

Efeito de nanopartículas de ZnO na resistência da
madeira de pinus tratada termicamente à radiação UVEffect of ZnO nanoparticles on UV
resistance of the heat-treated pine woodDallyene da Silva Poubel¹, Rosilei Aparecida Garcia²,
Roberto Carlos Costa Lelis² e Bernard Riedl³

Resumo

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) na estabilidade da cor da madeira de pinus tratada termicamente após exposição à radiação ultravioleta (UV). Amostras de madeira foram tratadas à 180, 200 e 220°C durante 2 h e impregnadas com uma solução aquosa de nanopartículas de ZnO à 1,5% sob pressão e vácuo. O material foi exposto à radiação UV durante 168 h sendo efetuadas medições de cor a cada 42 h. As análises colorimétricas foram realizadas no espaço L*a*b CIE 1976. A radiação UV alterou a cor da madeira. As nanopartículas de ZnO foram ineficientes para a proteção da madeira não tratada termicamente. Entretanto, as nanopartículas associadas ao tratamento térmico à 220°C melhorou a resistência da madeira à radiação UV.

Palavras-chave: nanotecnologia, óxido de zinco, espaço de cor L*a*b* CIE 1976.

Abstract

The objective of this study was to evaluate the effect of zinc oxide (ZnO) nanoparticles on the color stability of heat-treated pine wood after exposure to ultraviolet (UV) radiation. Wood samples were heat-treated at 180, 200 and 220°C for 2 h and impregnated with a solution of 1.5% ZnO nanoparticles under pressure and vacuum. The material was exposed to UV radiation during 168 h and color measurements were taken every 42 hours. Color measurements were realized on the CIE 1976 L*a*b* space. UV radiation changed wood color. ZnO nanoparticles were ineffective to protect the untreated wood. However, nanoparticles associated to heat treatment at 220°C improved the resistance of wood to UV radiation.

Keywords: nanotechnology, zinc oxide, CIE 1976 L*a*b* color space.

INTRODUÇÃO

O tratamento térmico agrega à madeira maior resistência à absorção de água, maior estabilidade dimensional, menor teor de umidade de equilíbrio (GARCIA et al., 2012), maior durabilidade natural (KAMDEM et al., 2002; VIITANIEMI; JÄMSÄ, 1994), cor escura (POUBEL et al., 2015), apresenta um forte apelo ambiental visto que é livre de produtos químicos nocivos ao meio ambiente e a madeira tratada é 100% reciclável sem riscos de contaminação de solos. Apesar dessas vantagens, a superfície da madeira tratada termicamente sofre um processo de fotodegradação quando exposta à radiação ultravioleta (UV) e às variações de umidade e temperatura causadas pelas intempéries, causando a sua depreciação ao longo do tempo.

No caso das madeiras de coníferas, as superfícies tornam-se amareladas pela ação dos raios UV, exigindo a aplicação de revestimentos (DENES et al., 2005). Alguns estudos têm sido realizados visando melhorar a estabilidade da cor da madeira com a aplicação de tratamentos fotoestabilizadores utilizando nanopartículas (BLANCHARD; BLANCHET, 2011). O uso da nanotecnologia no desenvolvimento de revestimentos para a madeira é recente, principalmente em relação à penetração e absorção de UV. Entretanto, já existem empresas na Austrália (Nanovations) e na Nova Zelândia (Pacific Nanotechnology Group) que comercializam produtos de revestimentos derivados dessa

¹Mestre em Ciências Ambientais e Florestais. UFRRJ - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. BR-465, KM 7 - 23.897-000 - Seropédica, RJ, Brasil. E-mail: dallyenepoubel@hotmail.com

²Professor(a) Titular do Departamento de Produtos Florestais. UFRRJ - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. BR-465, KM 7 - 23.897-000 - Seropédica, RJ, Brasil. E-mail: rosileigar@hotmail.com; lelis@ufrj.br

³Professor Doutor. Université Laval / Centre de recherche sur les matériaux renouvelables (CRMR). 2425, rue de la Terrasse - G1V0A6 - Québec, Canadá. E-mail: bernard.riedl@sbf.ulaval.ca

nanotecnologia. A empresa Pacific Nanotechnology Group oferece um produto chamado SurfaPore W, desenvolvido especificamente para as espécies de *Pinus*, *Cedrela* e *Vitex*, enquanto a Nanovations oferece um produto comercializado pelo nome de Nanovations Lignol® Wood, os quais são capazes de absorver os raios UV prevenindo a descoloração da madeira. Além da proteção à radiação UV, estes tratamentos também protegem as superfícies da madeira contra a umidade, reduzindo o inchamento e o aparecimento de rachaduras e empenamentos (NANOVATIONS, 2015; PACIFIC NANOTECH, 2015). Segundo a Pacific Nanotech (2015), o SurfaPore W é composto por três diferentes dimensões de nanopartículas, sendo que, as menores penetram na parede celular e reagem com os grupos hidroxílicos causando uma redução na higroscopicidade da madeira; o segundo grupo de nanopartículas reage com as resinas orgânicas da madeira; e o terceiro grupo, uma nano-emulsão de parafina, garante uma proteção duradora às superfícies da madeira. Segundo Cai (2007), as nanopartículas tem a capacidade de penetrar e modificar a parede celular e assim melhorar a estabilidade dimensional da madeira. As nanopartículas de óxido de zinco (ZnO), dióxido de silício (SiO₂), dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de cobre (CuO) são conhecidas pela sua capacidade em absorver radiação UV (LOWRY et al., 2008; VLAD-CRISTEA et al., 2012). Clausen et al. (2011) afirmam que as nanopartículas de ZnO oferecem, além da proteção a fotodegradação à longo prazo, maior resistência à degradação biológica da madeira. A resistência à radiação UV da madeira tratada com nanopartículas de ZnO foi constatada por Vlad-Cristea et al. (2012) e Salla et al. (2012), entretanto, não há estudos para a madeira tratada termicamente, o que ressalta a contribuição do nosso estudo.

