III CBCTEM
Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

TRATAMENTO OXIDATIVO POR OZONÓLISE COMO ALTERNATIVA PARA MODIFICAÇÃO DA COLORAÇÃO DA MADEIRA

Luizmar de Assis Barros[1]
Carla Alves Ferreira de Santana[1]
Frank Freire dos Santos[1]
Roberto Carlos Lelis[1]

[1] Departamento de Produtos Florestais / Instituto de Floresta / Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

TRATAMENTO OXIDATIVO POR OZONÓLISE COMO ALTERNATIVA PARA MODIFICAÇÃO DA COLORAÇÃO DA MADEIRA

L.A. **BARROS**[1]; C.A.F. **SANTANA**[1]**;** F.F. **SANTOS**[1]**;** R.C.C. **LELIS**[1]

[1] Departamento de Produtos Florestais, Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil

Resumo: Com intuito de testar uma nova técnica para alteração de cor de madeiras de crescimento rápido e produção em larga escala, esse trabalho propõem a utilização da técnica de ozonólise em madeira de *Corymbia citriodora*, proporcionando uma alternativa de alto valor agregado à exploração de madeiras nativas. O experimento constituiu na imersão de corpos de prova em soluções ácidas, neutras e básicas de ozônio por 3 e 6 horas de reação em reator. O acompanhamento do comportamento do ozônio e o grau de oxidação da superfície da madeira foram feitos pela determinação da alteração da cor segundo o padrão CIEL*a*b*. Notou-se que todos os tratamentos foram efetivos na alteração da cor, sendo o ácido por 6h o de maior efeito sobre a cor (até 48%). A cor da madeira foi alterada de oliva rosado para oliva e cinza rosado, aumentando a variedade de cores obtidas em *C. Citriodora*, promovendo seu uso em artigos de alto valor agregado.

Palavras Chave: Produtos madeireiros; Ozônio; Envelhecimento da madeira; Tratamento químico.

OXIDATION TREATMENT BY OZONOLYSIS AS ALTERNATIVE FOR MODIFICATION OF WOOD COLORING

Abstract: Aiming to develop a technique to change the natural color patens of wood from fast growth and large-scale produced trees, this work proposes the use of ozonolysis on the *Corymbia citriodora´*s wood surface, adding value to its products. The expectation is that this high value product will reduce the pressure on tropical trees by offering a new pattern of color in planted trees. The experiment consists on the immersion of *C. citriodora* wood samples into a reactor with acidic, neutral, and basic ozone solutions. The monitoring of ozone behavior and the degree of oxidation were determined by the alteration of color following the CIEL*a*b*. All treatments were statistically significant. The acid treatment for 6 hours of reaction had the higher effect (48% over the natural color). The original color of the wood samples was altered from pinkish-olive to olive and pinkish-gray, increasing the range of colors obtained from *C. citriodora* and promoting its use in high added value products.

Key Words: Wood products; Ozone; Wood aging; Chemical treatment.

1.0 INTRODUÇÃO:

Madeiras tropicais são extremamente valorizadas comercialmente pelas suas tonalidades escuras e exóticas, pois o aspecto estético é um fator importante na comercialização de madeira (JANIN, G., 1994). Devido a essas características, muita pressão tem sido posta ao uso dessas madeiras, podendo levar a reduções significativas de suas população ou até mesmo a extinção das espécies. Do ponto de vista comercial, se conhece pouco ou nada sobre o cultivo de tais espécies, contribuindo para a exploração das mesmas em matas nativas. Muitas pesquisas têm sido realizadas sobre alteração da cor original das madeiras de espécies de rápido crescimento que possuem silvicultura conhecida e são produzidas em larga escala (GRIEBELER, C. G. O, 2013; CADEMARTORI, P. H. G.,2012; CAMARGOS, J.A.A. 2001; ESTEVES, B., 2008; LOPES, J.O., 2014). Tais técnicas podem ser empregadas para minimizar a exploração de espécies arbóreas em risco e ao mesmo tempo fornecer um produto de alto valor agregado para a indústria madeireira.

A cor pode ser representada pela resultante das componentes L*, a* e b* de acordo com o padrão CIEL*a*b* (1976). Segundo WYSZECKI, G. (2000), a componente L* representa a escala de cinza ou luminosidade. Essa escala é medida de 0 a 100 (0=Preto e 100=Branco). A componente a* e b* expressão a tonalidade, que é representada por um círculo cortados por um eixo x (a*; matiz vermelho-verde) e um eixo y (b*; matiz amarelo-azul). Os matizes vermelho, verde, amarelo e azul são representados por +a*, -a*, +b*, -b*, respectivamente. Cada pigmento é expresso em uma escala que vai de 0 a 60 (WYSZECKI, G. 2000; MCGUIRE, R. G. 1992; CAMARGOS, J.A.A. 2001). Portanto, quanto mais negativa for a*, mais verde é a cor e quanto mais positiva mais vermelha. Do mesmo modo, quanto mais negativa for b* mais azul será a cor e quanto mais positiva mais amarela. A tonalidade pode também ser expressa em ângulo de tinta (H°), pelo cálculo do ArcoTangente da razão de b* sobre a* (MCGUIRE, R. G. 1992; HUNTER E HAROLD, 1987). A partir desses parâmetros colorimétricos, é possível se obter a saturação da cor ou cromaticidade (C*) (MCGUIRE, R. G. 1992; HUNTER E HAROLD, 1987). C* é o desvio correspondente ao eixo L* (escala de cinza ou luminosidade), que transpassa o centro do círculo formado por a* e b*. A saturação pode ser denominada como o raio do círculo de tonalidade, que parte do eixo cinza (L*) até a extremidade do círculo onde se encontra a cor pura. Para se comparar duas cores, se utiliza o ΔE^*que é a resultante da diferença de L*a*b* de um controle e um tratamento (CIE, 2001).

