

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

TESE

**MELHORIA DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, ACÚSTICAS,
MECÂNICAS E BIOLÓGICAS DA MADEIRA PELA TÉCNICA DE
ACETILAÇÃO**

DAIANA SOUZA DE JESUS

2023



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

**MELHORIA DAS PROPRIEDADES FÍSICAS, ACÚSTICAS,
MECÂNICAS E BIOLÓGICAS DA MADEIRA PELA TÉCNICA DE
ACETILAÇÃO**

DAIANA SOUZA DE JESUS

Sob a orientação do professor
Alexandre Miguel do Nascimento

Tese submetida como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor, no Programa de
Pós-Graduação em Ciências Ambientais e
Florestais, Área de Concentração em Ciência e
Tecnologia de Produtos Florestais

Seropédica, Rio de Janeiro
Fevereiro, 2024

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro Biblioteca
Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

J58m Jesus, Daiana Souza de, 1991-
Melhoria das propriedades físicas, acústicas,
mecânicas e biológicas da madeira pela técnica de
acetilação / Daiana Souza de Jesus. - Eunápolis, 2023.
109 f.

Orientador: Alexandre Miguel do Nascimento.
Tese(Doutorado). - Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Ciências
Ambientais e Florestais, 2023.

1. Acetilação da madeira. 2. Modificação da madeira.
3. Durabilidade. 4. Acústica. I. Nascimento,
Alexandre Miguel do, 1961-, orient. II Universidade
Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-
Graduação em Ciências Ambientais e Florestais III.
Título.



TERMO Nº 188/2024 - PPGCAF (12.28.01.00.00.00.27)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 25/03/2024 11:33)

ALEXANDRE MIGUEL DO NASCIMENTO

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DeptPF (12.28.01.00.00.00.30)

Matrícula: ###70#7

(Assinado digitalmente em 25/03/2024 09:07)

HENRIQUE TREVISAN

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DeptPF (12.28.01.00.00.00.30)

Matrícula: ###592#2

(Assinado digitalmente em 25/03/2024 20:42)

RENATA NUNES OLIVEIRA

PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR

DEQ (12.28.01.00.00.00.45)

Matrícula: ###987#0

(Assinado digitalmente em 26/03/2024 17:33)

PEDRO GUTEMBERG DE ALCÂNTARA SEGUNDINHO

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.873-##

(Assinado digitalmente em 25/03/2024 09:05)

FABRÍCIO GOMES GONÇALVES

ASSINANTE EXTERNO

CPF: ###.###.477-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número: **188**, ano: **2024**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **25/03/2024** e o código de verificação: **93d4e865b6**

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

DAIANA SOUZA DE JESUS

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

TESE APROVADA EM 26 / 10 / 2023

Alexandre Miguel do Nascimento. Prof. Dr. UFRRJ
(Orientador)

Henrique Trevisan. Prof. Dr. UFRRJ

Renata Nunes Oliveira. Prof. Dr. UFRRJ

Fabício Gomes Gonçalves. Prof. Dr. UFES

Pedro Gutemberg de Alcântara Segundinho. Prof. Dr. UFES

À minha família por todo amor e esforço que fizeram durante toda a minha vida acadêmica.
DEDICO

AGRADECIMENTOS

Primeiro a Deus, pelo Dom da vida e por todas as bênçãos a mim concedidas durante toda a minha vida.

À Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, por ser tão acolhedora, e ter me recebido tão bem, pelos momentos de muitas alegrias e aprendizados.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais e Florestais pela oportunidade, a CAPES pela concessão da bolsa de doutorado e a FAPERJ pelo financiamento do projeto.

Ao meu orientador, Alexandre Miguel do Nascimento, por toda paciência, cuidado ensinamento, empenho, conselhos e até pelos puxões de orelha que foram fundamentais, não só para a execução do meu projeto, mas também para minha evolução profissional e pessoal. Agradeço por ser o exemplo de profissional que um dia eu gostaria de ser.

Aos meus pais, Nelma e Erisvaldo, por todo amor, cuidado e por sempre me incentivarem e não medirem esforços para que eu me mantivesse seguindo no meu propósito acadêmico. Ao meu irmão, Solimar, por sempre me apoiar e não me deixar esquecer o quanto se orgulha de mim e por ter me dado um dos meus maiores presentes: meu sobrinho, Pedro.

A Lucas, meu namorado, por todo cuidado, carinho, compreensão, apoio e amor que me deu durante o doutorado e por ter dividido comigo os percalços dessa vida de pós-graduação, o qual sem a presença as coisas teriam sido muito mais difíceis.

Aos colegas de laboratório e irmãos de orientação Francisco, Jaqueline, Rogério pelo apoio, amizade e bons momentos que compartilhamos. Aos estagiários Carol e Iuri, que foram fundamentais na execução da minha pesquisa me dando um grande auxílio nas análises laboratoriais. Aos meus amigos Aécio e Jéssica que conheci no doutorado e se tornaram grandes amigos e apoio fundamental para dividir as dores e as alegrias da pós. Agradeço por tantos momentos de choro e de risos.

A todos os professores, técnicos de laboratórios e colegas que de alguma forma apoiaram a minha pesquisa. Ao professor Henrique Trevisan por ter concedido acesso ao seu laboratório e auxiliado no experimento de ensaio biológico.

Ao Alojamento da Pós-graduação que foi minha casa durante esses 4 anos, me proporcionando uma montanha russa de emoções vivenciando situações inimagináveis para mim, mas principalmente por ter me permitido conhecer uma diversidade de pessoas de diferentes culturas, estados, países e continente. Pessoas as quais foram minha família me proporcionaram uma troca de aprendizado e cultura muito rica e que, muitas delas, se tornaram amigos muito especiais que levarei para sempre no meu coração.

