorimetry of wood specimens from French Guiana. Journal of Wood Science. v.44, p. 3 8. 1998.
- NUOPPONEN, M.; VUORINEN, T.; JÄMSA, S.; VIITANIEMI, P. Thermal modifications in softwood studied by FT-IR and UV resonance Raman Spectroscopies. Journal of Wood Chemistry and Technology, v. 24. January, 2005. p. 13 26.
- NISGOSKI, S. Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e do papel de Pinus taeda L. Universidade Federal do Paraná. Tese (Doutorado). Curitiba. 2005
- OLIVEIRA, F.C.C. Modelos de calibração multivariada associados à espectroscopia vibracional para análise de misturas diesel óleos vegetais. Instituto de Química. Universidade de Brasília. **Tese de mestrado**. 2006.
- OWEN, N.L.; THOMAS, D.W. Infrared studies of "Hard" and "Soft" woods. Applied Spectroscopy. v. 43, n. 3, 1989.
- 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*). Universidade de Brasília. Tese de doutorado. 2004.

- PASTORE, T.C.M.; SANTOS, K.O.; RUBIM, J.C. A spectrocolorimetric study on the effect os ultraviolet irradiation of four tropical hardwoods. **Bioresource Technology**. v. 93. 2004. p. 37 42.
- PATZELT, M.; EMSENHUBER, G.; STINGL, R. Colour measurement as means of quality control of thermally treated wood. **In:** European Conference on Wood Modification. 2003. p. 213 218.
- PONCSÁK, S.; KOCAEFE, D.; BOUAZARA, M.; PICHETTE, A. Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (Betula papyrifera) Wood Sci Technol. v. 40. 2006. p. 647–663.
- RAPPOLD , P.M.; SMITH, W.B. An investigation of the relationships between harvest season, log age, and drying schedule on the coloration of hard maple lumber. Forest Products Journal. Dez. 2004. v.54. n.12. p.178 – 184.
- REPELLIN, V. GUYONNET, R. Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition. **Holzforschung**. v. 59. pp. 28 34, 2005.
- REVISTA DA MADEIRA, Técnica de medição de cores atrai setor moveleiro. **Revista** da Madeira. outubro.v. 67, 2002.
- SALIBA, E.O.S.; RODRIGUEZ, N.M.; MORAIS, S.A.L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química. Ciência Rural, Santa Maria, v.31, n.5, p.917 – 928. 2001.
- SEHLSTEDT-PERSSON, M. Properties of Solid Wood: Responses to Drying and Heat Treatment. Luleå University of Technology. Division of Wood Science and Technology. Skellefteå Campus, Sweden. Licentiate Thesis. 2005
- SEHLSTEDT-PERSSON. Colour responses to heat-treatment of extractives and sap from pine and spruce. **In**: Proceedings 8th International IUFRO Wood Drying Conference, Brasov, Romania, 24-29 august. 2003.
- SHI, J.L.; KOCAEFE, D.; ZHANG, J. Mechanical behavior of Québec wood species heat-treated using ThermoWood process. Holz Roh Werkst. v.65. p. 225 – 259. 2007
- SILVA, J.O.; PASTORE, T.C.M.; PASTORE JÚNIOR, F. Resistência ao intemperismo artificial de cinco madeiras tropicais e de dois produtos de acabamento. Ciência Florestal, Santa Maria, v. 17, n. 1, p. 17 – 23. 2007.
- SILVA, J.O.; PASTORE, T.C.M. Fotodecomposição e proteção de madeiras tropicais. Floresta e Ambiente. v. 11, n. 2, p. 07 – 13. ago/dez. 2004.
- STENUDD, S. Color Response in silver birch during kiln-drying. Forest Products Journal. Jun. 2004. v.54. n.6. p.31 36.

- SUDIYANI, Y.; HORISAWA S.; CHEN, K.; DOI, S.; IMAMURA, Y. Changes in surface properties of tropical wood species exposed to Indonesian climate in relation to mold colonies. **Journal of Wood Science**. v. 48. p. 542 547. 2002.
- SUDIYANI, Y.; TSUJIYAMA, S; IMAMURA, Y; TAKAHASHI, M; MINATO, K; KAJITA, H. Chemical characteristics of surfaces of hardwood and softwood deteriorated by weathering. Journal of Wood Science. v. 45, p. 348 – 353. 1999.
- TEMIZ, A.; YILDIZ, U.C.; AYDIN, I.; EIKENES, M. ALFREDSEN, G.; ÇOLAKOGLU, G. Surface roughness and color characteristics of wood treated with preservatives after accelerated weathering test. **Applied Surface Science**. n.250. 2005. p. 35 – 42.
- TOLVAJ, L. Discoloration and deterioration of wood surface by ultraviolet light. In: Wood Structure and Properties'94 - The 2nd International Symposium. September 5 - 9, 1994. Zvolen - Slovakia.
- TOLVAJ, L. Investigation of wood photodegradation by difference DRIFTspectroscopy. Holz als Roh- und Werkstoff. v. 49. 1991. p. 356.
- TSOUMIS, G. Science and technology of wood: structure, properties, utilization. New York: Chapman e Hall, 1991.
- WEILAND, J.J.; GUYONNET, R. Study of chemical modifications and fungi degradation of thermally modified wood using DRIFT spectroscopy. Holz als Roh-und Werkstoff. v. 61. 2003. p. 216 – 220. Springer-Verlag.
- WINANDY, J.E.; ROWELL, R.M. Chemistry of wood strength. In: Handbook of wood chemistry and wood composites. 2005. Ed. Rowell, R.M. p. 329 330.
- YILDIZ, S.; GEZER, E.D.; YILDIZ, U.C. Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. **Building and Environment**. v. 41. p. 1762 1766. 2006.

APÊNDICES

A. ANÁLISE DO EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO - MARUPÁ

Between-Subjects Factors

	J	
		Ν
Tratamento	Natural	150
	TTermico-I	30
	TTermico-II	30
	TTermico-III	30
	TTermico-IV	30

	Tratamento	Média	Desvio Padrão	Ν
L*	Natural	60,65	0,63	150
	TTermico-I	59,07	0,84	30
	TTermico-II	58,04	0,72	30
	TTermico-III	47,49	1,43	30
	TTermico-IV	43,11	1,34	30
	Total	56,78	6,35	270
a*	Natural	2,71	0,26	150
	TTermico-I	3,58	0,39	30
	TTermico-II	4,12	0,41	30
	TTermico-III	6,42	0,23	30
	TTermico-IV	6,88	0,20	30
	Total	3,84	1,61	270
b*	Natural	20,06	1,06	150
	TTermico-I	21,33	0,95	30
	TTermico-II	21,60	1,12	30
	TTermico-III	18,30	0,60	30
	TTermico-IV	17,30	0,67	30
	Total	19,87	1,60	270
С	Natural	20,24	1,06	150
	TTermico-I	21,63	0,96	30
	TTermico-II	21,99	1,16	30
	TTermico-III	19,39	0,57	30
	TTermico-IV	18,62	0,65	30
	Total	20,32	1,37	270
h	Natural	82,30	0,79	150
	TTermico-I	80,47	0,98	30
	TTermico-II	79,21	0,78	30
	TTermico-III	70,65	0,86	30
	TTermico-IV	68,29	0,84	30
	Total	78,90	5,25	270
DL*	Natural	0,00	0,00	150
	TTermico-I	-1,53	0,42	30
	TTermico-II	-2,62	0,59	30
	TTermico-III	-13,28	1,49	30

Descriptive Statistics

	TTermico-IV	-17,51	1,42	30
	Total	-3,88	6,35	270
Da*	Natural	0,00	0,00	150
	TTermico-I	0,85	0,25	30
	TTermico-II	1,35	0,40	30
	TTermico-III	3,74	0,32	30
	TTermico-IV	4,20	0,32	30
	Total	1,12	1,61	270
Db*	Natural	0,00	0,00	150
	TTermico-I	1,28	0,50	30
	TTermico-II	1,58	0,64	30
	TTermico-III	-1,96	1,21	30
	TTermico-IV	-2,59	1,28	30
	Total	-0,19	1,42	270
DE	Natural	0,00	0,00	150
	TTermico-I	2,23	0,44	30
	TTermico-II	3,38	0,81	30
	TTermico-III	13,97	1,59	30
	TTermico-IV	18,22	1,56	30
	Total	4,20	6,60	270

	Multivariate Tests							
	Effect	Value	F	Hypothesis df	Error df	Sig.	Noncent. Parameter	Observed Power
Intercept	Pillai's Trace	1,00	10552755	9	257	,000	94974797	1,00
	Wilks' Lambda	,00	10552755	9	257	,000	94974797	1,00
	Hotelling's Trace	369551	10552755	9	257	,000	94974797	1,00
	Roy's Largest Root	369551	10552755	9	257	,000,	94974797	1,00
Tratamento	Pillai's Trace	2,45	45,64	36	1040	,000	1643	1,00
	Wilks' Lambda	,00	184,65	36	964,83	,000	5716	1,00
	Hotelling's Trace	134,11	951,83	36	1022	,000	34266	1,00
	Roy's Largest Root	125,81	3634,54	9	260	,000	32710	1,00

Tests	of Betw	een-Subjects	Effects

0	Dependent	Type III Sum of	10	Mean	F	<u>.</u>	Noncent.	Observed
Source	Variable	Squares	df	Square	F	Sig.	Parameter	Power(a)
Corrected	L*	10650,50(b)	4	2662,62	3421,38	,000	13685,54	1,00
Model	a*	674,64(c)	4	168,66	2004,16	,000	8016,63	1,00
	b*	430,65(d)	4	107,66	112,39	,000	449,56	1,00
	С	247,89(e)	4	61,97	64,73	,000	258,91	1,00
	h	7234,54(f)	4	1808,63	2665,88	,000	10663,53	1,00
	DL*	10691,33(g)	4	2672,83	5132,10	,000	20528,41	1,00
	Da*	681,04(h)	4	170,26	3666,92	,000	14667,69	1,00
	Db*	430,93(i)	4	107,73	262,21	,000	1048,83	1,00
	DE	11548,08(j)	4	2887,01	4546,77	,000	18187,07	1,00
Intercept	L*	514445,21	1	514445,21	661044,97	,000	661044,97	1,00
	a*	4015,97	1	4015,97	47720,54	,000	47720,54	1,00
	b*	69417,77	1	69417,77	72466,25	,000	72466,25	1,00