Existem diversos tratamentos empregados para a alteração da superfície da madeira onde variações dos parâmetros colorimétricos (L*, a*,b*, ΔE^*, C*, e H°) são os alvos para a obtenção de padrões de cores diferenciadas em madeiras naturalmente claras. Os mais comuns são os tratamentos térmicos (CADEMARTORI et al., 2013; SUNDQVIST, et al, 2002) e por radiação UV (AYADI, et al, 2003; ZAHRI, et al, 2007). Os tratamentos térmicos possuem diversos parâmetros de influência, mas basicamente se consiste na exposição da madeira a temperaturas entre 160 a 260°C (ESTEVES & PEREIRA, 2009). Já o tratamento por radiação UV baseia-se na alteração da cor original da madeira pela fotooxidação de substâncias aromáticas presentes nas camadas superficiais da madeira (FILSON et al, 2009; ZAHRI et al, 2007). Os tratamentos térmicos mostraram grande potencial pelo relativo baixo custo e disponibilidade de tecnologia para a sua realização (GOUVEIA, 2008). Porém, as madeiras tratadas termicamente podem ter suas propriedades mecânicas reduzidas quando comparadas com a madeira *in natura* (SUNDQVIST, 2004). Já o tratamento por fotooxidação aparentemente não interfere nas propriedades mecânicas da madeira, por ser um tratamento de superfície. Entretanto, quando expostas a água, o

efeito de cor gerado pelo tratamento é parcialmente removido (TOLVAJ E FAIX, 1995). Dessa forma, tem-se buscado alternativas viáveis de tratamentos que alterem significativamente e permanentemente a cor da madeira de modo a agregar valor a mesma, sem o detrimento de suas propriedades mecânicas. O tratamento oxidativo da superfície da madeira por ozonólise pode vir a suprir essa necessidade.

A ozonólise é uma reação oxidativa promovida pelo gás ozônio, que pode atingir poder oxidativo (E°) de até 2,07volts dependendo do meio (IGLESIAS et al, 2002). Devido ao seu poder oxidativo, o ozônio vem sendo empregado em diversos setores industriais, entre eles o de polpa e papel no pré-tratamento de cavacos para a polpação e branqueamento de polpa celulósica. O uso do ozônio como agente de deslignificação segue o mecanismo de "Criegee", onde o ataque do ozônio à lignina é fundamentado na combinação da molécula de ozônio com as ligações duplas do anel aromático da lignina, formando um "ozonídeo", o qual se cliva em dois fragmentos: uma substância carbonílada e uma substância denominada "zwitterion" (GODSAY, 1985). A reação do ozônio sobre a ligação dupla presente na lignina elimina a sua característica de aromaticidade, diminuindo sua absorção de luz na faixa visível do espectro eletromagnético (DA SILVA E DA SILVA, 2002). Por reagir com fenóis em solução aquosa, a ozonólise também tem contribuído para elucidação do mecanismo e formação de diversos produtos (MVULA E SONNTAG, 2003). A diminuição da absorção de luz pode vir a influenciar na alteração da cor da superfície da madeira, bem como a alteração química das substâncias fenólicas, que podem absorver mais ou menos luz em uma específica faixa do espectro eletromagnético, propiciando assim alteração da percepção de cor. Devido ao seu alto poder oxidativo e reatividade com substâncias fenólicas, a ozonólise é uma técnica com grande potencial para a alteração da cor original da madeira.

No presente trabalho, propõem-se a utilização do método de ozónolise no tratamento da superfície de corpos de prova de *Corymbia citriodora. C. citriodora* é uma espécie arbórea de crescimento rápido muito valorizada pela produção de óleos essencias, mas de madeira de baixo valor quando comparada a madeiras tropicais. Tem grande potencial na indústria moveleira (CASTRO, 2001). Neste projeto objetivou-se a avaliação do potencial da técnica de ozonólise para propiciar a alteração dos parâmetros colorimétricos da cor da madeira de *C. citriodora.* com o intuito de gerar novas tonalidades e padrões de cor comparáveis com os de madeira de espécies tropicais e/ou não ainda ofertados no mercado, agregando valor ao material.

2.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de *Corymbia citriodora* foram coletadas no campus da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ e processadas no setor de marcenaria do instituto de Floresta da mesma universidade. A partir das amostras coletadas, foram produzidos corpos de prova laminares na direção radial de aproximadamente 5mm de espessura, 4 cm de largura e 16 cm de comprimento (Figura 1). Os corpos de prova foram então perfurados de modo padronizado à 2cm da borda superior, lixados com lixas de granulometria 100, 200 e por último 400 mesh para deixar a superfície lisa e o mais homogênea possível. Por fim, os corpos de prova tiveram suas bordas vedadas com silicone industrial. Ácido acético grau analítico foi obtido da empresa DINÂMICA, hidróxido de sódio adquirido da VETEC, e cilindro de oxigênio (O_2) de RIO GASES. Reagentes não passaram por nenhum processo de purificação antes de serem utilizados. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Química da madeira do Departamento de Produtos Florestais do Instituto de Florestas (UFRRJ).