A madeira tratada termicamente difere quimicamente da madeira natural, devido à estrutura condensada da lignina e à presença de compostos antioxidantes consequentes das reações promovidas pelo calor (AYADI et al., 2003; NUOPPONEN et al., 2003; SAHA et al., 2011) portanto, as nanopartículas podem apresentar um comportamento diferente da madeira não tratada face à radiação UV. Neste contexto, a hipótese deste estudo é que as nanopartículas aumentam a estabilidade da cor da madeira de *Pinus* sp tratada termicamente quando exposta à radiação UV, garantindo assim um padrão de qualidade à longo prazo e agregando maior valor ao produto final. Portanto, o objetivo foi avaliar efeito de nanopartículas de ZnO na estabilidade da cor da madeira de *Pinus* sp tratada termicamente.

MATERIAL E MÉTODOS

Material e tratamento térmico

Uma árvore de *Pinus* sp de 25 anos com DAP de 29 cm foi desdobrada em toras de 2 m de comprimento e posteriormente em pranchões de 3 cm de espessura com serra de fita horizontal móvel, modelo MCA 600. Amostras de 150 x 75 x 20 mm³ foram preparadas, secas em estufa e posteriormente acondicionadas em câmara climática à 20°C e 65% de umidade relativa (UR) até atingir peso constante.

Os tratamentos térmicos foram realizados em uma mufla elétrica laboratorial, da marca Linn Elektro Therm com dimensões de 600 x 600 x 700 mm³. O tratamento foi efetuado em quatro etapas, considerando-se três temperaturas finais: 180, 200 e 220°C. As quatro etapas do tratamento foram: (i) aquecimento do material até 100°C: correspondente a 120 min; (ii) aumento da temperatura de 100°C até a temperatura final (180, 200 e 220°C): correspondente a 30 min; (iii) tratamento na temperatura final: correspondente à 120 min; e (iv) resfriamento do material por aproximadamente 24 h. Após os tratamentos, as amostras foram novamente acondicionadas em câmara climática à 20°C e 65% UR até atingir peso constante.

Tratamento com nanopartículas

As amostras de madeiras tratadas e não tratadas termicamente foram impregnadas com uma solução aquosa de nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) (AP Adnano ZnO 20, versão hidrofílica) à 1,5%, com dimensões entre 20 e 25 nm, as quais foram obtidas da companhia Evonik Industries. A impregnação do material foi realizada em um cilindro T10 da empresa Wood Treatment Technology (WTT) com capacidade de 453 l, disponível no Centre de Recherche sur les Matériaux Renouvelables (CRMR) da Faculté de Foresterie, de Géomatique et de Géographie da Université Laval, Québec-QC, Canadá. Foram utilizados ciclos de vácuo e pressão, os quais foram aplicados em duas etapas: (i) aplicação de vácuo à 0,05 bar durante 10 min; e (ii) aplicação de pressão de 4 bar durante

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

A distribuição das nanopartículas de ZnO nas superfícies da madeira foi analisada em amostras de 10 mm secas à vácuo através de imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura (MEV) ISM-840 A (JEOL).

Análises colorimétricas

As análises colorimétricas foram realizadas com o auxílio do espectrofotômetro portátil CM 2600d da Konica Minolta no espaço de cor $L^*a^*b^*$ CIE 1976 segundo a norma ISO 11664-4:2008 (ISO, 2008), o qual é caracterizado por três coordenadas (L^* , a^* e b^*) em um espaço tridimensional. A coordenada L^* representa a luminosidade, a qual varia de zero (preto) à 100 (branco), enquanto que a^* e b^* representam as coordenadas cromáticas, ambas variando entre -60 e +60. Os sinais positivos e negativos significam aumento na tonalidade vermelha ($+a^*$), aumento na tonalidade verde ($-a^*$), aumento na tonalidade amarela ($+b^*$) e aumento na tonalidade azul ($-b^*$) (KONICA MINOLTA, 1998). Utilizou-se o iluminante padrão D65, ângulo de observação de 10° e luz especular incluída.

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

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

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

Ensaio de envelhecimento acelerado

Os ensaios de envelhecimento acelerado foram realizados em uma câmara QUV Weathering Testers, marca Q-Lab, modelo QUV/Spray adaptada com 8 lâmpadas UVA, as quais simulam a luz solar em uma faixa comprimento de onda de 295 à 365 nm, com picos de emissão à 340 nm. O ciclo total de exposição à radiação UV foi de 168 h à 0,68 W/m² com emissões de radiação no comprimento de onda de 340 nm, sendo realizadas medições de cor à cada 42 h tal como realizado por Garcia et al. (2014).

Análises estatísticas

As análises estatísticas foram realizadas com o programa STATISTICA 7.0. A normalidade dos dados e a homogeneidade das variâncias foram verificadas pelos testes de Kolmogorov-Smirnov e Levene, respectivamente, à 95% de probabilidade.

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

Para as variáveis que não atenderam os pressupostos da ANOVA, foram testadas transformações estatísticas. Quando os pressupostos da ANOVA não foram atendidos mesmo após o uso dessas transformações, optou-se pelo teste não paramétrico de Kruskal-Wallis.

A comparação entre as médias das coordenadas colorimétricas antes e após a impregnação com nanopartículas de ZnO foi feita pelo teste t de Student (paramétrico) para as variáveis dependentes com distribuição normal e pelo teste de Wilcoxon (não paramétrico) para as variáveis que não apresentaram distribuição normal, à 95% de probabilidade.