	С	74133,88	1	74133,88	77427,76	,000	77427,76	1,00
	h	1036393,73	1	1036393,73	1527618,11	,000	1527618,11	1,00
	DL*	8717,00	1	8717,00	16737,50	,000	16737,50	1,00
	Da*	732,25	1	732,25	15770,62	,000	15770,62	1,00
	Db*	20,42	1	20,42	49,70	,000	49,70	1,00
	DE	10211,55	1	10211,55	16082,20	,000	16082,20	1,00
Tratamento	L*	10650,50	4	2662,62	3421,38	,000	13685,54	1,00
	a*	674,65	4	168,66	2004,16	,000	8016,63	1,00
	b*	430,65	4	107,66	112,39	,000	449,56	1,00
	С	247,90	4	61,97	64,73	,000	258,91	1,00
	h	7234,54	4	1808,63	2665,88	,000	10663,53	1,00
	DL*	10691,33	4	2672,83	5132,10	,000	20528,41	1,00
	Da*	681,04	4	170,26	3666,92	,000	14667,69	1,00
	Db*	430,95	4	107,73	262,21	,000	1048,83	1,00
	DE	11548,06	4	2887,01	4546,77	,000	18187,07	1,00
Error	L*	206,23	265	,77				
	a*	22,30	265	,08				
	b*	253,85	265	,95				
	С	253,73	265	,95				
	h	179,79	265	,67				
	DL*	138,01	265	,52				
	Da*	12,30	265	,04				
	Db*	108,89	265	,41				
	DE	168,26	265	,63				
Total	L*	881195,73	270					
	a*	4674,01	270					
	b*	107273,46	270					
	C	111947,47	270					
	h	1688289,98	270					
	DL*	14897,28	270					
	Da*	1035,06	270					
	Db*	549,37	270					
	DE	16481,71	270					
Corrected	L*	10856,73	269					
Total	a*	696,95	269					
	b*	684,50	269					
	С	501,63	269					
	h	7414,33	269					
	DL*	10829,35	269					
	Da*	693,34	269					
	Db*	539,84	269					
	DE	11716,32	269					

a Computed using alpha = .05

b R Squared = ,981 (Adjusted R Squared = ,981)

c R Squared = ,968 (Adjusted R Squared = ,968)

d R Squared = ,629 (Adjusted R Squared = ,624)

e R Squared = ,494 (Adjusted R Squared = ,487)

f R Squared = ,976 (Adjusted R Squared = ,975)

g R Squared = ,987 (Adjusted R Squared = ,987)

h R Squared = ,982 (Adjusted R Squared = ,982) i R Squared = ,798 (Adjusted R Squared = ,795)

j R Squared = ,986 (Adjusted R Squared = ,985)

Multivariate Tests										
	Value	F	Hypothesis df	Error df	Sig.	Noncent. Parameter	Observed Power(a)			
Pillai's trace	2,45	45	36,00	1040	,00	1643	1,00			
Wilks' lambda	,00	184	36,00	964	,00	5716	1,00			
Hotelling's trace	134,11	951	36,00	1022	,00	34266	1,00			
Roy's largest root	125,81	3634(b)	9,00	260	,00	32710	1,00			

Multivariate Te

Post Hoc Tests - Tratamento Térmico - Marupá Homogeneous Subsets - Tukey HSD L*

				Subset					
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5			
TTermico-IV	30	43,11							
TTermico-III	30		47,49						
TTermico-II	30			58,04					
TTermico-I	30				59,07				
Natural	150					60,65			
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00			

		a*	a*								
				Subset							
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5					
Natural	150	2,71									
TTermico-I	30		3,58								
TTermico-II	30			4,12							
TTermico-III	30				6,42						
TTermico-IV	30					6,88					
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00					

	b*							
			Sut	oset				
Tratamento	Ν	1	2	3	4			
TTermico-IV	30	17,30						
TTermico-III	30		18,30					
Natural	150			20,06				
TTermico-I	30				21,33			
TTermico-II	30				21,60			
Sig.		1,00	1,00	1,00	0,78			

		С			
			Sut	oset	
Tratamento	Ν	1	2	3	4
TTermico-IV	30	18,62			
TTermico-III	30		19,39		
Natural	150			20,24	
TTermico-I	30				21,63
TTermico-II	30				21,99
Sig.		1,00	1,00	1,00	0,54

90

	h								
Tratamento	Ν	Subset							
		1	2	3	4	5			
TTermico-IV	30	68,29							
TTermico-III	30		70,65						
TTermico-II	30			79,21					
TTermico-I	30				80,47				
Natural	150					82,30			
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00			

ΔL^*								
			S	ubset				
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5		
TTermico-IV	30	-17,51						
TTermico-III	30		-13,28					
TTermico-II	30			-2,62				
TTermico-I	30				-1,53			
Natural	150					,00		
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		

Δa^*								
				Subset				
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5		
Natural	150	,00						
TTermico-I	30		,85					
TTermico-II	30			1,35				
TTermico-III	30				3,74			
TTermico-IV	30					4,20		
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		

		Δb^*			
			Sub	set	
Tratamento	Ν	1	2	3	4
TTermico-IV	30	-2,59			
TTermico-III	30		-1,96		
Natural	150			,00	
TTermico-I	30				1,28
TTermico-II	30				1,58
Sig.		1,000	1,000	1,000	,302

	TTermico	-11	30	000	1 000	1 000	1,58	
	Sig.		1,	000	1,000	1,000	,502	,
			1	ΔE				
					Sub	set		
Ti	atamento	Ν	1	2	3	4	1	5
Ν	atural	150	,00					
Т	Fermico-I	30		2,2	3			
Т	Fermico-II	30			3,	38		
T	Termico-III	30				13	,97	
Т	Fermico-IV	30					1	18,22
Si	g.		1,000	1,00	0 1,0	00 1,0	000	,000

B. ANÁLISE DO EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO - LOURO

Between-Subjects Factors						
	Ν					
Tratamento	Natural	150				
	TTermico-I	30				
	TTermico-II	30				
	TTermico-III	30				
	TTermico-IV	30				

Descriptive Statistics

	Tratamento	Média	Desvio Padrão	N
L*	Natural	44,79	0,98	150
	TTermico-I	39,65	1,26	30
	TTermico-II	38,53	1,06	30
	TTermico-III	30,57	1,00	30
	TTermico-IV	28,21	0,94	30
	Total	40,10	6,28	270
a*	Natural	8,58	0,34	150
	TTermico-I	8,90	0,39	30
	TTermico-II	8,32	0,24	30
	TTermico-III	6,81	0,37	30
	TTermico-IV	6,30	0,39	30
	Total	8,14	0,93	270
b*	Natural	14,85	0,56	150
	TTermico-I	14,29	0,65	30
	TTermico-II	13,73	0,54	30
	TTermico-III	9,54	0,87	30
	TTermico-IV	8,29	0,77	30
	Total	13,34	2,50	270
C	Natural	17,15	0,61	150
	TTermico-I	16,84	0,65	30
	TTermico-II	16,06	0,53	30
	TTermico-III	11,72	0,89	30
	TTermico-IV	10,42	0,83	30
	Total	15,64	2,58	270
h*	Natural	59,98	0,81	150
	TTermico-I	58,07	1,34	30
	TTermico-II	58,76	0,94	30
	TTermico-III	54,36	1,67	30
	TTermico-IV	52,67	1,32	30
	Total	58,20	2,83	270
DL*	^s Natural	0,00	0,00	150
	TTermico-I	-5,07	0,92	30
	TTermico-II	-6,41	0,64	30
	TTermico-III	-14,21	1,22	30
	TTermico-IV	-16,44	1,00	30
	Total	-4,68	6,21	270
Da*	Natural	0,00	0,00	150
	TTermico-I	0,33	0,25	30

	TTermico-II	-0,20	0,22	30
	TTermico-III	-1,80	0,36	30
	TTermico-IV	-2,31	0,43	30
	Total	-0,44	0,91	270
Db*	Natural	0,00	0,00	150
	TTermico-I	-0,41	0,56	30
	TTermico-II	-1,05	0,38	30
	TTermico-III	-5,40	0,78	30
	TTermico-IV	-6,69	0,90	30
	Total	-1,51	2,51	270
DE	Natural	0,00	0,00	150
	TTermico-I	5,13	0,94	30
	TTermico-II	6,51	0,67	30
	TTermico-III	15,33	1,26	30
	TTermico-IV	17,92	1,14	30
	Total	4,99	6,72	270

Multivariate 7	Tests(c)
----------------	----------

	Effect	Value	F	Hypothesis df	Error df	Sig.	Partial Eta Squared
Intercept	Pillai's Trace	1,00	3874824	9,00	257	0,00	1,00
	Wilks' Lambda	0,00	3874824	9,00	257	0,00	1,00
	Hotelling's Trace	135694	3874824	9,00	257	0,00	1,00
	Roy's Largest Root	135694	3874824	9,00	257	0,00	1,00
Tratamento	Pillai's Trace	2,34	40,65	36,00	104	0,00	0,59
	Wilks' Lambda	0,00	167,62	36,00	964	0,00	0,84
	Hotelling's Trace	146,11	1036,99	36,00	1022	0,00	0,97
	Roy's Largest Root	139,76	4037,46	9,00	260	0,00	0,99

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Dependent Variable	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared
Corrected	L*	10341,348(a)	4	2585,34	2491,95	0,00	0,97
Model	a*	201,417(b)	4	50,35	422,39	0,00	0,86
	b*	1573,952(c)	4	393,49	984,10	0,00	0,94
	С	1670,822(d)	4	417,71	940,29	0,00	0,93
	h*	1844,996(e)	4	461,25	399,83	0,00	0,86
	DL*	10254,986(f)	4	2563,75	6296,73	0,00	0,99
	Da*	208,635(g)	4	52,16	1114,53	0,00	0,94
	Db*	1643,018(h)	4	410,75	2011,60	0,00	0,97
	DE	12025,060(i)	4	3006,27	6507,70	0,00	0,99
Intercept	L*	235931,84	1	235931,84	227409,79	0,00	1,00
	a*	10817,80	1	10817,80	90743,14	0,00	1,00
	b*	26312,32	1	26312,32	65806,07	0,00	1,00
	С	37221,03	1	37221,03	83787,48	0,00	1,00
	h*	575471,58	1	575471,58	498841,67	0,00	1,00
	DL*	12683,01	1	12683,01	31150,32	0,00	0,99
	Da*	113,36	1	113,36	2422,23	0,00	0,90
	Db*	1310,50	1	1310,50	6417,97	0,00	0,96
	DE	14393,09	1	14393,09	31156,90	0,00	0,99
Tratamento	L*	10341,35	4	2585,34	2491,95	0,00	0,97

	a*	201,42	4	50,35	422,39	0,00	0,86
	b*	1573,95	4	393,49	984,10	0,00	0,94
	С	1670,82	4	417,71	940,29	0,00	0,93
	h*	1845,00	4	461,25	399,83	0,00	0,86
	DL*	10254,99	4	2563,75	6296,73	0,00	0,99
	Da*	208,64	4	52,16	1114,53	0,00	0,94
	Db*	1643,02	4	410,75	2011,60	0,00	0,97
	DE	12025,06	4	3006,27	6507,70	0,00	0,99
Error	L*	274,93	265	1,04			
	a*	31,59	265	0,12			
	b*	105,96	265	0,40			
	С	117,72	265	0,44			
	h*	305,71	265	1,15			
	DL*	107,90	265	0,41			
	Da*	12,40	265	0,05			
	Db*	54,11	265	0,20			
	DE	122,42	265	0,46			
Total	L*	444743,58	270				
	a*	18110,93	270				
	b*	49758,14	270				
	С	67869,07	270				
	h*	916571,27	270				
	DL*	16281,62	270				
	Da*	273,94	270				
	Db*	2308,70	270				
	DE	18864,25	270				
Corrected	L*	10616,28	269				
Total	a*	233,01	269				
	b*	1679,91	269				
	С	1788,54	269				
	h*	2150,70	269				
	DL*	10362,88	269				
	Da*	221,04	269				
	Db*	1697,13	269				
	DE	12147,48	269				

a R Squared = ,974 (Adjusted R Squared = ,974)

b R Squared = ,864 (Adjusted R Squared = ,862)

c R Squared = ,937 (Adjusted R Squared = ,936)

d R Squared = ,934 (Adjusted R Squared = ,933) e R Squared = ,858 (Adjusted R Squared = ,856)

f R Squared = ,990 (Adjusted R Squared = ,989)

g R Squared = ,944 (Adjusted R Squared = ,943)

h R Squared = ,968 (Adjusted R Squared = ,968)

i R Squared = ,990 (Adjusted R Squared = ,990)

L*								
			Subset					
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5		
TTermico-IV	30	28,21						
TTermico-III	30		30,57					
TTermico-II	30			38,53				
TTermico-I	30				39,65			
Natural	150					44,79		
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		