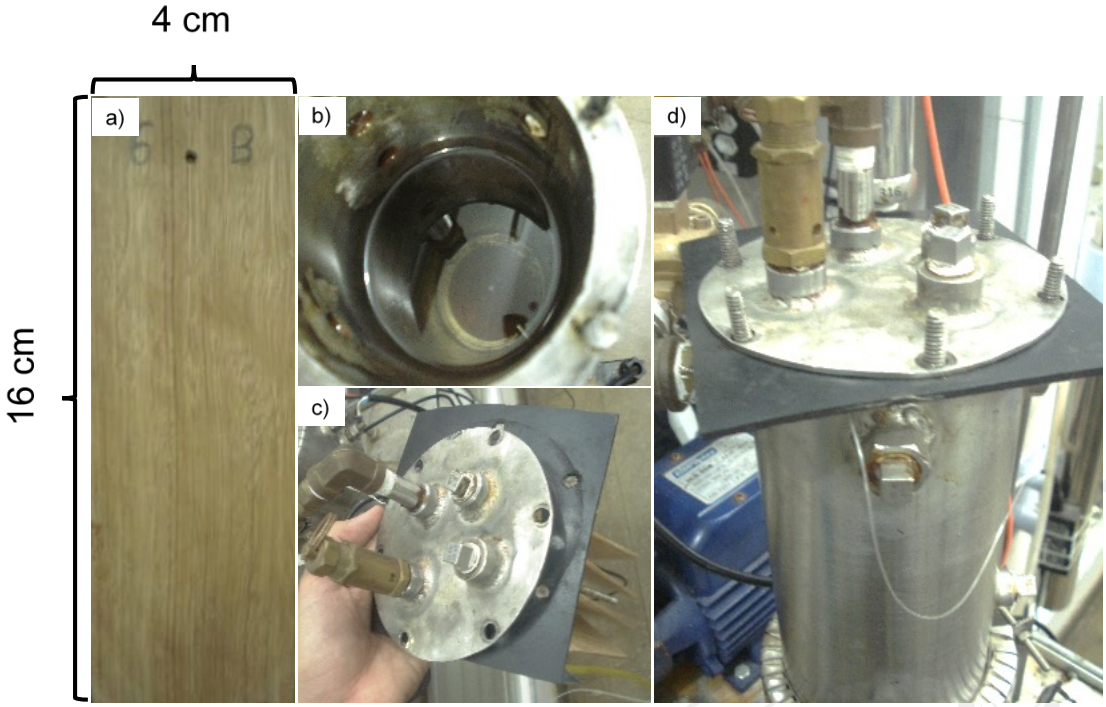

Figura 1 a) Dimensões dos corpos de prova utilizados no trabalho, b) cuba reacional do reator, c) tampa do reator com entrada para eletrodos de pH e ozônio e suporte para amostras, d) cuba reacional pronta para ozonize.

2.1 Tratamentos dos corpos de prova:

As reações foram realizadas em reator de aço inoxidável com capacidade para 3L de solução, projetado e produzido no laboratório de química da madeira (IF-UFRRJ). Nesse reator a alimentação do sistema ocorreu através da adição de água e material reacional por bombeamento com fluxo positivo, contínuo no sentido do fluxo do gás de ozônio, sendo o ozônio introduzido na base da coluna e disperso em água através de um difusor poroso. Além disso, o ozônio foi produzido no laboratório a partir de O_2 por meio de ozonizador elétrico comercial (ClearWater Tech. Llc. Ozone Systems PRO400). A reação ocorreu em condições normais de temperatura e pressão.Os corpos de prova foram devidamente lixados e tiveram suas bordas seladas com silicone industrial para minimizar reações internas e foram então submetidos aos tratamentos, sendo 4 (quatro) corpos de prova por tratamento imergidos ao mesmo tempo. Os tratamentos constituíram-se na imersão das 4 amostras em água de pH ácido (4), neutro (7) e básico (10) por 3 e 6 horas de ozonólise, sendo assim 6 tratamentos. Os pH foram ajustados com ácido fosfórico e hidróxido de amônio e aferidos com pHmetro eletrônico.

2.2 Análise colorimétrica:

As análises colorimétricas foram realizadas no espaço de cor CIE L*a*b*, antes e após os tratamentos por ozonólise, com o auxílio do espectrofotômetro portátil CM 2600d, versão 1.41, da Konica Minolta Sensing Inc. As medições de cor foram feitas pelo contato direto da área de iluminação do aparelho, com diâmetro de abertura de 3 mm (SAV «small area view»), com a superfície dos corpos de prova, em

pontos pré-determinados. Utilizou-se o iluminante padrão D65, ângulo de observação de 10° e luz especular incluída. Para efetuar as medições, o aparelho foi calibrado com o padrão preto e branco, sendo que, para a calibração do branco, utilizou-se a placa CM-A145. Foram obtidos valores para as três coordenadas do sistema CIE-L*a*b*: L* (luminosidade), a* e b* (variáveis cromáticas nos eixos verde-vermelho e azul-amarelo, respectivamente), com 5 repetições para cada face das amostras (10 repetições por amostra). Os dados coletados pelo espectrofotômetro foram transferidos para o software SpectraMagic™ NX (CM-S100w), versão 1.9, da Konica Minolta, e exportados para o software Microsoft Office EXCEL. A partir dos dados obtidos para as três variáveis de cor antes e após (L*, a* e b*) os tratamentos oxidativos por ozonólises, foram calculadas as saturações por cor (C*) e os ângulos de tinta (H°) para cada tratamento (Equação 1 e 2). Estas variáveis foram calculadas de acordo com a definição dada pela Konica Minolta (1998), conforme a norma CIE (Commission Internationale de L'Éclairage) (1976).

$$C^*=a^*2+b^*2 \quad (1)$$

$$H°=ArcTang[a^*b^*] \quad (2)$$

Onde a* e b* são, respectivamente, as componentes cromáticas do eixo verde-vermelho e azul-amarelo médias para cada tratamento.

A variação de cada coordenada foi determinada pela diferença entre o valor da coordenada da madeira original (não tratada) e o valor da coordenada da madeira tratada (CIE, 2001). A variação total da cor da madeira após os tratamentos oxidativos por ozonólises foi determinada pela equação (3).

$$\Delta E^*=[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (3)$$

Sendo ΔE * a variação da cor após o tratamento tendo como base uma amostra controle; ΔL * é a variação da luminosidade calculada pela diferença entre L* antes (controle) e após tratamento; Δa * é a diferença entre componente verde-vermelho da cor (a*) antes (controle) e após o tratamento. O mesmo se aplica ao componente azul-amarelo (b*).