Aos membros da banca avaliadora, por prontamente terem aceitado o convite de participação e se proposto a contribuir com a melhoria desse trabalho, estou certa de que as contribuições serão de grande valia.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma participaram desta importante e magnífica etapa da minha vida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO GERAL

JESUS, Daiana Souza de. **Melhoria das propriedades físicas, acústicas, mecânicas e biológicas da madeira pela técnica de acetilação**. 2023. 112 p. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, 2023.

A acetilação com anidrido acético surge como um método promissor para melhorar as propriedades da madeira, reduzindo sua sensibilidade à umidade, aumentando a estabilidade dimensional e a durabilidade. Este processo químico, que cria grupos acetila hidrofóbicos na parede celular, resulta em uma madeira mais resistente e durável, sendo comercializada como alternativa a materiais como madeiras tropicais, plásticos, metais e concreto. O objetivo desse trabalho foi avaliar o efeito do tratamento químico por acetilação nas propriedades físicas, acústicas, mecânicas e degradação biológica em uma madeira de conífera (pinus) e uma folhosa (marupá). Corpos de prova foram confeccionados em diferentes dimensões, de acordo com os ensaios a serem realizados: 25×30×50 mm (radial × tangencial × longitudinal) para ensaios de estabilidade dimensional, 20×20×10 mm para ensaios biológicos e régua nas dimensões de 5×35×300 mm para os demais ensaios. As amostras foram acetiladas com anidrido acético aquecidas a duas diferentes temperaturas: 100 ou 120 °C e mantidas por 1 hora ou por 2 horas. Foram testados três métodos de secagem antes da acetilação: madeira seca em estufa a 103±2°C; madeira seca em estufa a 60 °C com a aplicação de vácuo a -720 mmHg; Madeira seca com pentóxido de fósforo (P₂O₅) em temperatura ambiente. O ganho percentual de peso (WPG) foi calculado para determinar a eficiência da acetilação. A densidade aparente, o teor de umidade de equilíbrio, as contrações lineares (tangencial, radial e longitudinal) e volumétrica e o ponto de saturação das fibras foram determinadas de acordo com a norma ABNT NBR 7190/97. O módulo de elasticidade estático (MOE) foi determinado de forma não destrutiva, conforme a norma ABNT NBR 7190/22 em uma máquina de ensaio universal Contenco UMC 300. Os ensaios não destrutivos de propagação de ondas foram realizados por meio do método de vibração transversal em um equipamento adaptado, e os dados foram analisados utilizando o software *Fast Fourier Analyzer* (FFT Analyzer) da FAKOPP® Enterprise. Para avaliar a capacidade de deterioração das madeiras, o fungo *Postia placenta* (causador da podridão parda) foi utilizado seguindo a norma ASTM D-2017 (1994) ao longo de 16 semanas de exposição. O tratamento por acetilação com os maiores WPG reduziram o inchamento da madeira nas diferentes direções (volumétrico, tangencial e radial), diminuíram a umidade de equilíbrio e o Ponto de saturação das fibras para as duas espécies estudadas. A densidade aparente diminuiu nos tratamentos de 1 hora e aumentou nos tratamentos de 2 horas, para as duas espécies estudadas. Para o pinus, a acetilação resultou em aumento da densidade, enquanto para o marupá, houve redução nas médias de densidade em todos os tratamentos. A frequência de ressonância aumentou nos tratamentos de 1 hora a 100 °C para ambas as espécies, diminuindo ou não apresentando diferença significativa nos demais tratamentos. Adicionalmente, a acetilação resultou em uma redução no decremento logarítmico (DL) para a madeira de ambas as espécies em todos os tratamentos. O módulo de elasticidade dinâmico (MOEd) e o módulo de elasticidade estático (MOE) aumentaram para a maioria dos tratamentos de pinus, enquanto diminuíram para a madeira de marupá. Nos tratamentos de acetilação, houve um aumento correspondente no ângulo de contato. As análises colorimétricas revelaram que os tratamentos a 100 °C e 120 °C por 2 horas preservaram a cor da madeira, mesmo após 42 e 120 horas de exposição UV. Isso destaca a eficácia desses tratamentos de acetilação na resistência à fotodegradação da madeira de pinus e marupá, evidenciando seu potencial para aplicações em

ambientes externos sujeitos à exposição prolongada à radiação UV. Observou-se uma perda significativa de massa após a acetilação da madeira de pinus, chegando a até 58%, possivelmente devido à preferência do fungo por coníferas. No entanto, tratamentos com maiores ganhos de peso (WPG) demonstraram eficácia na redução da perda de massa. Para o marupá, os tratamentos por acetilação revelaram-se eficazes na redução da deterioração, com uma diminuição de até 88,41% na perda de massa para a madeira tratada por 2 horas a 120 °C com secagem com P₂O₅, em comparação com a amostra não tratada (controle).

Palavras-chave: Madeira, Modificação química, Estabilidade dimensional, Durabilidade da madeira.

ABSTRACT

JESUS, Daiana Souza de. **Improvement of the physical, acoustic, mechanical and biological properties of wood using the acetylation technique.** 2023. 112 p. Thesis (Doctorate in Environmental and Forestry Sciences). Institute of Forests, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, 2023.