Post Hoc Tests – Tratamento Térmico - Louro Tukey HSD - Homogeneous Subsets

a*								
		Subset						
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5		
TTermico-IV	30	6,30						
TTermico-III	30		6,81					
TTermico-II	30			8,32				
Natural	150				8,58			
TTermico-I	30					8,90		
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		

b*								
			Subset					
Tratamento	N	1	2	3	4	5		
TTermico-IV	30	8,29						
TTermico-III	30		9,54					
TTermico-II	30			13,73				
TTermico-I	30				14,29			
Natural	150					14,85		
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		

		С							
			Sul	oset					
Tratamento	Ν	1	2	3	4				
TTermico-IV	30	10,42							
TTermico-III	30		11,72						
TTermico-II	30			16,06					
TTermico-I	30				16,84				
Natural	150				17,15				
Sig.		1,00	1,00	1,00	0,27				
h*									
--------------	-----	-------	--------	-------	-------	--	--	--	--
			Subset						
Tratamento	Ν	1	2	3	4				
TTermico-IV	30	52,67							
TTermico-III	30		54,36						
TTermico-I	30			58,07					
TTermico-II	30			58,76					
Natural	150				59,98				
Sig.		1,00	1,00	0,05	1,00				

ΔL^*										
			Subset							
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5				
TTermico-IV	30	-16,44								
TTermico-III	30		-14,21							
TTermico-II	30			-6,41						
TTermico-I	30				-5,07					
Natural	150					0,00				
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00				

Δa^*								
				Subset				
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5		
TTermico-IV	30	-2,31						
TTermico-III	30		-1,80					
TTermico-II	30			-0,20				
Natural	150				0,00			
TTermico-I	30					0,33		
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00		

$\Delta \mathfrak{b}^*$									
				Subset					
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5			
TTermico-IV	30	-6,69							
TTermico-III	30		-5,40						
TTermico-II	30			-1,05					
TTermico-I	30				-0,41				
Natural	150					0,00			
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00			

$\Delta \mathrm{E}$									
				Subse	et				
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5			
Natural	150	0,00							
TTermico-I	30		5,13						
TTermico-II	30			6,51					
TTermico-III	30				15,33				
TTermico-IV	30					17,92			
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00			

C. ANÁLISE DO EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO – JEQUITIBÁ

Descriptive Statistics								
	Tratamento	Média	Desvio Padrão	N				
L*	Natural	42,30	1,55	150				
	TTermico-I	39,86	1,43	30				
	TTermico-II	39,02	1,18	30				
	TTermico-III	32,53	1,06	30				
	TTermico-IV	31,13	1,06	30				
	Total	39,34	4,42	270				
a*	Natural	6,88	0,42	150				
	TTermico-I	6,20	0,57	30				
	TTermico-II	5,73	0,39	30				
	TTermico-III	4,64	0,30	30				
	TTermico-IV	4,90	0,25	30				
	Total	6,21	0,96	270				
b*	Natural	10,69	0,41	150				
	TTermico-I	9,65	0,47	30				
	TTermico-II	9,45	0,34	30				
	TTermico-III	8,13	0,63	30				
	TTermico-IV	8,64	0,70	30				
	Total	9,92	1,06	270				
C	Natural	12,72	0,50	150				
	TTermico-I	11,48	0,64	30				
	TTermico-II	11,06	0,44	30				
	TTermico-III	9,37	0,51	30				
	TTermico-IV	9,94	0,63	30				
	Total	11,71	1,36	270				
h	Natural	57,24	1,38	150				
	TTermico-I	57,34	1,86	30				
	TTermico-II	58,80	1,45	30				
	TTermico-III	60,21	2,91	30				
	TTermico-IV	60,34	2,36	30				
	Total	58,10	2,18	270				
DL*	Natural	0,00	0,00	150				
	TTermico-I	-2,56	0,73	30				
	TTermico-II	-3,54	0,64	30				
	TTermico-III	-9,88	1,06	30				
	TTermico-IV	-11,10	0,91	30				
	Total	-3,01	4,24	270				
Da*	Natural	0,00	0,00	150				
	TTermico-I	-0,64	0,18	30				
	TTermico-II	-1,27	0,14	30				
	TTermico-III	-2,23	0,27	30				
	TTermico-IV	-1,97	0,33	30				
	Total	-0,68	0,88	270				
Db*	Natural	0,00	0,00	150				
	TTermico-I	-0,89	0,40	30				
	TTermico-II	-1,46	0,32	30				
	TTermico-III	-2,67	0,73	30				
	TTermico-IV	-2,03	0,78	30				

	Total	-0,78	1,06	270
DE	Natural	0,00	0,00	150
	TTermico-I	2,82	0,72	30
	TTermico-II	4,05	0,66	30
	TTermico-III	10,51	0,98	30
	TTermico-IV	11,49	0,88	30
	Total	3,21	4,44	270

	Multivariate Tests(d)								
Efi	fect	Value	F	Hypothesis df	Error df	Sig.	Partial Eta Squared	Noncent. Parameter	Observed Power(a)
Intercept	Pillai's Trace	1,00	3482601	9,00	257	,000	1,000	31343414	1,00
	Wilks' Lambda	,00	3482601	9,00	257	,000	1,000	31343414	1,00
	Hotelling's Trace	121958	3482601	9,00	257	,000	1,000	31343414	1,00
	Roy's Largest Root	121958	3482601	9,00	257	,000	1,000	31343414	1,00
Tratamento	Pillai's Trace	2,14	33,43	36,00	1040	,000	,536	1203	1,00
	Wilks' Lambda	,002	118,33	36,00	964	,000	,795	3731	1,00
	Hotelling's Trace	102,22	725,47	36,00	1022	,000	,962	26117	1,00
	Roy's Largest Root	99,32	2869,22	9,00	260	,000	,990	25823	1,00

		Type III					Partial		
	Dependent	Sum of		Mean			Eta	Noncent.	Observed
Source	Variable	Squares	df	Square	F	Sig.	Squared	Parameter	Power(a)
Corrected	L*	4738,62(b)	4	1184,66	602,19	0,00	0,90	2408,75	1,00
Model	a*	200,74(c)	4	50,19	293,80	0,00	0,82	1175,19	1,00
	b*	242,34(d)	4	60,59	265,18	0,00	0,80	1060,71	1,00
	С	424,27(e)	4	106,07	378,26	0,00	0,85	1513,04	1,00
	h	427,71(f)	4	106,93	33,21	0,00	0,33	132,83	1,00
	DL*	4751,12(g)	4	1187,78	3787,25	0,00	0,98	15149,01	1,00
	Da*	202,13(h)	4	50,53	1973,04	0,00	0,97	7892,18	1,00
	Db*	258,67(i)	4	64,67	421,89	0,00	0,86	1687,54	1,00
	DE	5222,50(j)	4	1305,63	4443,49	0,00	0,99	17773,95	1,00
Intercept	L*	244021,950	1	244021,95	124041,93	0,00	1,00	124041,93	1,00
	a*	5738,73	1	5738,73	33594,98	0,00	0,99	33594,98	1,00
	b*	15487,37	1	15487,37	67784,49	0,00	1,00	67784,49	1,00
	С	21264,07	1	21264,07	75832,32	0,00	1,00	75832,32	1,00
	h	617111,24	1	617111,24	191643,99	0,00	1,00	191643,99	1,00
	DL*	5238,42	1	5238,42	16702,75	0,00	0,98	16702,75	1,00
	Da*	266,75	1	266,75	10415,13	0,00	0,98	10415,13	1,00
	Db*	353,90	1	353,90	2308,78	0,00	0,90	2308,78	1,00
	DE	5949,25	1	5949,25	20247,30	0,00	0,99	20247,30	1,00
Tratamento	L*	4738,62	4	1184,66	602,19	0,00	0,90	2408,75	1,00

	a*	200,75	4	50,19	293,80	0,00	0,82	1175,19	1,00
	b*	242,35	4	60,59	265,18	0,00	0,80	1060,71	1,00
	С	424,27	4	106,07	378,26	0,00	0,85	1513,04	1,00
	h	427,72	4	106,93	33,21	0,00	0,33	132,83	1,00
	DL*	4751,13	4	1187,78	3787,25	0,00	0,98	15149,01	1,00
	Da*	202,13	4	50,53	1973,04	0,00	0,97	7892,18	1,00
	Db*	258,68	4	64,67	421,89	0,00	0,86	1687,54	1,00
	DE	5222,51	4	1305,63	4443,49	0,00	0,99	17773,95	1,00
Error	L*	521,32	265	1,97					
	a*	45,27	265	0,17					
	b*	60,55	265	0,23					
	С	74,31	265	0,28					
	h	853,32	265	3,22					
	DL*	83,11	265	0,31					
	Da*	6,79	265	0,03					
	Db*	40,62	265	0,15					
	DE	77,87	265	0,29					
Total	L*	423041,20	270						
	a*	10652,03	270						
	b*	26895,02	270						
	С	37547,05	270						
	h	912662,02	270						
	DL*	7278,84	270						
	Da*	333,41	270						
	Db*	464,45	270						
	DE	8076,69	270						
Corrected	L*	5259,95	269						
Total	a*	246,02	269						
	b*	302,90	269						
	С	498,58	269						
	h	1281,04	269						
	DL*	4834,24	269						
	Da*	208,92	269						
	Db*	299,30	269						
	DE	5300,37	269						

a Computed using alpha = .05

b R Squared = ,901 (Adjusted R Squared = ,899)

c R Squared = ,816 (Adjusted R Squared = ,813)

d R Squared = ,800 (Adjusted R Squared = ,797)

e R Squared = ,851 (Adjusted R Squared = ,849)

f R Squared = ,334 (Adjusted R Squared = ,324)

g R Squared = ,983 (Adjusted R Squared = ,983) h R Squared = ,968 (Adjusted R Squared = ,967)

i R Squared = ,864 (Adjusted R Squared = ,862)

j R Squared = ,985 (Adjusted R Squared = ,985)

L*									
			Suł	oset					
Tratamento	Ν	1	2	3	4				
TTermico-IV	30	31,13							
TTermico-III	30		32,53						
TTermico-II	30			39,02					
TTermico-I	30			39,86					
Natural	150				42,30				
Sig.		1,00	1,00	0,09	1,00				

Post Hoc Tests -	Tratamento	Térmico -	Jequitibá
H	Iomogeneous Su	ıbsets	

		a*			
			Sut	oset	
Tratamento	Ν	1	2	3	4
TTermico-III	30	4,64			
TTermico-IV	30	4,90			
TTermico-II	30		5,73		
TTermico-I	30			6,20	
Natural	150				6,88
Sig.		0,06	1,00	1,00	1,00

b*								
			Su	bset				
Tratamento	Ν	1	2	3	4			
TTermico-III	30	8,13						
TTermico-IV	30		8,64					
TTermico-II	30			9,45				
TTermico-I	30			9,65				
Natural	150				10,69			
Sig.		1,00	1,00	0,39	1,00			

С						
			Subset			
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5
TTermico-III	30	9,37				
TTermico-IV	30		9,94			
TTermico-II	30			11,06		
TTermico-I	30				11,48	
Natural	150					12,72
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

			h			
			Subset			
Tratame	ento	Ν	1	2	3	
Natur	al	150	57,24			
TTermie	co-I	30	57,34			
TTermic	:o-II	30		58,80		
TTermic	o-III	30			60,21	
TTermic	o-IV	30			60,34	
Sig.			1,00	1,00	1,00	