2.3 Análise estatística:

Os dados obtidos para as variáveis colorimétricas (L*, a*, b*, C*, H° e ΔE *) foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA) com o auxílio do programa SISVAR (FERREIRA, 2003) de modo a determinar a significância dos tratamentos ($p<0,05$). Quando atestada a significância, no mesmo programa as médias foram comparadas pelo teste Scott-Knott a 5 e 1% de probabilidade de erro. Estatística descritiva e gráficos foram preparados no software Excel 2013.

3.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De modo geral, o tempo de tratamento oxidativo foi fonte significante de variação para todas as componentes, exceto para o ângulo de tinta (H°) (Tabela1). Isso se dá pelo fato de que as componentes a* e b* são reduzidas proporcionalmente de acordo com o aumento do tempo de reação (tabela 2). Como o H° é calculado pelo arcotangente da razão b* e a*, e essa razão tende a ser próxima para os dois tempos.

Nas Figura 3 c) e d) é possível notar que quase não há diferença entre os dados, sendo a linha que corta as médias próxima de uma reta paralela ao eixo “x”. Por outro lado, pH foi significativo para todos os parâmetros (Tabela 1).

Tabela 1 Resumo da análise de variância dos parâmetros colorimétricos para os tratamentos de ozonólise

Tratamentos	L*	a*	b*	C*	H°	ΔE*
Horas	22.42*	105.77*	121.22*	127.10*	3.33_{ns}	13.72*
pH	32.83*	60.98*	60.30*	64.13*	7.23*	28.99*
Horas x pH	2.46_{ns}	15.90*	28.44*	28.49*	0.43_{ns}	2.55_{ns}

*significante a 1% de probabilidade de erro; ns = não significantes

Os tratamentos em pH ácido demonstraram redução acentuada em todas as componentes da cor. Os tratamentos de pH neutro demonstraram redução moderada (comparativamente aos outros pHs utilizados); e pH básico obteve a menor redução nos valores das componentes da cor (Tabela 2). Quanto a interação entre tempo de reação e pH (Horas*pH), essa não foi fonte significativa de variação para L*,H°, ΔL* e ΔE*.

Ainda na Tabela 2, as médias dos tratamentos com seus respectivos desvios padrão foram comparadas para cada componente da cor. Além disso, foram incluídos na comparação de médias os parâmetros C* e H°. Para a componente L* todos os tratamentos obtiveram diferença significativa ($p<0.0001$) quando comparados a amostro controle. Os tratamentos ácidos para tempo reacional de 3 horas e 6 horas obtiveram os maiores efeitos sobre a luminosidade, sendo eles respectivamente 14.27 e 23.74% menores que o controle. O de menor efeito foi o tratamento com solução em pH neutro e tempo de reação 3 horas (7.77%) e pH básico com tempo reacional de 6 horas (11.11%), ambos proporcionaram o escurecimento das amostras. Além disso, não houve diferença significativa entre tratamento neutro e básico em 3 horas de reação e tratamento ácido por 3 horas de reação e neutro as 6 horas. Todos os tratamentos obtiveram efeito significativo no escurecimento das amostras. O efeito dos tratamentos sobre a variável a* foram mais acentuados que sobre L*, sendo todos significativos ($p<0,00001$). Assim como para L*, os tratamentos ácidos foram os mais efetivos, sendo o de tempo 3h 28.50% menor que o controle, e à 6 horas 48.20% menor.

Os tratamentos de menor efeito sobre a* foram 3 horas pH7 (13.72%) e pH10 (17.98%), não significantemente diferentes ($p>0.05$). Tratamento ácido e neutro a 6 horas de reação também não são significativamente diferentes. Todos os tratamentos resultaram em aumento para a pigmentação verde na composição final da cor. A última variável gerada pela calorímetro for a componente b*. Todos os tratamentos obtiveram efeitos significativos sobre a variável b*, sendo todos eles negativos, significando um aumento na pigmentação azul na composição final da cor. Os tratamentos de maior efeito foram os tratamentos ácidos (3h-22.10% e 6h-42.53%). Assim como para a componente a*, os tratamentos neutros e básicos para 3 horas de reação foram os de menor efeito sobre a componente b*, 8,00 e 17.17% respectivamente.

Tabela 2 Valores médios dos parâmetros colorimétricos e cor.

Tempo	pH	L*	a*	b*	C*	H°	Cor
Controle	N.A.	67.61 (±2.57)^{A}	7.51 (±0.49)^{A}	21.49 (±1.45)^{A}	22.77 (±1.46)^{A}	70.70 (±1.17)^{A}	Oliva-amarelado
3 h	4	57.96 (±1.66)^{B}	5.37 (±0.62)^{B}	16.74 (±1.16)^{B}	17.58 (±1.27)^{B}	72.26 (±1.14)^{B}	Oliva*
	7	62.36 (±1.65)^{C}	6.48 (±0.38)^{C}	19.77 (±0.68)^{B}	20.81 (±0.72)^{C}	71.85 (±0.83)^{C}	Cinza-rosado
	10	61.49 (±2.48)^{C}	6.16 (±0.58)^{D}	17.80 (±1.22)^{C}	18.84 (±1.28)^{D}	70.92 (±1.31)^{D}	Cinza-rosado
6 h	4	51.56 (±2.27)^{D}	3.89 (±0.73)^{E}	12.35 (±1.49)^{D}	12.96 (±1.57)^{E}	72.31 (±(1.26)^{B}	Oliva**
	7	58.60 (±2.68)^{B}	4.88 (±0.52)^{E}	15.39 (±1.58)^{E}	16.15 (±1.65)^{F}	72.41 (±(0.72)^{B}	Cinza-rosado***
	10	60.10 (±2.72)^{E}	5.91 (±0.68)^{D}	17.70 (±1.39)^{C}	18.67 (±1.50)^{D}	71.58 (±1.15)^{C}	Cinza-rosado