Acetylation with acetic anhydride appears as a promising method to improve the properties of wood, reducing its sensitivity to humidity, increasing dimensional stability and durability. This chemical process, which creates hydrophobic acetylated groups in the cell wall, results in more resistant and durable wood, being sold as an alternative to materials such as tropical woods, plastics, metals and concrete. The objective of this work was to evaluate the effect of chemical treatment by acetylation on the physical, acoustic, mechanical properties and biological manipulation of coniferous wood (pine) and hardwood (marupá). Test specimens were made in different dimensions, according to the tests to be carried out: 25×30×50 mm (radial × tangential × longitudinal) for dimensional stability tests, 20×20×10 mm for biological tests and rulers in dimensions of 5×35×300 mm for the other tests. The samples were acetylated with acetic anhydride heated to two different temperatures: 100 or 120 °C and kept for 1 hour or 2 hours. Three drying methods were tested before acetylation: oven-dried wood at 103±2 °C; oven-dried wood at 60 °C with vacuum application at -720 mmHg; Dry wood with phosphorus pentoxide (P₂O₅) at room temperature. Percent weight gain (WPG) was calculated to determine acetylation efficiency. The apparent density, equilibrium moisture content, linear (tangential, radial and longitudinal) and volumetric contractions and the saturation point of the fibers were determined in accordance with the ABNT NBR 7190/22 standard. The static modulus of elasticity (MOE) was determined non-destructively, in accordance with the ABNT NBR 7190/22 standard, on a Contenco UMC 300 universal testing machine. Non-destructive wave propagation tests were carried out using the vibration method cross section on adapted equipment, and the data were analyzed using the Fast Fourier Analyzer (FFT Analyzer) software from FAKOPP® Enterprise. To evaluate the wood's restriction capacity, the fungus *Postia placenta* (which causes brown rot) was used following the ASTM D-2017 (1994) standard over 16 weeks of exposure. Acetylation treatment with the highest WPG reduced the wood swell in the different specifications (volumetric, tangential and radial), reduced the equilibrium moisture content and the saturation point of the fibers for the two scientific species. The apparent density decreased in the 1-hour treatments and increased in the 2-hour treatments, for the two specific species. For pine, acetylation resulted in an increase in density, while for marupá, there was a reduction in average density in all treatments. The resonance frequency increased in the 1-hour treatments at 100 °C for both species, whether or not there was a significant difference in the other treatments. Furthermore, acetylation demonstrated a reduction in logarithmic decrement (LD) for wood of both species across all treatments. The sound modulus of elasticity (MOEd) and the aesthetic modulus of elasticity (MOE) increased for most pine treatments, while they decreased for marupá wood. In acetylation treatments, there was a corresponding increase in the contact angle. Colorimetric analyzes revealed that treatments at 100 °C and 120 °C for 2 hours preserved the color of the wood, even after 42 and 120 hours of UV exposure. This highlights the effectiveness of these acetylation treatments in

resisting photodegradation of pine and marupá wood, highlighting their potential for applications in external environments subject to prolonged exposure to UV radiation. A significant loss of mass was observed after acetylation of pine wood, reaching up to 58%, possibly due to the fungus' preference for conifers. However, treatments with greater weight gains (WPG) have demonstrated efficacy in reducing mass loss. For marupá, acetylation treatments proved to be effective in reducing interference, with a reduction of up to 88.41% in mass loss for wood treated for 2 hours at 120 °C with drying with P2O5, compared to untreated sample (control).

Keywords: Wood, Chemical alteration, Dimensional stability, Wood durability.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição dos tratamentos por acetilação em madeira de pinus e marupá.....	44
Tabela 2. Resultados da densidade aparente para madeira de <i>Pinus</i> sp no teor de equilíbrio higroscópico antes e depois do tratamento por acetilação.....	50
Tabela 3. Resultados da densidade aparente para madeira de Marupá no teor de equilíbrio higroscópico antes e depois do tratamento por acetilação.....	51
Tabela 4. Resultados das análises de inchamento volumétrico, tangencial e radial e umidade de equilíbrio e pontos de saturação das fibras para madeira de <i>Pinus</i> sp.....	52
Tabela 5. Resultados das análises de inchamento volumétrico, tangencial e radial e umidade de equilíbrio e pontos de saturação das fibras para madeira de Marupá.....	54
Tabela 6. Efeitos da acetilação nas propriedades mecânicas da madeira.....	65
Tabela 7. Resistência a seco e molhado e rigidez de controle de pinho e acetilado. Fonte: Rowell, 2014.....	68
Tabela 8. Resultados médios de ganho percentual de massa (WPG) e densidade aparente para madeira de PINUS e marupá nos diferentes tratamentos.....	73
Tabela 9. Resultados médios das frequências de ressonância transversal para madeira de PINUS e marupá antes e depois da acetilação.....	75
Tabela 10. Resultados médios de decremento logarítmico (DL) para madeira de pinus e marupá antes e depois da acetilação.....	75
Tabela 11. Resultados médios de módulo de elasticidade dinâmico para madeira de pinus e marupá antes e depois da acetilação.....	77
Tabela 12. Resultados médios de módulo de elasticidade estático para madeira de pinus e marupá antes e depois da acetilação.....	78
Tabela 13. Resultados médios de ganho percentual de massa (WPG) e densidade aparente para madeira de pinus e marupá nos diferentes tratamentos.....	94
Tabela 14. Análise colorimétrica da madeira de <i>Pinus</i> modificadas e não modificadas por acetilação para diferentes períodos de exposição à radiação ultravioleta (UV).....	98
Tabela 15. Análise colorimétrica da madeira de Marupá modificadas e não modificadas por acetilação para diferentes intervalos de radiação ultravioleta (UV).....	100
Tabela 16 - Classes de resistência da madeira após ensaio de apodrecimento acelerado.....	113
Tabela 17. Resultados médios e medianas da perda de massa causada pelo ataque do fungo <i>Postia placenta</i> da madeira de pinus acetilada após 16 semanas de ataque e os teores de ganho de massa devido a acetilação (WPG).....	114
Tabela 18. Resultados médios e medianas da perda de massa causada pelo ataque do fungo <i>Postia placenta</i> da madeira de marupá acetilada após 16 semanas de ataque.....	116