DL*							
			Subset				
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	
TTermico-IV	30	-11,10					
TTermico-III	30		-9,88				
TTermico-II	30			-3,54			
TTermico-I	30				-2,56		
Natural	150					,00	
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	

Da*						
				Subset		
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5
TTermico-III	30	-2,23				
TTermico-IV	30		-1,97			
TTermico-II	30			-1,27		
TTermico-I	30				-,64	
Natural	150					,00
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Db*							
			Subset				
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	
TTermico-III	30	-2,67					
TTermico-IV	30		-2,03				
TTermico-II	30			-1,46			
TTermico-I	30				-,89		
Natural	150					,00	
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	

DE						
				Subse	et	
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5
Natural	150	,00,				
TTermico-I	30		2,82			
TTermico-II	30			4,05		
TTermico-III	30				10,51	
TTermico-IV	30					11,49
Sig.		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

D. ANÁLISE DO EFEITO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA – MARUPÁ

Between-Subjects Factors				
		Ν		
Tratamento	12h-UV-I	30		
	12h-UV-II	30		
	12h-UV-III	30		
	12h-UV-IV	30		
	12h-UV-T	30		
	36h-UV-I	30		
	36h-UV-II	30		
	36h-UV-III	30		
	36h-UV-IV	30		
	36h-UV-T	30		
	84h-UV-I	30		
	84h-UV-II	30		
	84h-UV-III	30		
	84h-UV-IV	30		
	84h-UV-T	30		

Between-Subjects Factor

Descriptive Statistics

	Tratamento	Mean	Std. Deviation	Ν
L*	12h-UV-I	56,81	0,72	30
	12h-UV-II	56,32	0,62	30
	12h-UV-III	48,67	1,15	30
	12h-UV-IV	44,48	1,07	30
	12h-UV-T	57,58	0,38	30
	36h-UV-I	55,54	0,73	30
	36h-UV-II	55,23	0,57	30
	36h-UV-III	48,69	0,88	30
	36h-UV-IV	45,09	0,93	30
	36h-UV-T	56,20	0,34	30
	84h-UV-I	55,42	0,74	30
	84h-UV-II	54,82	0,63	30
	84h-UV-III	49,25	0,82	30
	84h-UV-IV	46,28	0,94	30
	84h-UV-T	55,17	0,37	30
	Total	52,37	4,60	450
a*	12h-UV-I	5,04	0,29	30
	12h-UV-II	5,30	0,28	30
	12h-UV-III	6,23	0,19	30
	12h-UV-IV	6,47	0,19	30
	12h-UV-T	4,57	0,14	30
	36h-UV-I	6,12	0,23	30
	36h-UV-II	6,27	0,21	30
	36h-UV-III	6,03	0,18	30
	36h-UV-IV	6,02	0,17	30
	36h-UV-T	6,22	0,15	30
	84h-UV-I	7,59	0,24	30
	84h-UV-II	7,29	0,17	30

	84h-UV-III	6,39	0,22	30
	84h-UV-IV	6.43	0.23	30
	84h-UV-T	7,32	0,15	30
	Total	6.22	0.82	450
b*	12h-UV-I	21,42	0,44	30
	12h-UV-II	21,67	0.59	30
	12h-UV-III	18,67	0.58	30
	12h-UV-IV	16,96	0.61	30
	12h-UV-T	21,90	0.45	30
	36h-UV-I	23,57	0.31	30
	36h-UV-II	24.06	0.45	30
	36h-UV-III	18.79	0.60	30
	36h-UV-IV	17,18	0.67	30
	36h-UV-T	26,25	0.46	30
	84h-UV-I	26,83	0.39	30
	84h-UV-II	24,71	0.48	30
	84h-UV-III	20,04	0.73	30
	84h-UV-IV	18,86	0.80	30
	84h-UV-T	25,41	0.41	30
	Total	21,76	3,22	450
С	12h-UV-I	22.01	0.46	30
	12h-UV-II	22,31	0.61	30
	12h-UV-III	19,68	0.57	30
	12h-UV-IV	18,15	0.61	30
	12h-UV-T	22,38	0.46	30
	36h-UV-I	24,36	0.31	30
	36h-UV-II	24,87	0,45	30
	36h-UV-III	19,74	0.60	30
	36h-UV-IV	18,21	0,67	30
	36h-UV-T	26,98	0,47	30
	84h-UV-I	27,89	0,37	30
	84h-UV-II	25,76	0,48	30
	84h-UV-III	21,03	0,75	30
	84h-UV-IV	19,92	0,82	30
	84h-UV-T	26,44	0,43	30
	Total	22,65	3,17	450
h	12h-UV-I	76,75	0,66	30
	12h-UV-II	76,27	0,58	30
	12h-UV-III	71,55	0,64	30
	12h-UV-IV	69,10	0.62	30
	12h-UV-T	78,21	0,30	30
	36h-UV-I	75,45	0,52	30
	36h-UV-II	75,40	0,46	30
	36h-UV-III	72,19	0,49	30
	36h-UV-IV	70,69	0,54	30
	36h-UV-T	76,67	0.22	30
	84h-UV-I	74,20	0,53	30
	84h-UV-II	73,56	0,39	30
	84h-UV-III	72,31	0.39	30
	84h-UV-IV	71,17	0.50	30
	84h-UV-T	73,94	0,20	30

	Total	73.83	2.59	450
DL*	12h-UV-I	-2.26	0.27	30
	12h-UV-II	-1,72	0,26	30
	12h-UV-III	1.18	0.43	30
	12h-UV-IV	1.37	0.47	30
	12h-UV-T	-3.03	0.43	30
	36h-UV-I	-3,53	0,36	30
	36h-UV-II	-2,81	0,32	30
	36h-UV-III	1,21	0,70	30
	36h-UV-IV	1.98	0,64	30
	36h-UV-T	-4,41	0,45	30
	84h-UV-I	-3,65	0,30	30
	84h-UV-II	-3,22	0,41	30
	84h-UV-III	1.76	0,77	30
	84h-UV-IV	3,17	0,69	30
	84h-UV-T	-5,31	0,94	30
	Total	-1,29	2,71	450
Da*	12h-UV-I	1,47	0,18	30
	12h-UV-II	1,18	0,20	30
	12h-UV-III	-0,19	0,15	30
	12h-UV-IV	-0,41	0,15	30
	12h-UV-T	1,91	0,16	30
	36h-UV-I	2,54	0,25	30
	36h-UV-II	2,15	0,28	30
	36h-UV-III	-0,39	0,21	30
	36h-UV-IV	-0,87	0,19	30
	36h-UV-T	3,56	0,22	30
	84h-UV-I	4,01	0,25	30
	84h-UV-II	3,17	0,39	30
	84h-UV-III	-0,03	0,30	30
	84h-UV-IV	-0,46	0,26	30
	84h-UV-T	4,59	0,46	30
	Total	1,48	1,78	450
Db*	12h-UV-I	0,09	0,65	30
	12h-UV-II	0,08	0,71	30
	12h-UV-III	0,38	0,19	30
	12h-UV-IV	-0,35	0,21	30
	12h-UV-T	1,82	0,87	30
	36h-UV-I	2,25	0,82	30
	36h-UV-II	2,47	0,94	30
	36h-UV-III	0,50	0,15	30
	36h-UV-IV	-0,12	0,21	30
	36h-UV-T	6,17	0,87	30
	84h-UV-I	5,50	0,93	30
	84h-UV-II	3,11	1,12	30
	84h-UV-III	1,74	0,28	30
	84h-UV-IV	1,55	0,24	30
	84h-UV-T	5,35	1,07	30
	Total	2,04	2,20	450
DE	12h-UV-I	2,77	0,32	30
	12h-UV-II	2,20	0,29	30

12h-UV-III	1,28	0,41	30
12h-UV-IV	1,50	0,45	30
12h-UV-T	4,10	0,51	30
36h-UV-I	4,94	0,61	30
36h-UV-II	4,37	0,76	30
36h-UV-III	1,41	0,65	30
36h-UV-IV	2,18	0,65	30
36h-UV-T	8,41	0,72	30
84h-UV-I	7,75	0,79	30
84h-UV-II	5,54	0,97	30
84h-UV-III	2,57	0,50	30
84h-UV-IV	3,59	0,61	30
84h-UV-T	8,88	1,09	30
Total	4,10	2,55	450

Effect				Hypothesis	Error		Noncent.	Observed
		Value	F	df	df	Sig.	Parameter	Power(a)
Intercept	Pillai's Trace	1,00	45316675	9,00	427	,000	407850078	1,00
	Wilks' Lambda	,00,	45316675	9,00	427	,000	407850078	1,00
	Hotelling's Trace	955152	45316675	9,00	427	,000	407850078	1,00
	Roy's Largest Root	955152	45316675	9,00	427	,000,	407850078	1,00
Tratamento	Pillai's Trace	5,59	50,99	126,00	3915	,000	6424	1,00
	Wilks' Lambda	,00,	161,42	126,00	3276	,000	14241	1,00
	Hotelling's Trace	133,27	449,76	126,00	3827	,000	56670	1,00
	Roy's Largest Root	85,58	2659,17	14,00	435	,000	37228	1,00

Tests of Between-Subjects Effects

		Type III						
	Dependent	Sum of		Mean			Noncent.	Observed
Source	Variable	Squares	df	Square	F	Sig.	Parameter	Power(a)
Corrected	L*	9235,55(b)	14	659,68	1131,58	0,00	15842,09	1,00
Model	a*	281,88(c)	14	20,13	471,07	0,00	6594,97	1,00
	b*	4512,24(d)	14	322,30	1078,58	0,00	15100,05	1,00
	С	4378,73(e)	14	312,77	1021,05	0,00	14294,74	1,00
	h	2897,31(f)	14	206,95	861,95	0,00	12067,27	1,00
	DL*	3181,74(g)	14	227,27	800,74	0,00	11210,35	1,00
	Da*	1395,32(h)	14	99,67	1511,64	0,00	21162,91	1,00
	Db*	1947,36(i)	14	139,10	276,37	0,00	3869,18	1,00
	DE	2736,48(j)	14	195,46	449,66	0,00	6295,20	1,00
Intercept	L*	1234264,85	1	1234264,85	2117179,00	0,00	2117179,00	1,00
	a*	17401,74	1	17401,75	407134,91	0,00	407134,91	1,00
	b*	212982,26	1	212982,26	712737,57	0,00	712737,57	1,00