Distância numérica entre a cor da amostra e a cor tabelada (Camargo e Gonçalez, 2001) mais próxima da amostra: * Delta=10.68; **Delta=7.15; ***Delta=9.97

A Figura 2 ilustra a distribuição dos dados das componentes L*a*b* para todos os tratamentos realizados. É possível notar que para todas as variáveis avaliadas após os tratamentos, o controle obteve os maiores valores. Pode-se também notar que para os tratamentos de tempo 6 horas, todas as componentes descreveram um reta iniciando no tratamento de pH 4 (menores valores) até o controle (maiores valores). Em contrapartida, os gráficos de distribuição para os tratamentos com 3 horas não formam nenhum padrão aparente, porém pH 4 também resultou em menores valores de L*a*b*. Além disso, a Figura 2 representa a distribuição dos dados de acordo com o pH, do menor para o maior, culminando no controle. A amostra controle foi medida antes dos tratamentos, fora de qualquer solução. Para a componente da luminosidade (L*) verificou-se que houve redução no seu valor para todos os tratamentos, sendo a solução de menor pH a de menos luminosidade, ou seja, mas escura quando comparada com o controle (Figura 2 a) b)).

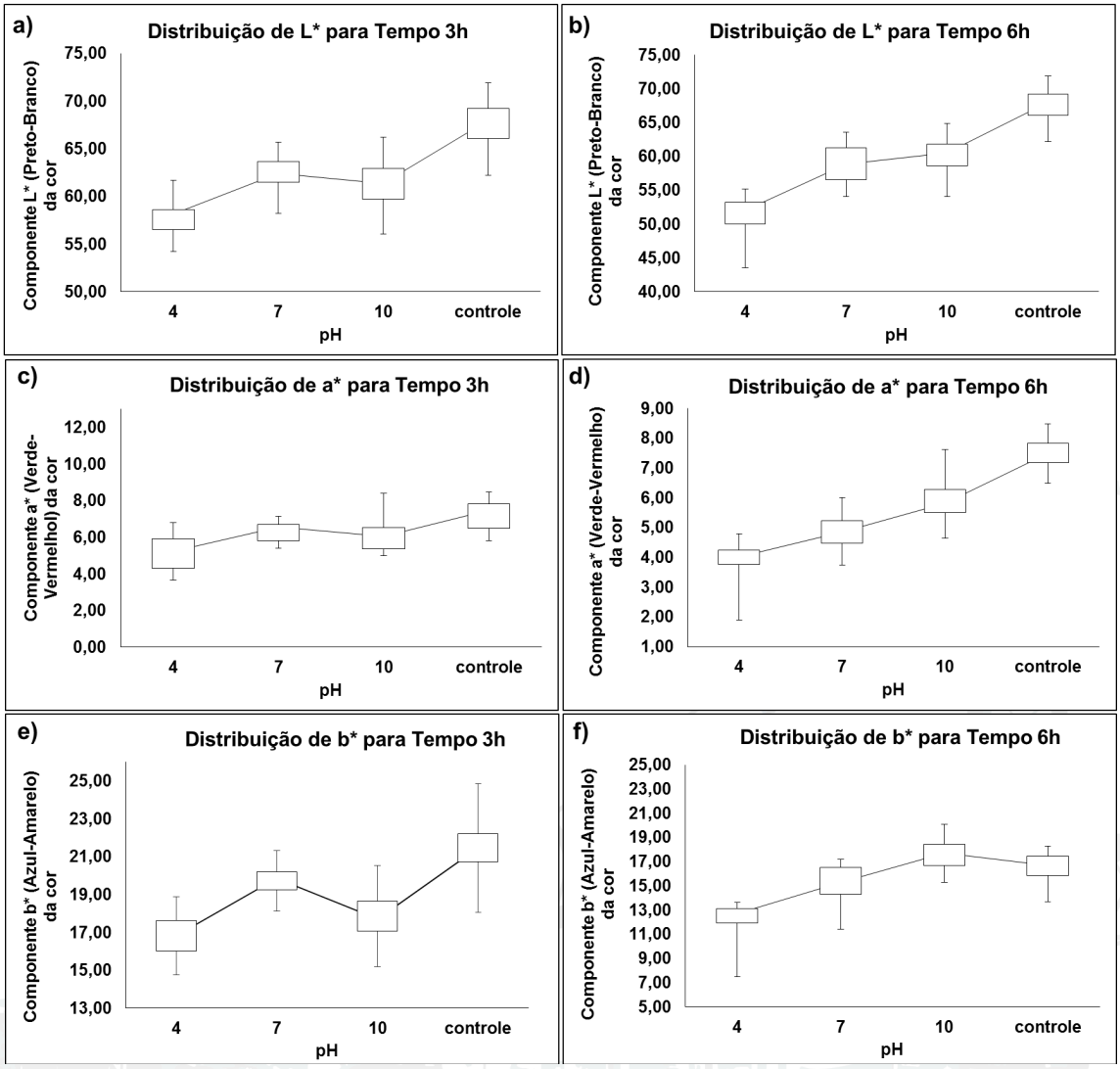

Figura 2 Distribuição dos dados das componentes da cor L* (luminosidade/Preto-Branco) para os tratamentos de a) 3 horas e b) 6 horas, a* (cromatize verde-vermelho) para os tratamentos de 3 e 6 horas, c) e d) respectivamente, e e b* (cromatize azul-amarelo) nos tratamentos de e) 3 e f) 6 horas.