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

2 fatores: temperatura (4 níveis: controle, 180°C, 200°C e 220°C) e nanopartículas de ZnO (com e sem nanopartículas), o que resultou na combinação de oito tratamentos. No total foram utilizadas 32 amostras com quatro repetições para cada tratamento. Foram efetuadas três medições de cor em cada amostra totalizando 96 observações para cada variável colorimétrica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cor da madeira antes e após a aplicação de nanopartículas

A Tabela 1 apresenta os valores médios das variáveis colorimétricas L*, a* e b* da madeira de pinus tratada termicamente antes e depois da impregnação com nanopartículas.

Tabela 1. Valores médios das variáveis colorimétricas L*, a* e b* da madeira de pinus tratada termicamente antes e depois da impregnação com nanopartículas de ZnO.

Table 1. Means of the L*, a* e b* color variables of the heat-treated pine wood before and after impregnation with ZnO nanoparticles.

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

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

As análises estatísticas não mostraram diferenças significativas entre as variáveis colorimétricas (L*, a* e b*) antes e depois da impregnação com nanopartículas, dentro de um mesmo tratamento térmico. A impregnação com nanopartículas de ZnO formou uma película transparente, i.e., não alterou a cor das madeiras controle e tratadas termicamente. Segundo Lowry et al. (2008), a película transparente é possível devido ao tamanho da nanopartículas ser menor que o comprimento de onda da luz invisível (400–800 nm). Os revestimentos transparentes e opacos são de extrema importância para a indústria moveleira, já que preserva a cor original da madeira e os custos de manutenção (DERBYSHIRE et al., 1995; DHOKE et al., 2009).

Distribuição das nanopartículas na superfície da madeira

As nanopartículas de ZnO formaram pequenos aglomerados na superfície da madeira (Figura 1). Esse comportamento foi observado principalmente nas madeiras controle e tratadas à 180 e 200°C. Além disso, nas madeiras tratadas à 180 e 200°C houve perda de nanopartículas por lixiviação. A formação de aglomerados ocorreu devido a maior densidade das madeiras controle e tratadas a 180°C, a qual está entre 0,715 e 0,751 g.cm⁻³ (POUBEL et al., 2015), dificultando a penetração das nanopartículas na estrutura porosa da madeira.

Na madeira tratada à 220°C não ocorreu a formação de aglomerados de nanopartículas de ZnO na sua superfície, indicando a penetração das nanopartículas na sua estrutura. Isso, pode ser explicado pela menor densidade da madeira tratada à 200°C (0,663 g.cm⁻³) (POUBEL et al., 2015) já que temperaturas mais elevadas causam a degradação das superfícies da madeira e a volatilização dos extrativos, aumentando assim a sua porosidade, a qual favoreceu a penetração das nanopartículas na estrutura porosa da madeira. O aumento da porosidade da madeira após o tratamento térmico foi constatado por Nunes et al. (2016), o que corrobora para a compreensão dos nossos resultados. Awoyemi e Jones (2011) estudaram a anatomia da madeira de *Thuja plicata* (conífera) tratada à 220°C durante 1 e 2 h e verificaram que após o tratamento a parede dos traqueídeos, o tecido dos raios e as pontoações areoladas aspiradas foram degradadas.

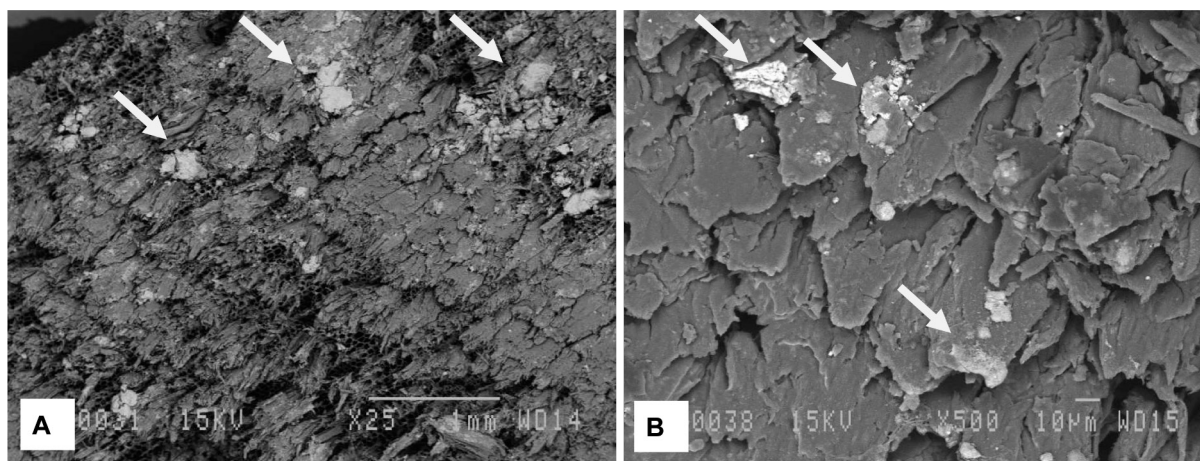


Figura 1. Aglomerados de nanopartículas de ZnO observados na superfície da madeira de pinus pelo microscópio eletrônico de varredura. Aumento: 25 x (A) e 500 x (B).

Figure 1. ZnO nanoparticles agglomerates observed on the pine wood surface by scanning electron microscope. Magnification: 25 x (A) and 500 x (B).

Cor da madeira após o envelhecimento acelerado

A Tabela 2 apresenta os valores médios da variável L* da madeira de pinus antes e após o envelhecimento acelerado. A variável L* não apresentou normalidade dos dados, portanto aplicou-se o teste de Kruskal-Wallis, para comparação entre as médias dos tratamentos.

Tabela 2. Valores médios da variável L* da madeira de pinus antes e depois da exposição à radiação UV.