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura parcial da molécula de celulose. Fonte: Adaptado Rowell (2005).....	17
Figura 2. Estrutura e interações da molécula de celulose. (A) Microscopia de força atômica de uma parede celular. (B) Microfibrila elementar de celulose. (C) Ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. (D) Supra estrutura da molécula de celulose (E) Agregado de 4 microfibrilas elementares de celulose, mostrando giro helicoidal.....	18
Figura 3. Precursores primários das ligninas que formam os núcleos aromáticos guaiacil (G), siringil (S) e hidroxifenil (H).....	21
Figura 4. Reação principal de acetilação na madeira.....	24
Figura 5. Reação do anidrido acético com polímeros isolados da parede celular e madeira inteira.....	26
Figura 6. Reação da madeira com anidrido acético.....	28
Figura 7. A- Relação entre teor de umidade de equilíbrio e ganho percentual em peso de acetil. B- Relação entre umidade de equilíbrio e eficiência anti-inchamento (ASE).....	32
Figura 8. Retratibilidade da madeira nas três direções convencionadas e volumétrica: β_l : longitudinal; β_r : radial; β_t : tangencial; β_v : volumétrica.....	37
Figura 9. Inchamento da madeira nas três direções: α_l : inchamento na direção longitudinal; α_r : inchamento na direção radial; α_t : inchamento na direção tangencial; α_v : inchamento volumétrico.....	37
Figura 10. Modelos de água adicionados à parede celular da madeira: A – Moléculas de água entrando na parede celular da madeira, B – moléculas de água descompactando cadeias poliméricas hidrofílicas, C – água se ligando à parede celular como água primária ou secundária, D – célula totalmente hidratada parede no ponto de saturação da fibra.....	39
Figura 11. Reação principal de acetilação na madeira.....	41
Figura 12. A- Relação entre teor de umidade de equilíbrio (TUE) e ganho percentual em peso de acetil. B- Relação entre umidade de equilíbrio (TUE) e eficiência antiencolhimento (ASE) na umidade de 90%.....	42
Figura 13. Métodos de secagem das amostras. A- Secagem em estufa a 60 °C com a aplicação de vácuo. B- Secagem com pentóxido de fósforo (P ₂ O ₅) em temperatura ambiente. C- Secagem convencional em estufa a 103 °C ± 2.....	44
Figura 14. Etapas da metodologia de acetilação da madeira. A- Anidrido acético PA. B- Aplicação de vácuo em tanque de aço inoxidável para impregnação das amostras. C- Aplicação de pressão. D- Aquecimento em estufa.....	45
Figura 15. Ganho de percentual de peso após acetilação (WPG) nos diferentes tratamentos para madeira de Pinus.....	48
Figura 16. Ganho de percentual de peso após acetilação (WPG) nos diferentes tratamentos para madeira de Marupá.....	49
Figura 17. Diagrama carga x flecha da flexão.....	71
Figura 18. a) amortecimento por decremento logarítmico (Domínio do tempo); b) método largura de banda (domínio das frequências).....	72
Figura 19. Modelo de ângulo de contato de Young.....	87
Figura 20. Regime de Molhamento.....	88
Figura 21. Análise de ângulo de contato no equipamento e software do goniômetro.....	93
Figura 22. Medianas dos ângulos de contato da madeira de Pinus modificadas e não modificadas por acetilação com diferentes tempos e temperaturas em função de diferentes períodos de exposição à radiação ultravioleta distintos (UV).....	95

Figura 23. Medianas dos ângulos de contato da madeira de Marupá modificadas e não modificadas por acetilação com diferentes tempos e temperaturas em função de diferentes períodos de exposição à radiação ultravioleta distintos (UV).....	97
Figura 24. Efeito da radiação UV por diferentes períodos na cor da madeira de pinus para os diferentes tratamentos e para madeira não tratada, (A: 42h; B: 120h).....	99
Figura 25. Efeito da radiação UV por diferentes períodos na cor da madeira de pinus para os diferentes tratamentos e para madeira não tratada, (A: 42h; B: 120h).....	101
Figura 26. Montagem do ensaio de resistência a degradação biológica por fungo, em que: A- Preenchimento dos frascos com solo. B- Esterilização dos recipientes preenchidos e com alimentador em autoclave. C- Inoculação dos fungos <i>Postia placenta</i> após esterilização. D- Armazenamento dos recipientes em sala climatizada para desenvolvimento.....	113
Figura 27. Perda de massa causada pelo ataque do fungo <i>Postia placenta</i> da madeira de pinus acetilada após 16 semanas de ataque.....	115
Figura 28. perda de massa causada pelo ataque do fungo <i>Postia placenta</i> da madeira de marupá acetilada após 16 semanas de ataque.....	117
Figura 29. Efeito da degradação biológica causa pelo fungo <i>Postia placenta</i> nos diferentes tratamentos da madeira de pinus acetilada após 16 semanas de ataque.....	118
Figura 30. Efeito da degradação biológica causa pelo fungo <i>Postia placenta</i> nos diferentes tratamentos da madeira de marupá acetilada após 16 semanas de ataque.....	119

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	15
2. REVISÃO DE LITERATURA GERAL.....	16
2.1 Composição química da madeira	16
2.2 Celulose	16
2.3 Hemicelulose	18
2.4 Lignina	19
2.5 Componentes não estruturais da parede celular.....	20
2.6 Mecanismos de acetilação da madeira.....	21
2.7 Efeito do tratamento ácido na composição da madeira	23
2.8 Efeito da modificação química na composição da madeira.....	25
CAPÍTULO I.....	27
EFEITO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA POR ACETILAÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA MADEIRA DE PINUS E MARUPÁ.....	27
RESUMO	28
1. INTRODUÇÃO	29
2. REVISÃO DE LITERATURA	29
2.1 Fatores que afetam a estabilidade dimensional da madeira	29
2.2 Efeitos da acetilação da madeira na estabilidade dimensional	32
3. MATERIAL E MÉTODOS	34
3.1 Material madeira	34
3.2 Acetilação da madeira.....	34
3.3 O ganho percentual de peso	36
3.4 Propriedades físicas	37
3.4.1 Determinação da densidade aparente	37
3.4.2 Determinação da umidade de equilíbrio.....	37
3.4.3 Ensaio de estabilidade dimensional.....	37
3.4.4 Determinação do ponto de saturação das fibras (PSF)	38
3.5 Análise estatística	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5. CONCLUSÕES.....	44
CAPÍTULO II.....	45