	С	230814,72	1	230814,72	753513,19	0,00	753513,19	1,00
	h	2452930,81	1	2452930,81	10216423,95	0,00	10216423,95	1,00
	DL*	743,76	1	743,76	2620,51	0,00	2620,51	1,00
	Da*	987,35	1	987,35	14975,09	0,00	14975,09	1,00
	Db*	1864,91	1	1864,91	3705,37	0,00	3705,37	1,00
	DE	7565,94	1	7565,94	17405,20	0,00	17405,20	1,00
Tratamento	L*	9235,56	14	659,68	1131,58	0,00	15842,09	1,00
	a*	281,88	14	20,13	471,07	0,00	6594,97	1,00
	b*	4512,24	14	322,30	1078,58	0,00	15100,05	1,00
	С	4378,74	14	312,77	1021,05	0,00	14294,74	1,00
	h	2897,31	14	206,95	861,95	0,00	12067,27	1,00
	DL*	3181,74	14	227,27	800,74	0,00	11210,35	1,00
	Da*	1395,33	14	99,67	1511,64	0,00	21162,91	1,00
	Db*	1947,36	14	139,10	276,37	0,00	3869,18	1,00
	DE	2736,49	14	195,46	449,66	0,00	6295,20	1,00
Error	L*	253,60	435	0,58				
	a*	18,59	435	0,04				
	b*	129,99	435	0,30				
	С	133,25	435	0,31				
	h	104,44	435	0,24				
	DL*	123,46	435	0,28				
	Da*	28,68	435	0,07				
	Db*	218,94	435	0,50				
	DE	189,09	435	0,44				
Total	L*	1243754,01	450					
	a*	17702,22	450					
	b*	217624,49	450					
	С	235326,71	450					
	h	2455932,56	450					
	DL*	4048,96	450					
	Da*	2411,35	450					
	Db*	4031,21	450					
	DE	10491,52	450					
Corrected	L*	9489,15	449					
Total	a*	300,48	449					
	b*	4642,23	449					
	С	4511,98	449					
	h	3001,75	449					
	DL*	3305,20	449					
	Da*	1424,01	449					
	Db*	2166,30	449					
	DE	2925,58	449					

a Computed using alpha = .05

b R Squared = ,973 (Adjusted R Squared = ,972)

c R Squared = ,938 (Adjusted R Squared = ,936)

d R Squared = ,972 (Adjusted R Squared = ,971)

e R Squared = ,970 (Adjusted R Squared = ,970)

f R Squared = ,965 (Adjusted R Squared = ,964)

g R Squared = ,963 (Adjusted R Squared = ,961)

h R Squared = ,980 (Adjusted R Squared = ,979) i R Squared = ,899 (Adjusted R Squared = ,896)

j R Squared = ,935 (Adjusted R Squared = ,933)

	Multivariate Tests												
	Value	F	Hypothesis df	Error df	Sig.	Noncent. Parameter	Observed Power(a)						
Pillai's trace	5,59	50,99	126,00	3915	,00	6424,91	1,00						
Wilks' lambda	,00	161,42	126,00	3276	,00	14241,23	1,00						
Hotelling's trace	133,27	449,76	126,00	3827	,00	56670,37	1,00						
Roy's largest root	85,58	2659,17	14,00	435	,00	37228,40	1,00						

Multivariate Tests

Post Hoc Tests Tratamento Homogeneous Subsets

	_								
					Sut	oset			
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8
12h-UV-IV	30	44,48							
36h-UV-IV	30	45,09							
84h-UV-IV	30		46,28						
12h-UV-III	30			48,67					
36h-UV-III	30			48,69					
84h-UV-III	30			49,25					
84h-UV-II	30				54,82				
84h-UV-T	30				55,17	55,17			
36h-UV-II	30				55,23	55,23			
84h-UV-I	30				55,42	55,42			
36h-UV-I	30					55,54	55,54		
36h-UV-T	30						56,20	56,20	
12h-UV-II	30							56,32	
12h-UV-I	30							56,81	
12h-UV-T	30								57,58
Sig.		0,12	1,00	0,19	0,13	0,86	0,07	0,12	1,00

L*

			Subset								
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
12h-UV-T	30	4,57									
12h-UV-I	30		5,04								
12h-UV-II	30			5,30							
36h-UV-IV	30				6,02						
36h-UV-III	30				6,03						
36h-UV-I	30				6,12	6,12					
36h-UV-T	30					6,22	6,22				
12h-UV-III	30					6,23	6,23				
36h-UV-II	30					6,27	6,27	6,27			
84h-UV-III	30						6,39	6,39	6,39		
84h-UV-IV	30							6,43	6,43		
12h-UV-IV	30								6,47		
84h-UV-II	30									7,29	
84h-UV-T	30									7,32	
84h-UV-I	30										7,59
Sig.		1.00	1.00	1.00	0.84	0.26	0.11	0.15	0.96	1.00	1.00

a*

	b*											
			Subset									
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
12h-UV-IV	30	16,96										
36h-UV-IV	30	17,18										
12h-UV-III	30		18,67									
36h-UV-III	30		18,79									
84h-UV-IV	30		18,86									
84h-UV-III	30			20,04								
12h-UV-I	30				21,42							
12h-UV-II	30				21,67	21,67						
12h-UV-T	30					21,90						
36h-UV-I	30						23,57					
36h-UV-II	30							24,06				
84h-UV-II	30								24,71			
84h-UV-T	30									25,41		
36h-UV-T	30									, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	26,25	
84h-UV-I	30											26,83
Sig.		0,96	0,99	1,00	0,91	0,95	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

C	
C	

			Subset								
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
12h-UV-IV	30	18,15									
36h-UV-IV	30	18,21									
12h-UV-III	30		19,68								
36h-UV-III	30		19,74								
84h-UV-IV	30		19,92								
84h-UV-III	30			21,03							
12h-UV-I	30				22,01						
12h-UV-II	30				22,31						
12h-UV-T	30				22,38						
36h-UV-I	30					24,36					
36h-UV-II	30						24,87				
84h-UV-II	30							25,76			
84h-UV-T	30								26,44		
36h-UV-T	30									26,98	
84h-UV-I	30										27,89
Sig.		1,00	0,94	1,00	0,39	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

					h								
			Subset										
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
12h-UV-IV	30	69,10								-			
36h-UV-IV	30		70,69										
84h-UV-IV	30			71,17									
12h-UV-III	30			71,55									
36h-UV-III	30				72,19								
84h-UV-III	30				72,31								
84h-UV-II	30					73,56							
84h-UV-T	30					73,94	73,94						
84h-UV-I	30						74,20						
36h-UV-II	30							75,40					
36h-UV-I	30							75,45					
12h-UV-II	30								76,27				
36h-UV-T	30								76,67	76,67			
12h-UV-I	30									76,75			
12h-UV-T	30										78,21		
Sig.		1,00	1,00	0,15	1,00	0,18	0,73	1,00	0,09	1,00	1,00		

DI	*
~ -	

			Subset								
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
84h-UV-T	30	-5,31									
36h-UV-T	30		-4,41								
84h-UV-I	30			-3,65							
36h-UV-I	30			-3,53							
84h-UV-II	30			-3,22	-3,22						
12h-UV-T	30				-3,03						
36h-UV-II	30				-2,81						
12h-UV-I	30					-2,26					
12h-UV-II	30						-1,72				
12h-UV-III	30							1,18			
36h-UV-III	30							1,21			
12h-UV-IV	30							1,37	1,37		
84h-UV-III	30								1,76	1,76	
36h-UV-IV	30									1,98	
84h-UV-IV	30										3,17
Sig.		1,00	1,00	,12	,153	1,00	1,00	,99	,22	,96	1,00

	Da*													
			Subset											
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
36h-UV-IV	30	-,87												
84h-UV-IV	30		-,46											
12h-UV-IV	30		-,41	-,41										
36h-UV-III	30		-,39	-,39										
12h-UV-III	30			-,19	-,19									
84h-UV-III	30				-,03									
12h-UV-II	30					1,18								
12h-UV-I	30						1,47							
12h-UV-T	30							1,91						
36h-UV-II	30								2,15					
36h-UV-I	30									2,54				
84h-UV-II	30										3,17			
36h-UV-T	30											3,56		
84h-UV-I	30												4,01	
84h-UV-T	30													4,59
Sig.		1,00	1,00	,07	,50	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

				Db*								
			Subset									
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8			
12h-UV-IV	30	-,35										
36h-UV-IV	30	-,12	-,12									
12h-UV-II	30	,08	,08									
12h-UV-I	30	,09	,09									
12h-UV-III	30		,38									
36h-UV-III	30		,50									
84h-UV-IV	30			1,55								
84h-UV-III	30			1,74	1,74							
12h-UV-T	30			1,82	1,82							
36h-UV-I	30				2,25	2,25						
36h-UV-II	30					2,47						
84h-UV-II	30						3,11					
84h-UV-T	30							5,35				
84h-UV-I	30							5,50				
36h-UV-T	30								6,17			
Sig.		,52	,05	,98	,27	,99	1,00	1,00	1,00			

				Ι	DE					
		Subset								
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9
12h-UV-III	30	1,28								
36h-UV-III	30	1,41								
12h-UV-IV	30	1,50								
36h-UV-IV	30		2,18							
12h-UV-II	30		2,20	2,20						
84h-UV-III	30		2,57	2,57						
12h-UV-I	30			2,77						
84h-UV-IV	30				3,59					
12h-UV-T	30				4,10	4,10				
36h-UV-II	30					4,37	4,37			
36h-UV-I	30						4,94			
84h-UV-II	30							5,54		
84h-UV-I	30								7,75	
36h-UV-T	30									8,41
84h-UV-T	30									8,88
Sig.		,99	,57	,06	,14	,96	,05	1,00	1,00	,26

E. ANÁLISE DO EFEITO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA – LOURO

Between-S	Subjects Factor	rs
		Ν
Tratamento	12h-UV-I	30
	12h-UV-II	30
	12h-UV-III	30
	12h-UV-IV	30
	12h-UV-T	30
	36h-UV-I	30
	36h-UV-II	30
	36h-UV-III	30
	36h-UV-IV	30
	36h-UV-T	30
	84h-UV-I	30
	84h-UV-II	30
	84h-UV-III	30
	84h-UV-IV	30
	84h-UV-T	30

	Descriptive Statistics								
	Tratamento	Média	Desvio Padrão	N					
L*	12h-UV-I	38,14	1,18	30					
	12h-UV-II	37,76	0,88	30					
	12h-UV-III	31,90	1,06	30					
	12h-UV-IV	29,45	0,89	30					
	12h-UV-T	40,20	0,60	30					
	36h-UV-I	37,72	1,14	30					

	36h-UV-II	37,42	0,91	30
	36h-UV-III	32,44	1,14	30
	36h-UV-IV	30,27	0,88	30
	36h-UV-T	39,56	0,60	30
	84h-UV-I	38,47	1,15	30
	84h-UV-II	37,68	0,87	30
	84h-UV-III	33,38	1,22	30
	84h-UV-IV	31,37	0,91	30
	84h-UV-T	39,38	0,66	30
	Total	35,68	3,73	450
a*	12h-UV-I	9,33	0,30	30
	12h-UV-II	9,49	0,28	30
	12h-UV-III	7.41	0.33	30
	12h-UV-IV	6.66	0.35	30
	12h-UV-T	8.93	0.31	30
	36h-UV-I	9.59	0.32	30
	36h-UV-II	9.74	0.32	30
	36h-UV-III	7.09	0.33	30
	36h-UV-IV	6.38	0.35	30
	36h-UV-T	9.75	0.32	30
	84h-UV-I	10.31	0.37	30
	84h-UV-II	9.73	0.32	30
	84h-UV-III	7,25	0,34	30
	84h-UV-IV	6,79	0,38	30
	84h-UV-T	9.42	0.33	30
	Total	8.52	1.39	450
b*	12h-UV-I	14.43	0.62	30
	12h-UV-II	14.63	0.50	30
	12h-UV-III	10.65	0.85	30
	12h-UV-IV	8.97	0.71	30
	12h-UV-T	14.78	0.48	30
	36h-UV-I	15.15	0.74	30
	36h-UV-II	15.50	0.63	30
	36h-UV-III	10.88	0.89	30
	36h-UV-IV	9.32	0.67	30
	36h-UV-T	16.49	0.46	30
	84h-UV-I	16.74	0.92	30
	84h-UV-II	15.82	0.69	30
	84h-UV-III	11.73	0.92	30
	84h-UV-IV	10.47	0.76	30
	84h-UV-T	16.17	0.49	30
	Total	13.45	2.77	450
С	12h-UV-I	17.19	0.57	30
	12h-UV-II	17.44	0.48	30
	12h-UV-III	12.98	0.84	30
	12h-UV-IV	11.17	0.76	30
	12h-UV-T	17.27	0.53	30
	36h-UV-I	17.94	0.66	30
	36h-UV-II	18.31	0.59	30
	36h-UV-III	12.99	0.88	30
	36h-UV-IV	11,30	0,72	30