Table 2. Mean values of the L* variable of the heat-treated pine wood before and after exposure to UV radiation.

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

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

Comparando os tratamentos dentro de cada tempo de radiação UV, observa-se que todos tiveram o mesmo comportamento (Tabela 2). A madeira tratada à 220°C apresentou diferença significativa em relação a madeira controle. Apesar das madeiras tratadas à 180 e 200°C não apresentarem diferenças significativas em relação à madeira controle, observa-se uma tendência na diminuição da luminosidade conforme há o aumento da temperatura, promovendo o escurecimento da madeira. Resultados similares foram encontrados por outros autores (AHAJJI et al., 2009; ALLEGRETTI et al., 2012; BEKHTA; NIEMZ, 2003; GOUVEIA, 2008; PRIADI; HIZIROGLU, 2013).

O escurecimento da madeira modificada termicamente ocorre devido à formação de produtos resultantes da degradação das hemiceluloses (SEHLSTEDT-PERSSON, 2003) e dos extrativos que formam a cor da madeira tratada termicamente (MCDONALD et al., 1997; SUNDQVIST; MORÉN,

2002). A formação de produtos oxidantes, tais como quinonas é também referida como a razão para a mudança de cor (TJEERDSMA et al., 1998; MITSUI et al., 2001; BEKHAT; NIEMZ, 2003).

A Tabela 3 apresenta a comparação entre as médias dos postos das amostras sem aplicação de nanopartículas de ZnO e amostras com aplicação de nanopartículas de ZnO da variável L*. As nanopartículas de ZnO tiveram um impacto na luminosidade, ou seja, nos valores da coordenada L*, das madeiras modificadas termicamente. Para as madeiras tratadas à 180°C, as nanopartículas apresentaram um efeito significativo na alteração da luminosidade após 126 h de exposição à radiação UV. Para as madeiras tratadas à 200°C esse efeito iniciou após 84 h de exposição à radiação UV enquanto que para as madeiras tratadas à 220°C diferenças significativas foram logo após às 42 h de exposição à radiação UV, respectivamente. Isso indica que, à medida que a temperatura aumenta, as nanopartículas começam a influenciar na luminosidade da madeira cada vez mais à curto prazo.

Tabela 3. Valores de H obtidos pelo teste de Kruskal-Wallis para as comparações entre as médias da variável L* das madeiras sem e com nanopartículas de ZnO.

Table 3. H values obtained by Kruskal-Wallis test to compare L* means of the wood with and without ZnO nanoparticles.

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

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

A Figura 2 mostra o comportamento da variável L* ao longo do tempo de radiação UV. As maiores alterações de luminosidade (L*) ocorreram logo após as primeiras 42 h de exposição à radiação UV. Esses resultados corroboram com outros autores. Ayadi et al. (2003) observaram alteração na cor da madeira de *Pinus pinaster* já nas primeiras 36 h de exposição à radiação UV. Sundqvist (2004) também observou mudanças colorimétricas nas primeiras 20 h de radiação, entretanto, a variável L* mostrou uma diminuição considerável já nas primeiras 4 h de exposição à radiação UV. De acordo com Gouveia (2008) e Tolvaj e Vargas (2012), as maiores alterações de cor ocorrem nas primeiras 20 h de exposição à radiação UV devido à rápida degradação dos extrativos, um dos responsáveis pela fotodegradação da madeira.

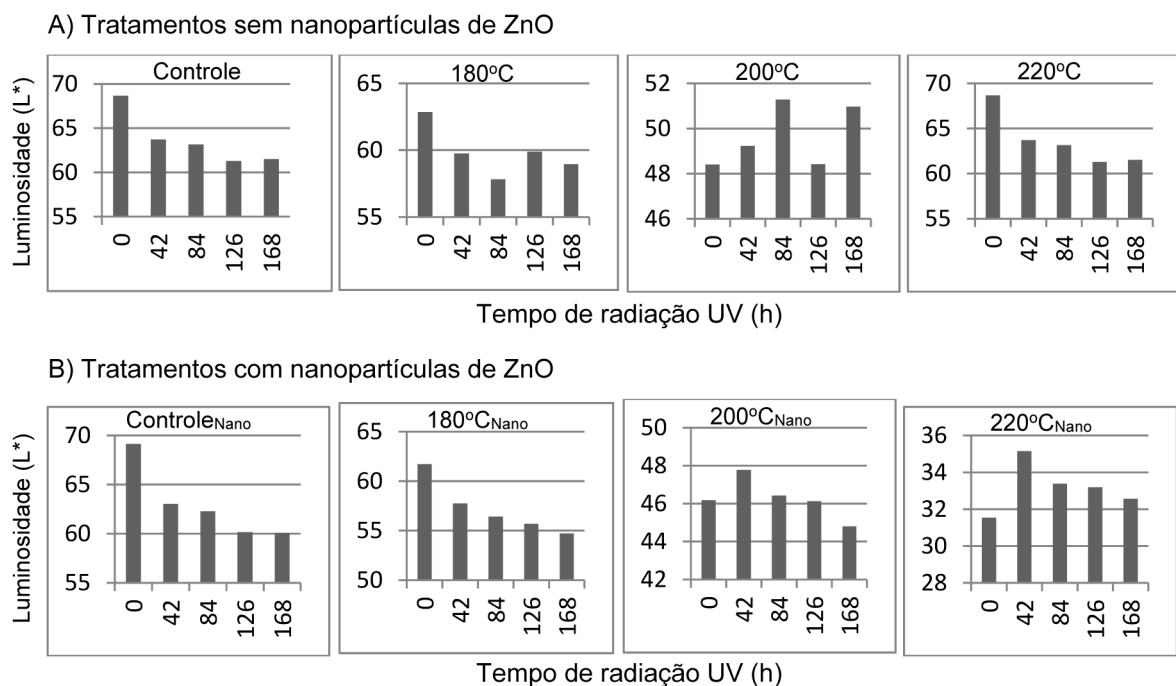


Figura 2. Comportamento da variável L* da madeira de pinus em função do tempo de radiação UV.
Figure 2. L* behavior of the heat-treated pine wood related to time of UV radiation.