EFEITO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA POR ACETILAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ACUSTICAS DA MADEIRA DE PINUS E MARUPÁ.....	45
RESUMO	46
1. INTRODUÇÃO	47
2. REVISÃO DE LITERATURA	47
2.1 Fatores que influenciam as propriedades de amortecimento, rigidez e resistência	47
2.2 Influência da acetilação nas propriedades mecânicas.....	49
2.3 Efeito da acetilação nas propriedades de rigidez e resistência da madeira.....	51
3. MATERIAL E MÉTODOS	53
3.1 Ensaio de flexão estática.....	53
3.2 Ensaio não destrutivo de propagação de ondas	54
3.3 Análise estatística	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5. CONCLUSÕES.....	61
CAPÍTULO III	62
MOLHABILIDADE DA SUPERFÍCIE E COR DA MADEIRA DE PINUS E MARUPÁ MODIFICADA POR ACETILAÇÃO SOB EFEITO DO TRATAMENTO UV	62
RESUMO	63
1. INTRODUÇÃO	64
2. REVISÃO DE LITERATURA	65
2.1 Molhabilidade da madeira	65
2.2 Fatores que afetam a molhabilidade da superfície da madeira	66
2.3 Radiação UV.....	67
2.4 Fotodegradação da madeira	68
3. MATERIAL E MÉTODOS	69
3.1 Ensaio de envelhecimento acelerado	69
3.2 Análises colorimétricas.....	69
3.3 Ensaio de molhabilidade	69
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5. CONCLUSÕES.....	76
CAPÍTULO IV	77

EFEITO DA ACETILAÇÃO DA MADEIRA DE PINUS E MARUPÁ NA DETERIORAÇÃO PROPORCIONADA PELO FUNGO POSTIA PLACENTA	77
RESUMO	78
1. INTRODUÇÃO	79
2. REVISÃO DE LITERATURA	79
2.1 Degradação da madeira.....	79
2.2 Método de preservação	80
2.3 Mecanismo de proteção da acetilação à degradação fúngica.....	80
2.4 Estudos sobre resistência da madeira acetilada a degradação fúngica	81
3. MATERIAL E MÉTODOS	82
3.1 Ensaios de resistência a degradação de fungos xilófagos.....	82
3.2 Análise estatística	83
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	84
5. CONCLUSÕES.....	88
CONCLUSÕES GERAIS	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS GERAIS.....	90
ANEXOS	102

1. INTRODUÇÃO GERAL

A madeira é um material anisotrópico e consiste em três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina. Esses polímeros constituem a parede celular e são responsáveis pelas propriedades físicas, mecânicas e químicas exibidas pela madeira. A presença de grupos hidroxila e outros grupos contendo oxigênio nestes polímeros atraem umidade e participam das ligações de hidrogênio e, como resultado, o teor de umidade da madeira muda com a temperatura e umidade ambiente. Mudanças no teor de umidade da madeira alteram as propriedades mecânicas, estabilidade dimensional e durabilidade e afetam as propriedades físicas e químicas da madeira, podendo causar sérios problemas para a utilização da madeira e limita sua aplicação (ROWELL, 2015; PONNUCHAMY et al., 2020).

Pesquisas intensivas são direcionadas ao desenvolvimento de novos métodos que possam melhorar ainda mais as propriedades intrínsecas da madeira. Diferentes processos de modificação estão disponíveis para a melhoria das propriedades da madeira, incluindo várias soluções industriais. Por meio da modificação química, pode-se reduzir a tendência da madeira a sofrer variações dimensionais com as alterações de umidade. Isso se deve ao fato de que as hidroxilas estariam ligadas a outros componentes, não estando assim disponíveis para interação com a água. Um dos métodos mais promissores de modificação química é a esterificação da madeira. Nesta, a mais estudada é a acetilação com anidrido acético sem a presença de catalisador químico (ROWELL, 2006; FUQUA et al., 2012).

Na acetilação, os grupos hidroxila dos polímeros da parede celular da madeira reagem com o anidrido acético, resultando em grupos éster estáveis, ligados covalentemente (ROWELL, 2006). Essa é uma reação de adição única, o que significa que um grupo acetil está em um grupo hidroxila sem polimerização. Assim, todo o ganho de peso em acetil pode ser convertido diretamente em unidades de grupos hidroxila bloqueados. Para cada mol de hidroxila que é acetilada, há um mol de ácido acético liberado como subproduto. O limite elástico da parede celular não é ultrapassado e a madeira acetilada seca tem dimensões semelhantes ao volume verde original da madeira que é o mecanismo de estabilidade dimensional (ROWELL, 2016).

Na reação com anidrido acético, os grupos hidroxílicos presentes nos constituintes da parede celular são convertidos a grupos acetato que apresentam característica hidrofóbica. Melhora a estabilidade dimensional da madeira, aumenta sua durabilidade contra agentes bióticos por meio da conversão de grupos de hidroxilas hidrofílicas em mais hidrofóbicas, acarreta diminuição do ponto de saturação das fibras e melhora também outras propriedades físicas, mecânicas e acústicas. A reação do anidrido acético com polímeros da madeira tem o ácido acético formado como um subproduto que pode ser convertido em anidrido acético novamente (HILL, 2006; SADEGHIFAR et al., 2014).

Diversos estudos realizados comprovam a eficácia da acetilação com anidrido acético na estabilidade dimensional da madeira (WÅLINDER et al., 2010; ROWELL, 2015, 2016; SARGENT, 2022). O mecanismo de estabilidade dimensional resultante da acetilação é resultado do volume dos grupos acetila ligados nos grupos hidroxila do polímero da parede celular. Como o volume da parede celular está inchado para perto do volume verde original, pouco inchaço pode ocorrer quando a água entra na madeira (ROWELL, 2006).