	36h-UV-T	19,16	0,50	30
	84h-UV-I	19,67	0,81	30
	84h-UV-II	18,58	0,66	30
	84h-UV-III	13,80	0,89	30
	84h-UV-IV	12,48	0,82	30
	84h-UV-T	18,72	0,54	30
	Total	15,93	3,05	450
h*	12h-UV-I	57,08	1,28	30
	12h-UV-II	57,02	1,00	30
	12h-UV-III	55,07	1,66	30
	12h-UV-IV	53,33	1,25	30
	12h-UV-T	58,86	0,67	30
	36h-UV-I	57,65	1,46	30
	36h-UV-II	57,84	1,22	30
	36h-UV-III	56,83	1,65	30
	36h-UV-IV	55,59	1,24	30
	36h-UV-T	59,41	0,76	30
	84h-UV-I	58,34	1,69	30
	84h-UV-II	58,38	1,20	30
	84h-UV-III	58,22	1,75	30
	84h-UV-IV	56,99	1,07	30
	84h-UV-T	59,78	0,76	30
	Total	57,36	2,08	450
DL*	12h-UV-I	-1,50	0,48	30
	12h-UV-II	-0,78	0,39	30
	12h-UV-III	1,33	0,36	30
	12h-UV-IV	1,25	0,34	30
	12h-UV-T	-4,63	0,71	30
	36h-UV-I	-1,93	0,59	30
	36h-UV-II	-1,11	0,50	30
	36h-UV-III	1,87	0,46	30
	36h-UV-IV	2,06	0,39	30
	36h-UV-T	-5,28	0,78	30
	84h-UV-I	-1,18	0,64	30
	84h-UV-II	-0,85	0,55	30
	84h-UV-III	2,82	0,55	30
	84h-UV-IV	3,16	0,52	30
	84h-UV-T	-5,23	1,49	30
	Total	-0,67	2,77	450
Da*	12h-UV-I	0,43	0,22	30
	12h-UV-II	1,17	0,16	30
	12h-UV-III	0,60	0,13	30
	12h-UV-IV	0,36	0,10	30
	12h-UV-T	0,35	0,32	30
	36h-UV-I	0,69	0,25	30
	36h-UV-II	1,42	0,23	30
	36h-UV-III	0,28	0,14	30
	36h-UV-IV	0,07	0,11	30
	36h-UV-T	1,17	0,28	30
	84h-UV-I	1,41	0,30	30
	δ4n-∪V-II	1,41	0,22	30

	84h-UV-III	0,44	0,21	30
	84h-UV-IV	0,49	0,13	30
	84h-UV-T	0,83	0,46	30
	Total	0,74	0,50	450
Db*	12h-UV-I	0,14	0,31	30
	12h-UV-II	0,90	0,20	30
	12h-UV-III	1,11	0,16	30
	12h-UV-IV	0,68	0,22	30
	12h-UV-T	-0,08	0,46	30
	36h-UV-I	0,86	0,43	30
	36h-UV-II	1,77	0,32	30
	36h-UV-III	1,35	0,19	30
	36h-UV-IV	1,04	0,20	30
	36h-UV-T	1,62	0,47	30
	84h-UV-I	2,45	0,61	30
	84h-UV-II	2,09	0,39	30
	84h-UV-III	2,20	0,22	30
	84h-UV-IV	2,18	0,31	30
	84h-UV-T	1,33	0,67	30
	Total	1,31	0,82	450
DE	12h-UV-I	1,61	0,49	30
	12h-UV-II	1,71	0,26	30
	12h-UV-III	1,86	0,32	30
	12h-UV-IV	1,47	0,39	30
	12h-UV-T	4,68	0,72	30
	36h-UV-I	2,28	0,56	30
	36h-UV-II	2,58	0,38	30
	36h-UV-III	2,33	0,46	30
	36h-UV-IV	2,31	0,43	30
	36h-UV-T	5,68	0,72	30
	84h-UV-I	3,15	0,56	30
	84h-UV-II	2,73	0,38	30
	84h-UV-III	3,62	0,50	30
	84h-UV-IV	3,88	0,58	30
	84h-UV-T	5,58	1,24	30
	Total	3,03	1,45	450

Multivariate Tests(c)

Effect		Value	F	Hypothesis df	Error df	Sig.
Intercept	Pillai's Trace	1,00	3723904	9,00	427,00	,00
	Wilks' Lambda	,00	3723904	9,00	427,00	,00
	Hotelling's Trace	78489	3723904	9,00	427,00	,00
	Roy's Largest Root	78489	3723904	9,00	427,00	,00
Tratamento	Pillai's Trace	4,22	27,44	126,00	3915,00	,00
	Wilks' Lambda	,00	78,01	126,00	3276,20	,00
	Hotelling's Trace	72,16	243,54	126,00	3827,00	,00
	Roy's Largest Root	51,43	1598,15	14,00	435,00	,00

Source	Dependent	Type III Sum of	df	Mean	Б	Sia
Corrected	variable I *	5856 41(a)	14	Square	Г 454.00	51g.
Model	L *	3630,41(a)	14	418,32	454,28	,000
	a* b*	318,03(0)	14	58,47	534,97	,000
	C	3232,77(C)	14	230,91	462,67	,000
	b*	1217.52(a)	14	283,69	584,32	,000
	DI *	1217, 52(e) 2267.02(f)	14	86,97	52,34	,000
	DL Da*	3207,03(1)	14	233,36	563,92	,000
	Da Db*	33,04(g)	14	6,33	113,37	,000
	DE	239,40(II) 800.76(i)	14	17,10	120,00	,000
Intercent	I *	800,70(1) 572760,00	14	57,20	1/0,2/	,000
intercept	<u>ہ</u> م*	372709,90	1	372709,91	022014,55	,000
	a b*	32700,13 81402.07	1	32700,15	299168,96	,000
	C	01403,97	1	81403,98	163104,59	,000
	b*	114237,30	1	114237,31	235293,51	,000
		1480545,/1	1	1480545,71	891027,42	,000
	DL* Da*	199,91		199,91	483,08	,000
	Da*	246,71		246,71	4417,09	,000
	DE	//1,89		//1,89	5416,75	,000
Tratamento		4133,00		4133,00	12303,13	,000
Tratamento	L' 2*	5856,42	14	418,32	454,28	,000
	a' b*	818,64	14	58,47	534,97	,000
	0, C	3232,77	14	230,91	462,67	,000
	L b*	3971,69	14	283,69	584,32	,000
		1217,52	14	86,97	52,34	,000
	DL'	3267,04	14	233,36	563,92	,000
	Da ⁺	88,65	14	6,33	113,37	,000
		239,41	14	17,10	120,00	,000
Emmon	DE L*	800,76	14	57,20	170,27	,000
EIIOI	L^{*}	400,56	435	0,92		
	a.*	47,55	435	0,11		
	0* C	217,10	435	0,50		
	L h*	211,20	435	0,49		
		722,80	435	1,66		
	DL*	180,01	435	0,41		
	Da [*]	24,30	435	0,06		
		61,99	435	0,14		
Total	DE L*	146,13	435	0,34		
Total	L* *	579026,89	450			
	a** •*	33566,34	450			
	U** C	84853,85	450			
	U h*	118420,19	450			
	n [∞] DI *	1482486,03	450			
	DL*	3646,96	450			
1	Da [*]	359,66	450			
1	D0*	1073,28	450			
Compart 1 Ter 1	DE I *	5079,90	450			
Corrected Total	L^*	6256,98	449			

Tests of Between-Subjects Effects

a*	866,19	449	
b*	3449,88	449	
С	4182,88	449	
h*	1940,33	449	
DL*	3447,05	449	
Da*	112,95	449	
Db*	301,40	449	
DE	946,89	449	

a R Squared = ,936 (Adjusted R Squared = ,934)

b R Squared = ,945 (Adjusted R Squared = ,943)

c R Squared = ,937 (Adjusted R Squared = ,935)

d R Squared = ,950 (Adjusted R Squared = ,948) e R Squared = ,627 (Adjusted R Squared = ,615)

f R Squared = ,948 (Adjusted R Squared = ,946)

g R Squared = ,785 (Adjusted R Squared = ,778)

h R Squared = ,794 (Adjusted R Squared = ,788)

i R Squared = ,846 (Adjusted R Squared = ,841)

		Mul	tivariate Tests		
	Value	F	Hypothesis df	Error df	Sig.
Pillai's trace	4,22	27,44	126	3915	,00
Wilks' lambda	,00	78,01	126	3276	,00
Hotelling's trace	72,16	243,54	126	3827	,00
Roy's largest root	51,43	1598,15	14	435	,00

Post Hoc Tests Tratamento Homogeneous Subsets

				L*				
					Subset			
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7
12h-UV-IV	30	29,45						
36h-UV-IV	30	30,27						
84h-UV-IV	30		31,37					
12h-UV-III	30		31,90	31,90				
36h-UV-III	30			32,44				
84h-UV-III	30				33,38			
36h-UV-II	30					37,42		
84h-UV-II	30					37,68	37,68	
36h-UV-I	30					37,72	37,72	
12h-UV-II	30					37,76	37,76	
12h-UV-I	30					38,14	38,14	
84h-UV-I	30						38,47	
84h-UV-T	30							39,38
36h-UV-T	30							39,56
12h-UV-T	30							40,20
Sig.		0,07	0,71	0,70	1,00	0,19	0,10	0,07

				a*					
					Su	bset			
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8
36h-UV-IV	30	6,38							
12h-UV-IV	30	6,66	6,66						
84h-UV-IV	30		6,79						
36h-UV-III	30			7,09					
84h-UV-III	30			7,25	7,25				
12h-UV-III	30				7,41				
12h-UV-T	30					8,93			
12h-UV-I	30						9,33		
84h-UV-T	30						9,42		
12h-UV-II	30						9,49	9,49	
36h-UV-I	30						9,59	9,59	
84h-UV-II	30							9,73	
36h-UV-II	30							9,74	
36h-UV-T	30							9,75	
84h-UV-I	30								10,31
Sig.		0,06	0,97	0,88	0,83	1,00	0,18	0,15	1,00

b	*	
υ		

						Subset				
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9
12h-UV-IV	30	8,97								
36h-UV-IV	30	9,32								
84h-UV-IV	30		10,47							
12h-UV-III	30		10,65							
36h-UV-III	30		10,88							
84h-UV-III	30			11,73						
12h-UV-I	30				14,43					
12h-UV-II	30				14,63	14,63				
12h-UV-T	30				14,78	14,78				
36h-UV-I	30					15,15	15,15			
36h-UV-II	30						15,50	15,50		
84h-UV-II	30							15,82	15,82	
84h-UV-T	30								16,17	16,17
36h-UV-T	30									16,49
84h-UV-I	30									16,74
Sig.		0,82	0,63	1,00	0,83	0,22	0,84	0,91	0,85	0,12

					С					
						Subset				
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9
12h-UV-IV	30	11,17								
36h-UV-IV	30	11,30								
84h-UV-IV	30		12,48							
12h-UV-III	30		12,98							
36h-UV-III	30		12,99							
84h-UV-III	30			13,80						
12h-UV-I	30				17,19					
12h-UV-T	30				17,27					
12h-UV-II	30				17,44	17,44				
36h-UV-I	30					17,94	17,94			
36h-UV-II	30						18,31	18,31		
84h-UV-II	30							18,58	18,58	
84h-UV-T	30							18,72	18,72	
36h-UV-T	30								19,16	19,16
84h-UV-I	30									19,67
Sig.		1,00	0,23	1,00	0,99	0,28	0,74	0,63	0,09	0,24