As madeiras controle com e sem nanopartículas, tratadas à 180°C com e sem nanopartículas e tratadas à 220°C apresentaram a mesma tendência, ou seja, uma diminuição drástica de L* nas primeiras 42 h de exposição, seguida por uma diminuição gradual do valor de L*, promovendo o escurecimento da madeira (Figura 2). Resultados similares foram encontrados por Miklecic et al. (2012), Srinivas e Pandey (2012), Tolvaj e Mitsui (2005), Tolvaj e Vargas (2012). Rosu et al. (2010) explicam que o escurecimento da cor durante a radiação é ocasionado pela degradação da lignina e de polissacarídeos não celulósicos.

No tratamento à 200°C sem nanopartículas, as amostras apresentaram aumento gradual de L* até 84 h de exposição à radiação UV, seguida de uma redução após 126 h e posterior aumento após 168 h. Após a aplicação de nanopartículas, tanto os tratamentos à 200°C quanto à 220°C apresentaram um aumento da coordenada L* após as primeiras 42 h de radiação do UV, seguido de uma redução gradual ao longo do tempo de exposição à radiação UV (Figura 2).

A coordenada a* apresentou normalidade nos dados, possibilitando a aplicação da estatística fatorial. A Tabela 4 apresenta o efeito dos fatores e suas interações na variável a*. Interações significativas foram observadas entre temperatura x nanopartículas de ZnO e entre temperatura x tempo de radiação UV para a variável a*.

Tabela 4. Valores de F obtidos pela ANOVA da coordenada a* da madeira de pinus.

Table 4. F values obtained by ANOVA to a* coordinate of pine wood.

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

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

A Tabela 5 apresenta a interação entre os fatores temperatura x nanopartículas de ZnO para a coordenada a*. Comparando-se as médias dos tratamentos com e sem nanopartículas de ZnO, apenas as madeiras tratadas à 220°C com e sem nanopartículas apresentaram diferenças significativas entre si. Isto pode ser explicado pelo aumento da porosidade da madeira tratada a temperaturas mais altas. Quanto maior a porosidade da madeira, maior a penetração da solução de nanopartículas de ZnO.

Tabela 5. Interação entre os fatores temperatura x nanopartículas de ZnO para a coordenada a* da madeira de pinus.

Table 5. Interaction between temperature x ZnO nanoparticles for the a* coordinate of pine wood.

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

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

A Tabela 6 apresenta a interação entre os fatores temperatura x tempo de radiação UV para a coordenada a*. A madeira controle apresentou um aumento gradual da tonalidade vermelha ao longo do tempo de radiação UV, já a madeira tratada à 180°C apresentou diferença significativa somente após 168 h de radiação UV. Para as madeiras tratadas à 200 e 220°C, observa-se uma tendência à redução da coordenada a* entre 42 e 126 h seguida por um aumento à 168 h.

Tabela 6. Interação entre os fatores temperatura x tempo de radiação UV para a coordenada a* da madeira de pinus.

Table 6. Interaction between temperature x ZnO nanoparticles for the a* coordinate of pine wood.

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

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

A Tabela 7 apresenta os valores médios da coordenada b* de todos os tratamentos. A variável b* também não apresentou normalidade dos dados, portanto aplicou-se o teste de Kruskal-Wallis, para analisar a diferença entre as médias dos tratamentos.

Tabela 7. Valores médios da coordenada b* da madeira de pinus antes e após da exposição à radiação UV.

Table 7. Means of the b* coordinate of pine wood before and after exposure to UV radiation.

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

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

Na Figura 3 observa-se o comportamento da coordenada b* ao longo do tempo de radiação UV. Para os tratamentos controle com e sem nanopartículas, 180°C com e sem nanopartículas, 200°C e 220°C sem nanopartículas, observa-se um aumento da coordenada b* ao longo do tempo de exposição à radiação UV. Esses resultados são similares a outros autores (TOLVAJ; MITSUI, 2005; TOLVAJ; VARGAS, 2012). A elevação do valor da coordenada b*, amarelecimento da madeira, pode ser explicado pela formação de quinonas a partir da oxidação de fenóis gerados pela degradação da lignina (GEORGE et al., 2005; MITSUI et al., 2001; PASTORE, 2004).

Os tratamentos à 200°C e 220°C com nanopartículas apresentaram um comportamento diferenciado, ou seja, uma diminuição de b* nas primeiras 126 h, seguido de um aumento após 168 h de exposição. Esse comportamento deve-se provavelmente ao aumento da porosidade da madeira conferida pela degradação da sua estrutura anatômica ocasionada pelas altas temperaturas do tratamento térmico. Embora tenha ocorrido a formação de aglomerados de nanopartículas na madeira tratada à 200°C, provavelmente uma parte da solução de nanopartículas de ZnO penetrou na madeira contribuindo para melhorar a sua resistência à fotodegradação. O fenômeno de fotodegradação é superficial pois a luz UV e a luz visível não conseguem penetrar em grandes profundidades (GEORGE et al., 2005; KATAOKA; KIGUCHI, 2001; OLTEAN et al., 2008), logo conclui-se que a penetração de pequenas quantidades de solução de nanopartículas podem acarretar em resultados satisfatórios.