O menor valor de L* foi obtido pelo tratamento em pH 4 por 6 horas de reação. A componente a* (matriz verde-vermelho da cor), obteve tendências semelhantes. A redução em a* significa um esverdeamento (aumento de pigmento verde) nas amostras. A redução do a* para o tempo de tratamento de 3 horas mostrou menor porcentagem de variação em função do pH. Em tratamentos térmicos, essa variável a* sofreu acentuado acréscimo, demonstrando um aumento da tonalidade vermelha nos corpos de prova (CADEMARTORI et al., 2013; SUNDQVIST, et al, 2002).

De forma semelhante a componente a*, a componente b* também demonstrou resultados menores que o controle, sendo esses mais expressivos para tempo reacional 6h (Figura 2 e) f). Outra similaridade com a componente a* é que os resultado do teste de cor para b* descreveu um reta crescente do pH 4 para o controle, sendo pH 4 demonstrando os menores valores e controle os maiores. Ao

contrário dos tratamentos por ozonólise, o método de exposição da madeira a UV demonstrou um aumento da componente b* (AYADI, et al, 2003; ZAHRI, et al, 2007). Sendo assim, pela distribuição dos dados pode-se inferir que os tratamentos de forma geral escureceram, aumentaram a pigmentação verde e azul das amostras quando comparado com a amostra controle.

A Figura 3 representa os resultados para saturação (C*) e ângulo de tinta (H°) para cada tratamento, sendo esses divididos por tempo de reação (3 e 6 horas). Componente C* descreveu aparente linearidade na distribuição dos dado por pH e controle (figura 1 a e b). Não houve diferença significativa entre os tratamentos básicos (p>0.05). Os tratamentos de maior efeito foram de novo os ácidos (3h-22.79% e 6h-43.08%), sendo que o neutro à 6 horas (29.07%) foi significativamente mais efetivo que o ácido à 3 horas de reação com ozônio.

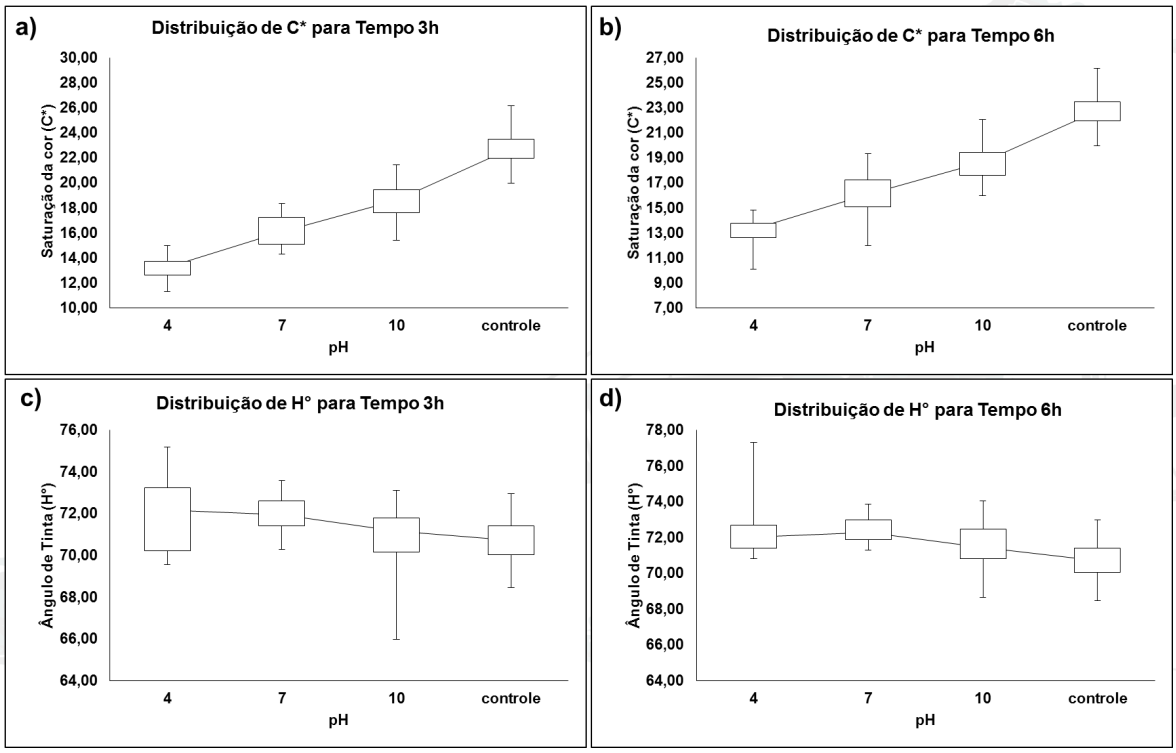

Figura 3 Distribuição de dado de Saturação da Cor (C*) nos tratamentos com a) 3 horas e b) 6 horas, e Ângulo de Tinta (H°) para tempo de reação de 3 e 6 horas, c) e d) respectivamente.

Em contra partida, os gráficos para o parâmetro H° não demonstraram nenhum padrão específico e demonstram pouca variação entre os dados (Figura 3. c e d). Porém pode-se notar que foi a única variável que obteve acréscimo quando em comparação com o controle. O teste Scott-Knott para médias revelou que embora os tratamentos sejam significativos, há pouca diferença entre eles. Por exemplo, os tratamentos ácidos e o neutro para 6h não obtiveram diferença significativa (p>0.05). Os tratamentos neutro à 3 horas e básico a 6 horas também não são significativamente diferentes (p>0.05). Sendo assim, pode-se supor que os ângulos não influenciaram, mesmo tendo diferença significativa do controle, não possuem grande participação na cor.

A luminosidade e saturação por outro lado podem influenciaram de forma mais efetiva na composição final da cor visto que os intervalos entre valores de tratamentos são relativamente maiores. Tal suposição pode ser reafirmada pelo ΔE* de cada tratamento (Tabela 3).