Além das alterações nas propriedades físicas da madeira, a acetilação afeta também as propriedades mecânicas, porém essas alterações não seguem um padrão consistente de resultados, dependendo então da espécie de madeira, método e eficiência de tratamento na madeira (MILITZ e HILL, 2005). A acetilação aumenta o peso da madeira, e conseqüentemente sua densidade, dando-lhe maior resistência à compressão e propriedades de dureza. Este fenômeno é mais proeminente em madeira saturada, pois a redução do teor de umidade induzida pela acetilação, por sua vez, aumenta a resistência à tração, o módulo de ruptura (MOR) e o módulo de elasticidade (MOE) (ROWELL, 2016).

A madeira acetilada é comercializada como sendo a alternativa para madeiras tropicais, plásticos, metais e concreto. Os produtos têm vários benefícios chave, sendo uma delas uma durabilidade excepcional, podendo durar até 50 anos acima do solo e 25 anos no solo (ACCSYS TECHNOLOGIES, 2014).

O estudo da acetilação se justifica porque, apesar de terem sido realizadas diversas pesquisas com o tratamento pelo mundo, ainda são escassos estudos realizados com madeiras tropicais. Além disso, as exigências das legislações ambientais em diversos lugares do mundo sobre o uso de produtos biocidas, levou ao desenvolvimento e uso de novas tecnologias no âmbito do tratamento da madeira (GÉRARDIN, 2015). Isso tem levado a uma atenção cada vez maior para os produtos não biocidas nos tratamentos, incluindo modificação química, modificação térmica ou modificação por impregnação, em uma tentativa de enfrentar a proibição iminente de tratados com produtos biocidas (HILL, 2006; ROWELL, 2012). Por meio da modificação química da madeira, diferentes espécies podem ter sua durabilidade aumentada e melhorias em suas propriedades sem efeitos nocivos ao ambiente natural ou aos seres humanos (HILL, 2006; ROWELL, 2014).

Diante do exposto, objetivo deste trabalho é avaliar como o tratamento químico da madeira por acetilação com anidrido acético e se este afeta as propriedades físicas, mecânicas, acústicas e durabilidade da madeira de uma espécie de conífera (*Pinus* sp.) e de uma folhosa (*Simarouba amara*).

2. REVISÃO DE LITERATURA GERAL

2.1 Composição química da madeira

A madeira é um biomaterial heterogêneo composto por diferentes tipos de células, cada uma desempenhando funções específicas. Independentemente da espécie, diferenças genéticas ou idade, a composição química elementar da madeira é semelhante, consistindo aproximadamente de 50% de carbono, 44% de oxigênio e 6% de hidrogênio. Além disso, a madeira contém nitrogênio em uma proporção de 0,1% a 0,3% e uma fração inorgânica (cinzas) de 0,2% a 0,5% (BARRICHELO e BRITTO, 1985; D'ALMEIDA et al., 2013). Esses elementos estão organizados para formar os componentes primários da madeira, que são a celulose, hemiceluloses e lignina. Em menor proporção, a madeira também contém amido, proteínas, substâncias pécnicas, extrativos e minerais, que fazem parte dos componentes secundários (ROWELL, 2006).

Os componentes estruturais ou primários da madeira, que são polímeros de alto peso molecular, incluindo celulose, hemicelulose e lignina, desempenham um papel fundamental na formação da estrutura das paredes celulares. Esses polímeros têm influência direta sobre as propriedades físicas, químicas e mecânicas da madeira, além de contribuírem para a morfologia e funcionalidade das células. Por outro lado, os componentes acidentais da madeira estão presentes no lúmen das células e nos espaços vazios. Esses componentes incluem extrativos e componentes minerais, os quais também exercem influência nas propriedades da madeira. Eles afetam especialmente características como cor, odores e durabilidade natural da madeira (PEREIRA et al., 2015).

2.2 Celulose

A celulose é o polissacarídeo mais abundante encontrado na natureza e serve como base estrutural das células vegetais, principalmente na forma de fibras. Sua cadeia é composta por unidades de D-glicose conectadas por ligações β -1-4-glicosídicas, formando um polímero de alto peso molecular com um grau de polimerização variando de 1.000 a 15.000. Nas paredes celulares das plantas, as cadeias de celulose estão dispostas de maneira compacta, resultando em fibras com regiões cristalinas bem definidas. Essa organização é devido ao grande número

de ligações de hidrogênio, o que resulta em uma forte interação entre as moléculas de celulose (Figura 1). As hidroxilas presentes na cadeia de celulose são os grupos funcionais responsáveis por essas interações (ROWELL, 2006; LINO, 2015).

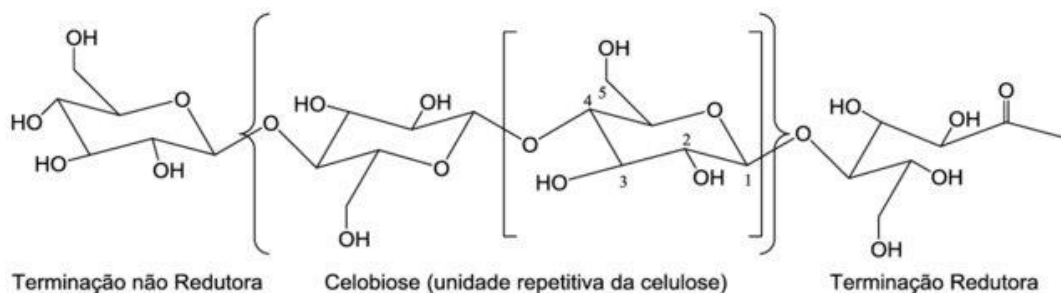


Figura 1. Estrutura parcial da molécula de celulose. Fonte: Adaptado Rowell (2005)

A fórmula química da celulose é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n representa o número de unidades de repetição ou grau de polimerização (GP). As moléculas de celulose têm a capacidade de formar pontes de hidrogênio entre as unidades de glicose dentro da mesma molécula (ligação intramolecular), conferindo rigidez às cadeias, e entre as unidades de moléculas adjacentes (ligação intermolecular), o que resulta na formação das fibras vegetais. Os grupos hidroxílicos presentes na celulose são polares e podem estabelecer ligações com outras moléculas polares, como outros grupos hidroxílicos ou moléculas de água. A afinidade química entre a celulose e a água contribui para a higroscopicidade da madeira, ou seja, sua capacidade de absorver e reter água (SIXTA, 2006; STAMM, 1964).