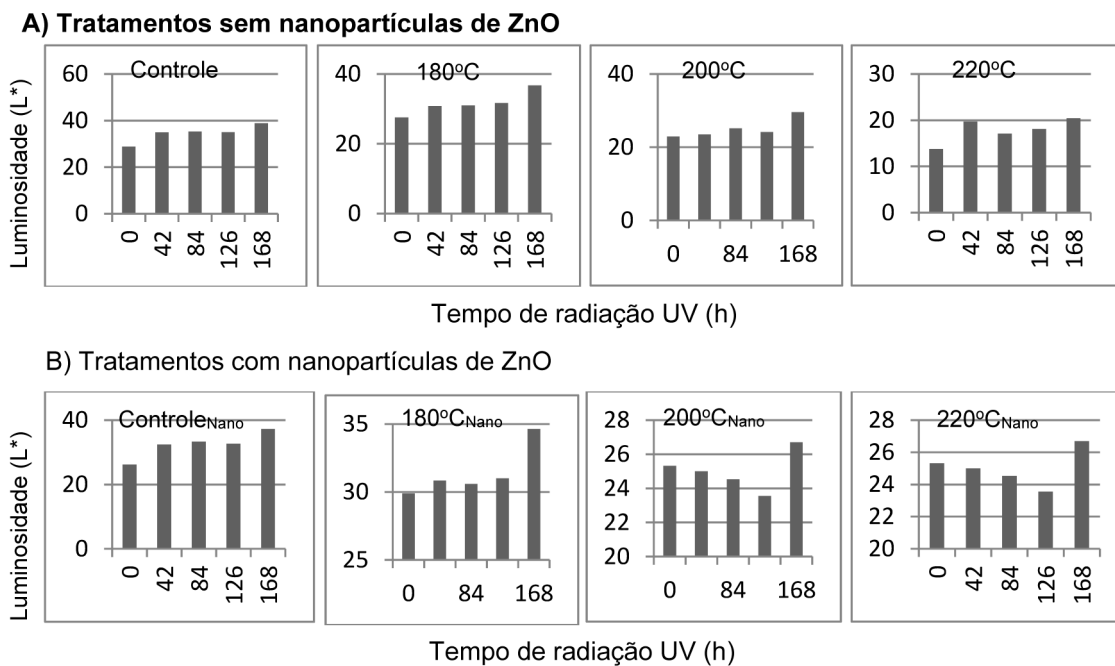


Figura 3. Comportamento da coordenada b^* da madeira de pinus em função do tempo de radiação UV.
Figure 3. b^* coordinate behavior of the heat-treated pine wood as function of the time of UV radiation.

A Tabela 8 apresenta a comparação entre as médias da coordenada b^* das madeiras sem e com aplicação de nanopartículas de ZnO. As madeiras controle apresentaram diferenças significativas entre as médias dos postos de todos os tempos de radiação UV, já as amostras tratadas à 180 e 200°C mostraram diferença significativa apenas após 168 h de radiação UV. As amostras tratadas à 220°C apresentaram diferença significativa apenas no período entre 42 e 126 h de radiação UV.

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

Table 8. H values obtained by the Kruskal-Wallis test to compare b^* means of the wood, with and without ZnO nanoparticles.

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

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

A variação total de cor (ΔE^*_{ab}) apresentou normalidade nos dados, possibilitando a aplicação de estatística fatorial. Apenas as variáveis independentes temperatura e tempo de radiação UV apresentaram significância. Entretanto, foram observadas interações significativas entre temperatura x nanopartículas de ZnO e entre temperatura x tempo de radiação UV (Tabela 9).

Tabela 9. Valores de F obtidos na ANOVA da variável ΔE^*_{ab} da madeira de pinus.

Table 9. F values obtained by ANOVA of the ΔE^*_{ab} variable of pine wood.

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

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

A Tabela 10 apresenta a análise estatística realizada para verificar o efeito da interação temperatura x nanopartículas de ZnO na variação total de cor (ΔE^*_{ab}). Quando compara-se as médias dos tratamentos com e sem nanopartículas de ZnO, observa-se que apenas à 220 °C há diferença significativa. As madeiras tratadas à 220 °C que foram impregnadas com a solução de nanopartículas de ZnO apresentaram uma redução significativa na variação total da cor (ΔE^*_{ab}), mostrando assim que as nanopartículas aumentam a fotoestabilidade da madeira de pinus somente quando tratada à 220 °C.

Tabela 10. Interação entre os fatores temperatura x nanopartículas de ZnO para a variável ΔE^*_{ab} da madeira de pinus.

Table 10. Interaction between temperature x ZnO nanoparticles for the ΔE^*_{ab} variable of the wood.

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

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

Embora as nanopartículas diminua a fotodegradação, a penetração da solução de nanopartículas de ZnO nos tratamentos controle, 180 °C e 200 °C não foi eficiente para causar esse efeito devido a alta densidade da madeira estudada. Já para a madeira tratada à 220 °C, a aplicação de nanopartículas de ZnO foi mais eficiente devido ao aumento da porosidade da madeira proporcionada pela modificação térmica.

A Tabela 11 apresenta a interação entre temperatura x tempo de radiação UV para a variação total de cor (ΔE^*_{ab}). Apenas as madeiras controle e tratada à 180 °C apresentaram aumento significativo após 168 h de radiação UV. Para as madeiras tratadas à 200 °C e 220 °C, a variação total de cor manteve-se constante ao longo do tempo de 168 h.

Tabela 11. Interação entre os fatores temperatura x tempo de radiação ultravioleta para a variável ΔE^*_{ab} da madeira de pinus.

Table 11. Interaction between temperature x time factors of UV radiation for the ΔE^*_{ab} variable of pine wood.