Tabela 3 Variação das componentes da cor original da madeira de Corymbia citriodora em função do tratamento de ozonólise

Tempo de reação	pH	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*
3 h	4	-10.67 (±2.17)^{A}	-2.12 (±0.66)^{A}	-5.73 (±1.44)^{A}	12.34 (±2.11)^{A}
	7	-5.78 (±2.60)^{B}	-1.21 (±0.47)^{B}	-2.25 (±0.83)^{B}	6.54 (±2.18)^{B}
	10	-5.47 (±2.11)^{B}	-1.35 (±0.61)^{BC}	-3.79 (±1.28)^{C}	6.93 (±2.09)^{B}
6 h	4	-12.91 (±6.99)^{A}	-3.71 (±0.74)^{D}	-8.28 (±1.61)^{D}	17.04 (±3.07)^{C}
	7	-10.18 (±2.83)^{A}	-2.28 (±0.61)^{A}	-5.35 (±1.62)^{A}	11.87 (±2.81)^{AD}
	10	-6.37 (±8.24)^{B}	-1.71 (±0.71)^{C}	-3.76 (±2.34)^{C}	9.83 (±5.81)^{D}

*Médias seguidas de mesma letra na mesma coluna não são significativamente diferentes segundo o teste de Scott-Knott a 1% de probabilidade de erro.

O tratamento de maior variação da cor foi o ácido de tempo reacional igual a 6 horas. O menos efetivo foi o tratamento neutro com tempo de reação de 3 horas, não significativamente diferente do tratamento básico para o mesmo tempo reacional. Para o tempo de 3 horas, o tratamento mais efetivo foi o ácido (ΔE* 12.34). O mesmo não difere significativamente do tratamento neutro as 6 horas de reação. Figura 4 ilustra os tratamentos e amostra controle resultante do experimento. Pelas imagens não é possível notar grande variação de cor entre os tratamentos, apenas um escurecimento das mesmas, sendo os tratamentos ácidos os mais escuros, e o de 6horas o mais escuro entre eles.

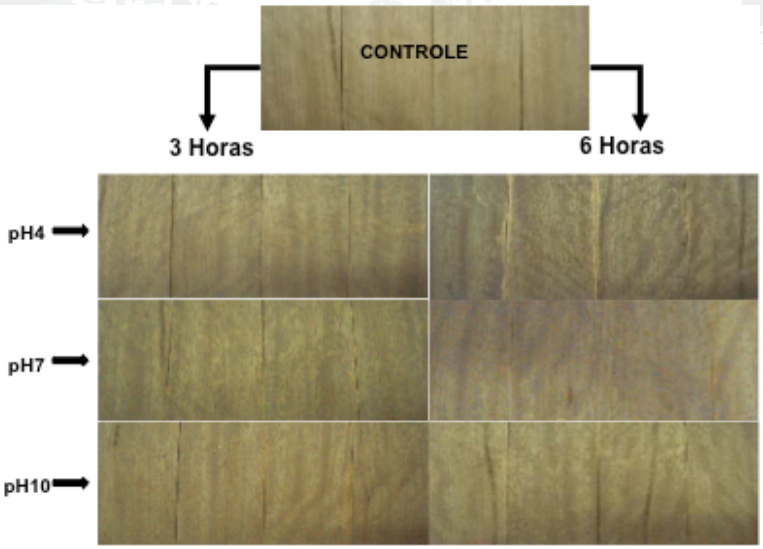

Figure 4 Imagens dos corpos de prova antes dos tratamentos (controle) e após 3 e 6 horas em meio ácido, neutro e básico.

Para propiciar uma comparação com menor interferência de irregularidades e diferenças pontuais de cor, utilizou-se o website easyrgb.com. Esse website, por meio de cálculos, converte dados de L*a*b* em componentes R (vermelho) G(verde) B(azul) da cor e fornecem uma imagem da cor gerada pelos dados. A figura 5 é composta pelas cores obtidas pela conversão das médias de L*a*b* em RGB, seguida da geração da cor pelo website referido acima.

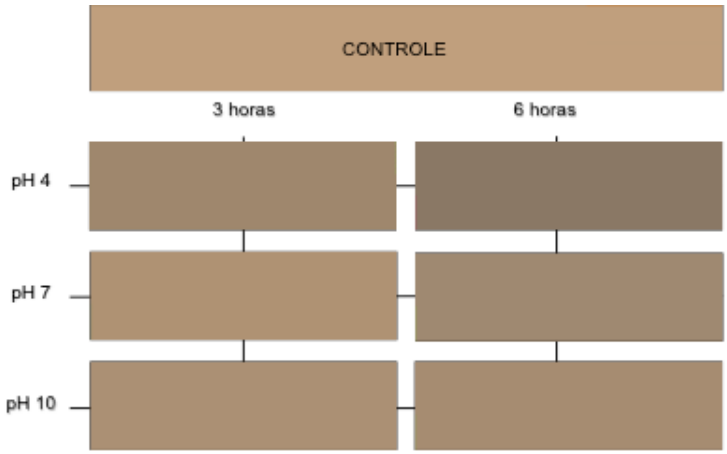

Figure 5 Representação visual da cor da madeira de *C. citriodora* modificada pela ação do ozônio por 3 e 6 horas em meio ácido (pH4), neutro (pH7) e básico (pH10).