De acordo com Klock et al. (2005), as moléculas de celulose se agregam em feixes formando microfibrilas, que apresentam uma estrutura composta por regiões cristalinas alternadas com regiões amorfas (Figura 2). Nas regiões cristalinas, as moléculas de celulose se ligam de forma ordenada, com arranjo paralelo e espaçamento uniforme. Nessas regiões, as ligações por ponte de hidrogênio entre as moléculas são fortes, o que resulta na diminuição dos grupos hidroxílicos livres disponíveis para interagir com a água (RAVEN et al., 2001).

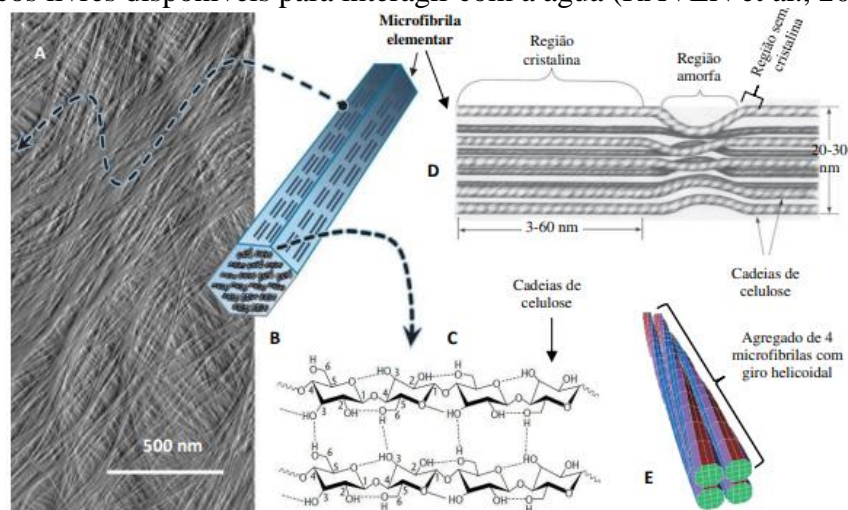


Figura 2. Estrutura e interações da molécula de celulose. (A) Microscopia de força atômica de uma parede celular. (B) Microfibrila elementar de celulose. (C) Ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. (D) Supra estrutura da molécula de celulose (E) Agregado de 4 microfibrilas elementares de celulose, mostrando giro helicoidal. Fonte: REINOSO (2017).

As regiões altamente cristalinas são estáveis e têm uma estrutura densa, o que dificulta a penetração de solventes e reagentes. Essas regiões conferem rigidez à fibra, proporcionando

estabilidade dimensional, alta resistência à solvatação, tração e alongamento. Por outro lado, as regiões amorfas são mais acessíveis e suscetíveis a reações químicas. Elas favorecem o inchamento, alongamento e flexibilidade da fibra. As dimensões das microfibrilas não são uniformes, variando de acordo com sua origem e posição dentro da parede celular. As microfibrilas, juntamente com os outros componentes da matriz, fornecem a rigidez e resistência necessárias para o crescimento dos materiais (GARCIA, 2007; D'ALMEIDA et al., 2013).

2.3 Hemicelulose

As hemiceluloses, também conhecidas como polioses, são polissacarídeos de massa molecular relativamente baixa que, juntamente com a celulose, compõem a fração da madeira chamada de holocelulose. De acordo com Burger e Richter (1991), as hemiceluloses são um grupo de polissacarídeos ramificados, amorfos, altamente hidrofílicos e altamente hidratados, que têm a capacidade de formar géis. Elas são abundantes na parede primária das células vegetais.

As hemiceluloses diferem da celulose por serem mais complexas. Elas são compostas por várias unidades de açúcares diferentes, tornando-as heteropolissacarídeos. Além disso, as hemiceluloses possuem cadeias moleculares curtas, são ramificadas, amorfas e têm um baixo grau de polimerização, geralmente variando de 150 a 200. Em comparação com a celulose, as hemiceluloses são mais reativas, o que significa que a maioria dos agentes químicos tem maior facilidade de interagir com as hemiceluloses do que com a celulose, que apresenta regiões cristalinas (FAVARO, 2015; D'ALMEIDA et al., 2013).

As hemiceluloses são compostas por uma variedade de açúcares, incluindo pentoses (β -D-xilose, β -D-arabinose) e hexoses (β -D-glicose, β -D-manose e β -D-galactose), bem como ácidos urônicos (ácido β -D-glicurônico, ácido 4-O-metil-glicurônico e ácido β -D-galacturônico) e 6-deoxi-hexoses (α -L-ramanose e α -L-fucose). Esses açúcares se combinam para formar misturas complexas de polissacarídeos, sendo os principais tipos encontrados na madeira: glucouranoxilanas e glucomananas (em madeira de folhosas), arabinoglucouranoxilanas e galactoglucomananas (em madeira de coníferas), e arabinogalactanas (em madeira de reação) (BAUFLEUR, 2022; FAVARO, 2015).

As hemiceluloses desempenham um papel importante como matriz de suporte para as microfibrilas de celulose, constituindo cerca de 25% a 35% das microfibrilas. No entanto, essa proporção pode variar substancialmente entre diferentes materiais lignocelulósicos (SJÖSTRÖM, 1993). As hemiceluloses possuem uma estrutura amorfa e ramificada, atuando como um depósito de substâncias na parede celular. Elas desempenham funções reguladoras e estruturais, controlando a expansão celular. Além disso, facilitam as ligações químicas entre a celulose e a lignina, por meio de ligações de hidrogênio formadas entre os grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$ das cadeias de celulose e os oxigênios glicosídicos das hemiceluloses (FAVARO, 2015).