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

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

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

A maior fotoestabilidade das madeiras tratadas termicamente em relação às amostras controle sem aplicação de nanopartículas de ZnO (Tabela 10) e ao longo do tempo de radiação UV (Tabela 11) pode ser explicada ao menor ataque da radiação UV à lignina, cuja molécula é parcialmente modificada durante a modificação térmica e muitos monômeros de fenol são formados, fenômeno conhecido como condensação da lignina. Esse fenômeno é acompanhado por uma decomposição parcial das macromoléculas de lignina, provavelmente devido às clivagens da ligação -ariléter, entre unidades de baixo peso molecular e que são produtos resultantes do aumento de fenóis totais e da concentração de radicais livres fenoxil. A condensação da lignina tem como característica o aumento da estabilidade devido a inibição parcial da luz UV e a minimização das reações de radicais livres fenoxil e formação de produtos de baixo peso molecular como as quinonas, às quais promovem a alteração colorimétrica (AHAJJI et al., 2009; AYADI et al., 2003; NUOPONNEN et al., 2004).

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

CONCLUSÕES

A madeira de pinus sofreu modificações colorimétricas quando exposta à radiação UV durante 168 h. As nanopartículas de ZnO não foram eficientes para a proteção da madeira não tratada termicamente contra a fotodegradação.

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

AGRADECIMENTOS

Este projeto teve o apoio financeiro da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), da FAPERJ (*Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro*) através do Auxílio à Pesquisa (APQ1) e do programa canadense MAECI/ PFLA (Ministère des Affaires Étrangères et du Commerce International/ Programme des futurs leaders dans les Amériques).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHAJJI, A.; DIOUE, P. N.; ALOUI, F.; ELBAKALI, I.; PERRIN, D.; MERLIN, A.; GEORGE, B. Influence of heat treatment on antioxidant properties and colour stability of beech and spruce wood and their extractives. *Wood Science and Technology*, New York, v. 43, n. 1, p. 69–83, 2009.
- ALLEGRETTI, O.; BRUNETTI, M.; CUCCUI, I.; FERRARI, S.; NOCELLI, M.; TERZIEV, N. Thermo-vacuum modification of Spruce (*Picea abies* Kart.) and Fir (*Abies alba* Mill.) wood. *Bioresources*, Raleigh, v. 7, n. 3, p. 3656-3669, 2012.
- AWOYEMI, L.; JONES, I. P. Anatomical explanations for the changes in properties of western red cedar (*Thuja plicata*) wood during heat treatment. *Wood Science and Technology*, New York, v. 45, n. 2, p. 261-267, 2011.
- AYADI, N.; LEJEUNE, F.; CHARRIER, B.; MERLIN, A. Color stability of heat-treated wood during artificial weathering. *Holz als Roh-und Wrekstoff*, Berlin, v. 61, n. 3, p. 221-226, 2003.
- BEKHTA, P.; NIEMZ, P. Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. *Holzforschung*, Berlin, v. 57, n. 5, p. 539–546, 2003.
- BLANCHARD, V.; BLANCHET, P. Color stability for wood products during use: effects of inorganic nanoparticles. *Bioresources*, Raleigh, v. 6, n. 2, p. 1219-1229, 2011.
- CAI, X. **Wood modification for valued-added application using nanotechnology based approaches**. 2007. 259 p. Tese (Doutorado em Ciência da Madeira) – Université Laval, Québec, 2007.
- CLAUSEN, C. A., NAMI KARTAL, S.; ARANGO, R. A.; GREEN III, F. The role of particle size of particulate nano-zinc oxide wood preservatives on termite mortality and leach resistance. *Nanoscale Research Letters*, New York, v.6, n. 1, p. 427, 2011.

- DENES, F.S.; CRUZ-BARBA, L.E.; MANOLACHE, S. Plasma treatment of wood. In: In ROWELL, R. M. (Ed.). **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2005.
- DERBYSHIRE, H.; MILLER, E. R.; TURKULIN, H. Investigations into the photodegradation of wood using microtensile testing Part 1: The application of microtensile testing to measurement of photodegradation rates. **Holz als Roh- und Werkstoff**, Berlin, v. 53, n. 5, p. 339-345, 1995.
- DHOKE, S. K.; BHANDARI, R.; KHANNA, A. S. Effect of nano-ZnO addition on the silicone-modified alkyd-based waterborne coatings on its mechanical and heat-resistance properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 1, p. 39-46, 2009.
- GARCIA, R. A.; LOPES, J. O.; NASCIMENTO, A. M.; LATORRACA, J. V. F.A. Color stability of weathered heat-treated teak wood. **Maderas. Ciencia y tecnología**, Concepción, v. 16, n. 4, p. 453-462, 2014.
- GARCIA, R. A.; CARVALHO, A. M.; LATORRACA, J. V. F.; MATOS, J. L. M.; SANTOS, W. A.; SILVA, R. F. M. Nondestructive evaluation of heat-treated *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden wood using stress wave method. **Wood Science and Technology**, New York, v. 46, p. 41-52, 2012.
- GEORGE, B.; SUTTIE, E.; MERLIN, A.; DEGLISE, X. Photodegradation and photostabilisation of wood e the state of the art. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 268- 274, 2005.
- GOUVEIA, F. N. **Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétrica de madeiras tropicais**. 2008. 124 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
- ISO - International Organization for Standardization. **ISO 11664-4:2008 Colorimetry – Part 4: CIE 1976 L*a*b* Colour space**. Geneva, 2008.
- KAMDEM, D. P.; PIZZI, A.; JERMANNAUD, A. Durability of heat-treated wood. **Holz als Roh-und Werkstoff**, Berlin, v. 60, n. 1, p. 1-6, 2002.
- KATAOKA, Y.; KIGUCHI, M. Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy. **Journal of Wood Science**, Amsterdam, v. 47, n. 4, p. 325–327, 2001.
- KONICA MINOLTA SENSING Inc. **Comunicação precisa da cor: Controle de qualidade da percepção à instrumentação**, 1998. 59 p. Disponível em: < www.konicaminolta.com/sensingusa/support/product_applications >. Acesso em: 15 fev. 2016.
- LOWRY, M. S.; HUBBLE, D. R.; WRESSELL, A. L.; VRATSANOS, M. S.; PEPE, F. R.; HEGEDUS, C. R. Assessment of UV-permeability in nano-ZnO filled coatings via high through put experimentation. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 5, n. 2, p. 233-239, 2008.
- MCDONALD, A.; FERNANDEZ, M.; KREBER, B. Chemical and UV-VIS spectroscopic study on kiln brown stain formation in radiata pine. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF WOOD AND PULPING CHEMISTRY, 9., 1997, Montréal. **Proceedings...** Montréal: ISWPC, 1997. p. 1-5.
- MIKLECIC, J.; KASA, A.; JIROUS-RAJKOVIC, V. Colour changes of modified oak wood in indoor environment. **European Journal of Wood and Wood Productcs**, v. 70, n. 6, p. 385–387, 2012.
- MITSUI, K.; TAKADA, H.; SUGIYAMA, M.; HASEGAWA, R. Changes in the properties of light-irradiated wood with heat treatment Part 1. Effect of treatment conditions on the change in color. **Holzforschung**, Berlin, v. 55, p. 601–605, 2001.
- NANOVATIONS. Disponível em < <http://www.nanovations.com.au> >. Acesso em 30 jun. 2015.