					Subset			
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7
12h-UV-IV	30	53,33						
12h-UV-III	30		55,07					
36h-UV-IV	30		55,59					
36h-UV-III	30			56,83				
84h-UV-IV	30			56,99				
12h-UV-II	30			57,02				
12h-UV-I	30			57,08				
36h-UV-I	30			57,65	57,65			
36h-UV-II	30			57,84	57,84	57,84		
84h-UV-III	30				58,22	58,22		
84h-UV-I	30				58,34	58,34	58,34	
84h-UV-II	30				58,38	58,38	58,38	
12h-UV-T	30					58,86	58,86	58,86
36h-UV-T	30						59,41	59,41
84h-UV-T	30							59,78
Sig.		1.00	0.97	0.14	0.66	0.13	0.09	0.28

h*

				D	L					
					S	ubset				
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9
36h-UV-T	30	-5,28								
84h-UV-T	30	-5,23								
12h-UV-T	30		-4,63							
36h-UV-I	30			-1,93						
12h-UV-I	30			-1,50	-1,50					
84h-UV-I	30				-1,18	-1,18				
36h-UV-II	30				-1,11	-1,11				
84h-UV-II	30					-0,85				
12h-UV-II	30					-0,78				
12h-UV-IV	30						1,25			
12h-UV-III	30						1,33	1,33		
36h-UV-III	30							1,87	1,87	
36h-UV-IV	30								2,06	
84h-UV-III	30									2,82
84h-UV-IV	30									3,16
Sig.		1,00	1,00	0,41	0,55	0,48	1,00	0,09	1,00	0,74

DL*

			Subset							
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	
36h-UV-IV	30	0,07								
36h-UV-III	30	0,28	0,28							
12h-UV-T	30		0,35	0,35						
12h-UV-IV	30		0,36	0,36						
12h-UV-I	30		0,43	0,43	0,43					
84h-UV-III	30		0,44	0,44	0,44					
84h-UV-IV	30			0,49	0,49	0,49				
12h-UV-III	30				0,60	0,60				
36h-UV-I	30					0,69	0,69			
84h-UV-T	30						0,83			
12h-UV-II	30							1,17		
36h-UV-T	30							1,17		
84h-UV-I	30								1,41	
84h-UV-II	30								1,41	
36h-UV-II	30								1,42	
Sig.		0,06	0,39	0,64	0,28	0,08	0,60	1,00	1,00	

Db*										
					ļ	Subset				
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9
12h-UV-T	30	-0,08								
12h-UV-I	30	0,14								
12h-UV-IV	30		0,68							
36h-UV-I	30		0,86	0,86						
12h-UV-II	30		0,90	0,90						
36h-UV-IV	30			1,04	1,04					
12h-UV-III	30			1,11	1,11					
84h-UV-T	30				1,33	1,33				
36h-UV-III	30				1,35	1,35				
36h-UV-T	30					1,62	1,62			
36h-UV-II	30						1,77	1,77		
84h-UV-II	30							2,09	2,09	
84h-UV-IV	30								2,18	2,18
84h-UV-III	30								2,20	2,20
84h-UV-I	30									2,45
Sig.		0,60	0,60	0,40	0,10	0,16	0,97	0,07	1,00	0,27

			Subset						
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8
12h-UV-IV	30	1,47							
12h-UV-I	30	1,61							
12h-UV-II	30	1,71							
12h-UV-III	30	1,86	1,86						
36h-UV-I	30		2,28	2,28					
36h-UV-IV	30		2,31	2,31					
36h-UV-III	30		2,33	2,33					
36h-UV-II	30			2,58					
84h-UV-II	30			2,73	2,73				
84h-UV-I	30				3,15	3,15			
84h-UV-III	30					3,62	3,62		
84h-UV-IV	30						3,88		
12h-UV-T	30							4,68	
84h-UV-T	30								5,58
36h-UV-T	30								5,68
Sig.		0,38	0,10	0,16	0,24	0,11	0,92	1,00	1,00

F. ANÁLISE DO EFEITO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA – JEQUITIBÁ

		Ν
Tratamento	12h-UV-I	30
	12h-UV-II	30
	12h-UV-III	30
	12h-UV-IV	30
	12h-UV-T	30
	36h-UV-I	30
	36h-UV-II	30
	36h-UV-III	30
	36h-UV-IV	30
	36h-UV-T	30
	84h-UV-I	30
	84h-UV-II	30
	84h-UV-III	30
	84h-UV-IV	30
	84h-UV-T	30

Between-Subjects Factors

Descriptive Statistics

	Tratamento	Mean	Std. Deviation	Ν
L*	12h-UV-I	39,51	1,21	30
	12h-UV-II	39,33	1,08	30
	12h-UV-III	34,74	1,05	30
	12h-UV-IV	32,85	1,07	30
	12h-UV-T	40,48	1,26	30
	36h-UV-I	39,60	1,22	30
	36h-UV-II	39,53	0,99	30
	36h-UV-III	35,57	0,99	30
	36h-UV-IV	33,84	0,99	30
	36h-UV-T	40,26	1,13	30
	84h-UV-I	40,51	1,14	30
	84h-UV-II	40,22	0,99	30
	84h-UV-III	36,65	1,03	30
	84h-UV-IV	35,01	1,03	30
	84h-UV-T	40,52	1,07	30
	Total	37,91	2,90	450
a*	12h-UV-I	6,47	0,49	30
	12h-UV-II	6,67	0,38	30
	12h-UV-III	5,27	0,33	30
	12h-UV-IV	5,20	0,24	30
	12h-UV-T	6,50	0,50	30
	36h-UV-I	6,70	0,48	30
	36h-UV-II	6,80	0,36	30
	36h-UV-III	4,96	0,28	30
	36h-UV-IV	4,88	0,23	30
	36h-UV-T	7,02	0,47	30
	84h-UV-I	7,36	0,48	30

	84h-UV-II	6,95	0,37	30
	84h-UV-III	5.03	0.25	30
	84h-UV-IV	5.10	0.26	30
	84h-UV-T	6.97	0.45	30
	Total	6.12	0.97	450
b*	12h-UV-I	11.66	0.42	30
	12h-UV-II	12.15	0.37	30
	12h-UV-III	10.33	0.54	30
	12h-UV-IV	9.80	0.66	30
	12h-UV-T	12.17	0.40	30
	36h-UV-I	13.64	0.56	30
	36h-UV-II	14.15	0.50	30
	36h-UV-III	11.05	0.60	30
	36h-UV-IV	10.41	0.67	30
	36h-UV-T	14.85	0.58	30
	84h-UV-I	16.08	0.65	30
	84h-UV-II	15.26	0.57	30
	84h-UV-III	12.19	0.63	30
	84h-UV-IV	11.72	0.73	30
	84h-UV-T	15.35	0.59	30
	Total	12.72	2.04	450
С	12h-UV-I	13.34	0.48	30
	12h-UV-II	13.86	0.43	30
	12h-UV-III	11.61	0.48	30
	12h-UV-IV	11.10	0.61	30
	12h-UV-T	13.81	0.44	30
	36h-UV-I	15.20	0.52	30
	36h-UV-II	15.70	0.53	30
	36h-UV-III	12.12	0.55	30
	36h-UV-IV	11,50	0,63	30
	36h-UV-T	16,44	0,55	30
	84h-UV-I	17,69	0,60	30
	84h-UV-II	16,77	0,57	30
	84h-UV-III	13,19	0,58	30
	84h-UV-IV	12,78	0,69	30
	84h-UV-T	16.87	0.58	30
	Total	14,13	2,17	450
h	12h-UV-I	60,99	1,84	30
	12h-UV-II	61,25	1,28	30
	12h-UV-III	62,94	2,07	30
	12h-UV-IV	61,98	1,81	30
	12h-UV-T	61,90	1,91	30
	36h-UV-I	63,83	1,96	30
	36h-UV-II	64,34	1,20	30
	36h-UV-III	65,80	1,74	30
	36h-UV-IV	64,85	1,58	30
	36h-UV-T	64,69	1,76	30
	84h-UV-I	65,39	1,78	30
	84h-UV-II	65,50	1,25	30
	84h-UV-III	67,52	1,52	30
	84h-UV-IV	66,42	1,55	30

	84h-UV-T	65,57	1,59	30
	Total	64.20	2.53	450
DL*	12h-UV-I	-0.35	0.31	30
	12h-UV-II	0.31	0.26	30
	12h-UV-III	2.21	0.29	30
	12h-UV-IV	1.72	0.24	30
	12h-UV-T	-1.39	0.56	30
	36h-UV-I	-0.25	0.38	30
	36h-UV-II	0.51	0.40	30
	36h-UV-III	3.04	0.38	30
	36h-UV-IV	2.71	0.32	30
	36h-UV-T	-1.61	0.72	30
	84h-UV-I	0.65	0.46	30
	84h-UV-II	1 20	0.42	30
	84h-UV-III	4.12	0.43	30
	84h-UV-IV	3.89	0.36	30
	84h-UV-T	-1.34	1.80	30
	Total	1.03	1.92	450
Da*	12h-UV-I	0.27	0.13	30
	12h-UV-II	0.94	0.17	30
	12h-UV-III	0.63	0.10	30
	12h-UV-IV	0.30	0.06	30
	12h-UV-T	-0.33	0.15	30
	36h-UV-I	0.50	0.20	30
	36h-UV-II	1.07	0.25	30
	36h-UV-III	0.32	0.12	30
	36h-UV-IV	-0,02	0,10	30
	36h-UV-T	0,19	0,22	30
	84h-UV-I	1,16	0,24	30
	84h-UV-II	1,22	0,29	30
	84h-UV-III	0,40	0,15	30
	84h-UV-IV	0,20	0,11	30
	84h-UV-T	0,18	0,62	30
	Total	0,47	0,49	450
Db*	12h-UV-I	2,00	0,34	30
	12h-UV-II	2,70	0,32	30
	12h-UV-III	2,20	0,31	30
	12h-UV-IV	1,16	0,20	30
	12h-UV-T	1,64	0,26	30
	36h-UV-I	3,99	0,60	30
	36h-UV-II	4,70	0,54	30
	36h-UV-III	2,92	0,39	30
	36h-UV-IV	1,77	0,25	30
	36h-UV-T	4,33	0,52	30
	84h-UV-I	6,42	0,74	30
	84h-UV-II	5,81	0,65	30
	84h-UV-III	4,05	0,41	30
	84h-UV-IV	3,08	0,30	30
	84h-UV-T	4,78	0,73	30
	Total	3,44	1,60	450
DE	12h-UV-I	2,07	0,37	30

12h-UV-II	2,89	0,33	30
12h-UV-III	3,19	0,35	30
12h-UV-IV	2,11	0,28	30
12h-UV-T	2,22	0,48	30
36h-UV-I	4,04	0,62	30
36h-UV-II	4,86	0,55	30
36h-UV-III	4,24	0,45	30
36h-UV-IV	3,24	0,38	30
36h-UV-T	4,66	0,67	30
84h-UV-I	6,58	0,73	30
84h-UV-II	6,08	0,64	30
84h-UV-III	5,81	0,49	30
84h-UV-IV	4,97	0,43	30
84h-UV-T	5,29	0,83	30
Total	4,15	1,52	450

Multivariate Tests(d)