Fonte: EasyRGB.com

Como resultado dos tratamentos, a cor original da madeira foi alterado de acordo com a tabela de classificação de cores para madeira de CAMARGO et al (2001). A cor natural de *C. Citriodora* utilizada no experimento foi categorizada como oliva-amarelado (Figura 4 e 5). Após ozonólise em meio ácido por 3 e 6 horas, a cor foi categorizado como oliva com a ressalva de que não havia um categoria com as características colorimétricas presentes na amostra após o tratamento. Sendo assim as mesmas foram categorizadas com a cor de oferecia o menos ΔE^* (3 horas=10,68; 6 horas= 7.15). Os demais tratamentos foram classificados como cinza-rosado. Porém, assim como para os tratamentos de meio ácido, o de 6 horas em meio neutro foi classificado com a cor tabelada que oferecia o menor ΔE^* (9,97)

4.0 CONCLUSÕES

Conclui-se que todos os tratamentos tiveram resultados significativos para a mudança da cor original da madeira de *C. citriodora*. Quando comparados ao controle, todos os tratamentos resultaram em um redução no valor das componentes L* a* b* da cor, indicando o escurecimento (-L*), esverdeamento (-a*) e azulamento (-b*) dos corpos de prova. Essas alterações dos parâmetros colorimétricos da cor corresponderam a alterações da cor original da peça de madeira de Oliva-rosado, para Oliva (pH4, 3 e 6 horas) e cinza-rosado (demais tratamentos). Os tratamentos ácidos para 3 e 6 horas e o neutro à 6 horas produziram padrões de L*a*b* não previstos pela tabela de cores utilizada para a classificação das cores neste trabalho, indicando o potencial da técnica de ozonólise na geração de novos padrões de cores que podem ser introduzidos na indústria moveleira, agregando maior valor a madeira de *C.*

citriodora. Maiores estudos devem ser conduzidos para avaliar as alterações químicas e mecânicas que podem ocorrer em madeira submetida a ozonólise.

5.0 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à FAPERJ, e ao Prof. Dr. Heber dos Santos Abreu e Prof. Dr. Rosilei Garcia pelo suporte prestado a realização desse projeto.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CADEMARTORI, P. H. G., SCHNEID, E., GATTOM D. A., STANGERLIN, D. M.,BELTRAMEM R. **Thermal modification of Eucalyptus grandis wood: variation of colorimetric parameters.** Maderas. Ciencia y tecnología 15(1): 57-64, 2013.

CAMARGO, J. A A; GONCALEZ J. C. **A colorimetria aplicada como instrumentona elaboração de uma tabela de cores de madeira.** Brasil Florestal, Ano XX, n. 71,p. 30-41, 2001.

CASTRO, J. S. **Madeira de eucalipto tendências e usos. In: SEMINARIOMADEIRA DE EUCALIPTO: TENDENCIAS E USOS, 2001.** Universidade Federal de Vicosa, p. 29-30, 2001.

CIE. **Improvement to industrial colour-difference evaluation. Vienna: CIE** Publication No. 142-2001, Central Bureau of the CIE; 2001.

DA SILVA, M.R.; DA SILVA, F.J. **O papel do ozônio na remoção dos ácidos hexenurônicos e na deslignificação, durante o branqueamento ECF de polpa kraft de eucalipto**. 35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel – São Paulo, 1 – 12. 2002.

E. MVULA & C. von SONNTAG, **Ozonólize de fenois em Solução aquosa**. Org. Biomol. Chem., 1 10 (2003), pp. 1749–1756

ESTEVES, B.; MARQUES, A. V.; DOMINGOS, I.; PEREIRA, H. **Heat-Induced colour changes of pine (Pinus pinaster) and eucalypt (Eucalyptus globulus) Wood.** Wood Science and Technology, v. 42, n. 5, p. 369-384, 2008.

ESTEVES, B. M.; PEREIRA, H. M. **Wood modification by heat treatment: A** Review. BioResources, v. 4, n. 1, p. 370-404, 2009.

EASYRGB. **Color Calculator**. Disponivel em: <http://www.easyrgb.com/index.php?X=CALC>. Acesso em: 17/06/2015.

FERREIRA, D.F. 2003. **SISVAR 4.5 - Sistema de análises estatísticas**. Lavras, UFLA.

GODSAY, M.P. **Ozone-cellulose studies: Physico-chemical properties of ozone oxidized cellulosic and lignocellulosic** materials. New York: University Microfilms International, 239 p. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Polímeros. 1985.

GRIEBELER, C.G. **Colorimetria da madeira de eucalyptus grandis w.hill ex maiden modificada termicamente.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Parana,Curitiba, 2013.

HUNTER, R.S. E R. HAROLD. **The measurement of appearance.** 2nd ed. Wiley, New York.1987.

IGLESIAS, S.C. **Degradation an biodegradability enhancement of nitrobenzene and 2,4 dichlorophenol by means of advanced oxidation process based on ozone.** Disponível em (http://www.tdx.cesca.es/TESIS_UB/AVAILABLE/TDX-0311103-135423/TOL167A.pdf) Acessado em Junho de 2015.

JANIN, G. **Colorimétrie : principe de la mesure de la couleur.** Application au bois. Chapitre 10 du livre Le Bois, Matériau d'ingénierie édité par ARBOLOR, Nancy, 379- 399, 1994.

LOPES, J.O., GARCIA, R.A., LATORRACA , J.V.F., NASCIMENTO, A.M. **Alteracao da Cor da Madeira de Teca por Tratamento Termico**Floresta e Ambiente 2014; 21(4):521-534.

MCGUIRE, R. G. **Reporting of Objective Color Measurements.** Hortscience, vol. 27(12), december 1992

SUNDQVIST, B. **Color Changes and Acid Formation in Wood During Heating.**2004. 154 f. Thesis (Doctoral) - Division of Wood Material Science, Lulea University of Technology, Skellefta, Sweden, 2004.

TOLVAJ, L., E FAIX, O. **Artificial Ageing of Wood Monitored by DRIFT Spectroscopy and CIEL L*a*b* Color Measurements.** Holzforschung49 (1995) 397-404.

WYSZECKI, G., STILES,W. S. **Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae** 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, 2000, p.130-173

ZAHRI, S., BELLONCLE, C., CHARRIER, F., PARDON, P. QUIDEAU, S., E CHARRIER, B., **UV light impact on ellagitannins and wood surface colour of European oak (Quercus petraea and Quercus robur).** Applied Surface Science 253 (2007) 4985–4989.