- NUNES, C. S.; [NASCIMENTO, A. M.](#); GARCIA, R. A.; LELIS, R. C. C. Qualidade de adesão das madeiras de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus pellita* tratadas termicamente. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, v.44, n.109, p. 41-56, 2016.
- NUOPPONEN, M.; WIKBERG, H.; VUORINEN, T.; MAUNU, S. L.; JÄMSÄ, S.; VIITANIEMI, P. Heat-treated softwood exposed to weathering. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, n. 4, p. 2128-2134, 2003.
- OLTEAN, L.; TEISCHIINGER, A.; HANSMANN, C. Wood surface discoloration due to simulated indoor sunlight exposure. *Holz als Roh-und Werkstoff*, Berlin, v. 66, p. 51-56, 2008.
- PACIFIC NANOTECH. Disponível em < <http://www.pacificnanotech.co.nz> >. Acesso em 30 jun 2015.
- PASTORE, T. C. M. **Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopias raman (ft-raman), de refletância difusa no infravermelho (drift) e no visível (CIE-L*a*b*)**. 2004. 37 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade de Brasília, Brasília, 2004.
- POUBEL, D. S.; GARCIA, R. A.; LELIS, R. C. C.; SANTOS, W. A.; VIEIRA, L. A. A. Análises físicas e colorimétricas da madeira de *Pinus* sp. modificada termicamente. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, v. 43, n. 107, p. 511-521, 2015.
- PRIADI, T.; HIZIROGLU, S. Characterization of heat treated wood species. *Materials and Design*, v. 49, p. 575-582, 2013.
- ROSU, D.; TEACA, C. A.; BODIRLAU, R.; ROSU, L. FTIR and color change of the modified wood as a result of artificial light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Lausanne, v. 99, p.144-149, 2010.
- ROWELL, R. M.; **Handbook of wood chemistry and woodcomposites**. London: Editora CRC Press, 2005.
- SAHA, S.; KOCAEFE, D.; SARKAR, D. K.; BOLUK, Y.; PICHETTE, A. Effect of TiO₂-containing nano-coatings on the color protection of heat-treated jack pine. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 8, n. 2, p. 183-190, 2011.
- SALLA, J.; PANDEY, K. K.; SRINIVAS K. Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, n. 4, p. 592-596, 2012.
- SEHLSTEDT-PERSSON, M. Colour responses to heat-treatment of extractives and sap from pine and spruce. In: INTERNATIONAL IUFRO WOOD DRYING CONFERENCE, 8., 2003, Brasov. **Proceedings...** Brasov: ISWPC, 2003. p. 459-464.
- SRINIVAS, K.; PANDEY, K. K. Photodegradation of thermally modified wood. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, Lausanne, v. 117, p. 140 -145, 2012.
- SUNDQVIST, B. **Colour changes and acid formation in wood during heating**. 2004. 154 p. Tese (Divisions of Wood Material Science) – Luleå University of Technology, Skellefteå, Sweden, 2004.
- SUNDQVIST, B.; MORÉN, T. The influence of wood polymers and extractives on wood colour induced by hydrothermal treatment. *Holz als Roh-und Werkstoff*, Berlin, v. 60, n. 5, p. 375-376, 2002.
- TJEERDSMA, B. F.; BOONSTRA, M.; PIZZI, A.; TEKELY, P.; MILITZ, H. Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. *Holz als Roh-und Werkstoff*, Berlin, v. 56, p. 149-153, 1998.

TOLVAJ, L.; MITSUI, K. Light source dependence of the photodegradation of wood. **Journal of Wood Science**, v. 51, n.5, p. 468–473, 2005.

TOLVAJ, L.; VARGA, D. Photodegradation of Timber of Three Hardwood Species Caused by Different Light Sources. **Acta Silvatica et Lignaria Hungarica**, v. 8, n. 1, p. 145–155, 2012.

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

VLAD-CRISTEA, M.; RIEDL, B.; BLANCHET, P.; JIMENEZ-PIQUE, E. Nanocharacterization techniques for investigating the durability of wood coatings. **European Polymer Journal**, v. 48, n. 3, p. 441-453, 2012.

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

YU, Y.; JIANG, Z.; WANG, G.; TIAN, G.; WANG, H.; SONG, Y. Surface functionalization of bamboo with nanostructured ZnO. **Wood Science and Technology**, New York, v. 46, n. 4, p. 781–790, 2012.

Recebido em 27/02/2016

Aceito para publicação em 01/07/2016