Effect		Value	F	Hypothesis df	Error df	Sig.	Partial Eta Squared	Noncent. Parameter	Value
Intercept	Pillai's Trace	1,00	4917409	9	427	,00,	1,00	44256683	1,00
	Wilks' Lambda	,00	4917409	9	427	,00	1,00	44256683	1,00
	Hotelling's Trace	103645	4917409	9	427	,00	1,00	44256683	1,00
	Roy's Largest Root	103645	4917409	9	427	,00	1,00	44256683	1,00
Tratamento	Pillai's Trace	4,16	26	126	3915	,00,	,46	3373	1,00
	Wilks' Lambda	,00	91	126	3276	,00	,72	8506	1,00
	Hotelling's Trace	95,16	321	126	3827	,00	,91	40466	1,00
	Roy's Largest Root	56,99	1770	14	435	,00	,98	24792	1,00

Tests of Between-Subjects Effects

		Type III					Partial		
	Dependent	Sum of		Mean			Eta	Noncent.	Observed
Source	Variable	Squares	df	Square	F	Sig.	Squared	Parameter	Power(a)
Corrected	L*	3264,15(b)	14	233,15	197,22	0,00	0,86	2761,09	1,00
Model	a*	354,71(c)	14	25,34	173,21	0,00	0,85	2424,93	1,00
	b*	1724,23(d)	14	123,16	375,07	0,00	0,92	5250,97	1,00
	С	1983,29(e)	14	141,66	461,58	0,00	0,94	6462,07	1,00
	h	1653,45(f)	14	118,10	42,11	0,00	0,58	589,52	1,00
	DL*	1483,12(g)	14	105,94	282,96	0,00	0,90	3961,49	1,00
	Da*	86,01(h)	14	6,14	113,66	0,00	0,79	1591,25	1,00
	Db*	1052,90(i)	14	75,21	340,96	0,00	0,92	4773,37	1,00
	DE	920,29(j)	14	65,74	234,77	0,00	0,88	3286,82	1,00
Intercept	L*	646688,36	1	646688,36	547023,20	0,00	1,00	547023,20	1,00
	a*	16881,44	1	16881,44	115405,28	0,00	1,00	115405,28	1,00
	b*	72812,79	1	72812,79	221742,69	0,00	1,00	221742,69	1,00

	С	89862,85	1	89862,85	292795,63	0,00	1,00	292795,63	1,00
	h	1854610,48	1	1854610,48	661237,36	0,00	1,00	661237,36	1,00
	DL*	475,53	1	475,53	1270,16	0,00	0,75	1270,16	1,00
	Da*	98,59	1	98,59	1823,85	0,00	0,81	1823,85	1,00
	Db*	5314,29	1	5314,29	24092,56	0,00	0,98	24092,56	1,00
	DE	7750,67	1	7750,67	27681,38	0,00	0,99	27681,38	1,00
Tratamento	L*	3264,15	14	233,15	197,22	0,00	0,86	2761,09	1,00
	a*	354,72	14	25,34	173,21	0,00	0,85	2424,93	1,00
	b*	1724,24	14	123,16	375,07	0,00	0,92	5250,97	1,00
	С	1983,29	14	141,66	461,58	0,00	0,94	6462,07	1,00
	h	1653,45	14	118,10	42,11	0,00	0,58	589,52	1,00
	DL*	1483,12	14	105,94	282,96	0,00	0,90	3961,49	1,00
	Da*	86,02	14	6,14	113,66	0,00	0,79	1591,25	1,00
	Db*	1052,90	14	75,21	340,96	0,00	0,92	4773,37	1,00
	DE	920,30	14	65,74	234,77	0,00	0,88	3286,82	1,00
Error	L*	514,26	435	1,18					
	a*	63,63	435	0,15					
	b*	142,84	435	0,33					
	С	133,51	435	0,31					
	h	1220,07	435	2,81					
	DL*	162,86	435	0,37					
	Da*	23,51	435	0,05					
	Db*	95,95	435	0,22					
	DE	121,80	435	0,28					
Total	L*	650466,77	450						
	a*	17299,79	450						
	b*	74679,86	450						
	С	91979,66	450						
	h	1857484,01	450						
	DL*	2121,51	450						
	Da*	208,12	450						
	Db*	6463,14	450						
	DE	8792,77	450						
Corrected	L*	3778,41	449						
Total	a*	418,35	449						
	b*	1867,08	449						
	С	2116,80	449						
	h	2873,52	449						
	DL*	1645,98	449						
	Da*	109,53	449						
	Db*	1148,85	449						
	DE	1042,10	449						

a Computed using alpha = .05

b R Squared = ,864 (Adjusted R Squared = ,860)

c R Squared = ,848 (Adjusted R Squared = ,843)

d R Squared = ,923 (Adjusted R Squared = ,921)

e R Squared = ,937 (Adjusted R Squared = ,935)

f R Squared = ,575 (Adjusted R Squared = ,562)

g R Squared = ,901 (Adjusted R Squared = ,898)

h R Squared = ,785 (Adjusted R Squared = ,778)

i R Squared = ,916 (Adjusted R Squared = ,914)

j R Squared = ,883 (Adjusted R Squared = ,879)

				L*				
					Subset			
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7
12h-UV-IV	30	32,85						
36h-UV-IV	30		33,84					
12h-UV-III	30		34,74	34,74				
84h-UV-IV	30			35,01				
36h-UV-III	30			35,57				
84h-UV-III	30				36,65			
12h-UV-II	30					39,33		
12h-UV-I	30					39,51		
36h-UV-II	30					39,53	39,53	
36h-UV-I	30					39,60	39,60	39,60
84h-UV-II	30					40,22	40,22	40,22
36h-UV-T	30					40,26	40,26	40,26
12h-UV-T	30						40,48	40,48
84h-UV-I	30							40,51
84h-UV-T	30							40,52
Sig.	1	1,00	0.09	0,17	1,00	0.07	0,06	0,08

Post Hoc Tests Tratamento Homogeneous Subsets

			a*				
				Sub	oset		
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6
36h-UV-IV	30	4,88					
36h-UV-III	30	4,96	4,96				
84h-UV-III	30	5,03	5,03				
84h-UV-IV	30	5,10	5,10				
12h-UV-IV	30	5,20	5,20				
12h-UV-III	30		5,27				
12h-UV-I	30			6,47			
12h-UV-T	30			6,50			
12h-UV-II	30			6,67	6,67		
36h-UV-I	30			6,70	6,70	6,70	
36h-UV-II	30			6,80	6,80	6,80	
84h-UV-II	30				6,95	6,95	
84h-UV-T	30				6,97	6,97	
36h-UV-T	30					7,02	7,02
84h-UV-I	30						7,36
Sig.		0,07	0,10	0,07	0,13	0,07	0,05

					U					
						Subset				
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9
12h-UV-IV	30	9,80								
12h-UV-III	30		10,33							
36h-UV-IV	30		10,41							
36h-UV-III	30			11.05						
12h-UV-I	30				11,66					
84h-UV-IV	30				11,72	11,72				
12h-UV-II	30				12,15	12,15				
12h-UV-T	30					12,17				
84h-UV-III	30					12,19				
36h-UV-I	30						13,64			
36h-UV-II	30							14,15		
36h-UV-T	30								14,85	
84h-UV-II	30								15,26	
84h-UV-T	30								15,35	
84h-UV-I	30									16,08
Sig.		1,00	1,00	1,00	0,07	0,10	1,00	1,00	0,06	1,00

С

			Subset										
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
12h-UV-IV	30	11,10	-	-									
36h-UV-IV	30	11,50	11,50										
12h-UV-III	30		11,61										
36h-UV-III	30			12,12									
84h-UV-IV	30				12,78								
84h-UV-III	30				13,19	13,19							
12h-UV-I	30					13,34	13,34						
12h-UV-T	30						13,81	13,81					
12h-UV-II	30							13,86					
36h-UV-I	30								15,20				
36h-UV-II	30									15,70			
36h-UV-T	30										16,44		
84h-UV-II	30										16,77		
84h-UV-T	30										16,87		
84h-UV-I	30											17,69	
Sig.		0,25	1,00	1,00	0,23	1,00	0,08	1,00	1,00	1,00	0,15	1,00	

b*

h											
					Subset						
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7			
12h-UV-I	30	60,99									
12h-UV-II	30	61,25									
12h-UV-T	30	61,90	61,90								
12h-UV-IV	30	61,98	61,98								
12h-UV-III	30	'	62,94	62,94							
36h-UV-I	30	'		63,83	63,83						
36h-UV-II	30			64,34	64,34	64,34					
36h-UV-T	30	'			64,69	64,69					
36h-UV-IV	30	'			64,85	64,85					
84h-UV-I	30	'				65,39	65,39				
84h-UV-II	30					65,50	65,50				
84h-UV-T	30	'				65,57	65,57				
36h-UV-III	30					65,80	65,80				
84h-UV-IV	30	'					66,42	66,42			
84h-UV-III	30							67,52			
Sig.		0,60	0,51	0,09	0,55	0,06	0,52	0,41			

DL*	
-----	--

			Subset										
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8				
36h-UV-T	30	-1,61											
12h-UV-T	30	-1,39											
84h-UV-T	30	-1,34											
12h-UV-I	30		-,35										
36h-UV-I	30		-,25										
12h-UV-II	30			,31									
36h-UV-II	30			,51									
84h-UV-I	30			,65									
84h-UV-II	30				1,20								
12h-UV-IV	30				1,72	1,72							
12h-UV-III	30					2,21	2,21						
36h-UV-IV	30						2,71	2,71					
36h-UV-III	30							3,04					
84h-UV-IV	30								3,89				
84h-UV-III	30								4,12				
Sig.		,92	1,00	,70	,06	,13	,10	,74	,97				

				Da*					
					Su	bset			
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8
12h-UV-T	30	-,33							
36h-UV-IV	30		-,02						
84h-UV-T	30		,18	,18					
36h-UV-T	30			,19					
84h-UV-IV	30			,20	,20				
12h-UV-I	30			,27	,27				
12h-UV-IV	30			,30	,30	,30			
36h-UV-III	30			,32	,32	,32			
84h-UV-III	30				,40	,40			
36h-UV-I	30					,50	,50		
12h-UV-III	30						,63		
12h-UV-II	30							,94	
36h-UV-II	30							1,07	1,07
84h-UV-I	30								1,16
84h-UV-II	30								1,22
Sig.		1.00	.05	.57	.08	.08	.61	.71	.35

Db*												
		Subset										
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
12h-UV-IV	30	1,16										
12h-UV-T	30		1,64									
36h-UV-IV	30		1,77									
12h-UV-I	30		2,00	2,00								
12h-UV-III	30			2,20								
12h-UV-II	30				2,70							
36h-UV-III	30				2,92							
84h-UV-IV	30				3,08							
36h-UV-I	30					3,99						
84h-UV-III	30					4,05						
36h-UV-T	30					4,33	4,33					
36h-UV-II	30						4,70	4,70				
84h-UV-T	30							4,78				
84h-UV-II	30								5,81			
84h-UV-I	30									6,42		
Sig.		1,00	,17	,95	,11	,24	,13	1,00	1,00	1,00		

DE												
			Subset									
Tratamento	Ν	1	2	3	4	5	6	7	8			
12h-UV-I	30	2,07										
12h-UV-IV	30	2,11										
12h-UV-T	30	2,22										
12h-UV-II	30		2,89									
12h-UV-III	30		3,19									
36h-UV-IV	30		3,24									
36h-UV-I	30			4,04								
36h-UV-III	30			4,24	4,24							
36h-UV-T	30				4,66	4,66						
36h-UV-II	30					4,86	4,86					
84h-UV-IV	30					4,97	4,97		1			
84h-UV-T	30						5,29					
84h-UV-III	30							5,81				
84h-UV-II	30							6,08				
84h-UV-I	30								6,58			
Sig.		,99	,36	,98	,11	,65	,11	,80	1,00			