O termo "hemicelulose" não se refere a um composto químico específico, mas sim a uma classe de componentes poliméricos presentes em plantas fibrosas. Cada componente possui propriedades particulares. Assim como a celulose e a lignina, o teor e a proporção dos diferentes componentes das hemiceluloses na madeira variam amplamente entre as espécies e, provavelmente, também de árvore para árvore (TELEMAN, 2009).

Conforme mencionado por Lino (2015), as polioses não são compostos químicos definidos, mas sim uma classe de compostos poliméricos presentes em vegetais fibrosos, cada um com propriedades características. Madeiras de folhosas e coníferas diferem não apenas na porcentagem total de polioses, mas também na porcentagem individual de cada açúcar que compõe as polioses.

Nas madeiras de coníferas, as hexoses (manose e galactose) são abundantes, com predominância de galactoglucomananas e glucomananas. Esses polímeros são lineares,

compostos por glicose e manose ligadas por ligação β -1-4, com predominância de manose e ausência de ramificações ou grupos substituintes laterais (FAVARO, 2015).

Nas madeiras de folhosas, as pentosanas, como a xilose, são predominantes. Observam-se também as glucuronoxilanas, mas as glucomananas são mais abundantes do que nas madeiras de coníferas. Essas glucomananas apresentam dois tipos de substituintes: grupos O-acetil e galactose, sendo assim denominadas galactoglucomananas (FENGEL; WEGENER, 1984).

2.4 Lignina

A lignina é um composto químico característico dos tecidos de plantas superiores, como gimnospermas e angiospermas, e é comumente encontrada nos tecidos vasculares especializados em transporte de líquidos e resistência mecânica. É considerada um polímero tridimensional de natureza aromática, com alto peso molecular, e está intimamente associada aos carboidratos da madeira. A lignina é o componente mais hidrofóbico da madeira e atua como material adesivo entre as fibras, conferindo dureza e rigidez à parede celular (BARRICHELO e BRITO, 1985; PETTERSON, 1984).

As ligninas são substâncias naturais altamente abundantes na biosfera, representando cerca de 30% dos carbonos presentes. Elas são exclusivamente formadas dentro da parede celular das plantas. É um polímero aromático composto por unidades de 4-fenilpropano. Possui uma estrutura macromolecular heterogênea e pode conter três tipos de unidades aromáticas: p-hidroxifenil (H), guaiacil (G) e siringil (S). As unidades siringil e guaiacil podem apresentar grupos metoxil nas posições C3 e C5 da unidade aromática, enquanto a unidade p-hidroxifenil não possui grupos metoxil (H), resultando em uma composição diversificada de unidades aromáticas na estrutura da lignina (FENGEL; WEGENER, 1984).

A lignina é descrita, de acordo com Lin e Dence (1992), como um material polifenólico, amorfo e ramificado, resultante da polimerização desidrogenativa de três monômeros de fenilpropanóides: álcool coniferílico, álcool sinapílico e álcool p-cumarílico (Figura 3). Essa polimerização é mediada por uma enzima específica.

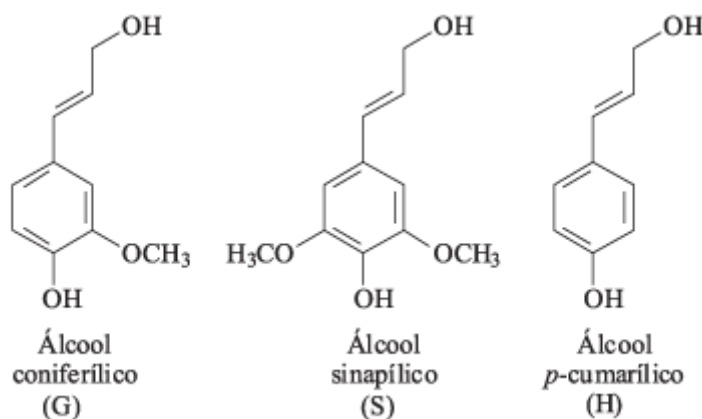


Figura 3. Precursores primários das ligninas que formam os núcleos aromáticos guaiacil (G), siringil (S) e hidroxifenil (H). Fonte: Barbosa et al. (2008).

Em 1917, Peter Klason propôs que a lignina poderia ser classificada como uma substância macromolecular composta por unidades do álcool coniferílico mantidas juntas por meio de ligações do tipo éter. Posteriormente, estudos realizados em 1940, com base em reações clássicas da química orgânica, concluíram que, de maneira geral, a lignina é composta por unidades fenilpropanóides ligadas por meio de ligações éter e carbono-carbono (SJÖSTRÖM, 1993).

As ligações para a formação da lignina podem ocorrer nos átomos de carbono da cadeia lateral do propano, no núcleo aromático e na hidroxila fenólica. A ligação mais comum é a ligação β -O-4 (éter-arila) entre as unidades de fenilpropano. Além dessa ligação, outros tipos de ligações podem ocorrer, como as ligações 4-O-5, 1-O-4, 5-5, β -5, β -1, β - β e ligações condensadas nos carbonos 2 e 6. Esses três precursores são a base do polímero e levam à formação das unidades monoméricas da lignina: p-hidroxifenil (H), guaiacila (G) e siringila (S).

De acordo com Silva et al. (2009), as ligações éteres são predominantes na união entre as unidades da lignina, que apresenta grande número de interligações. A presença de ligações covalentes entre as cadeias de lignina e os constituintes da celulose e da hemicelulose aumenta a força de adesão entre as fibras de celulose e a lignina.

A composição estrutural da lignina na madeira pode variar de acordo com vários fatores, incluindo o indivíduo, a espécie ou o grupo vegetal ao qual pertence. Nas angiospermas, as ligninas geralmente consistem em unidades de siringila e guaiacila, enquanto nas gimnospermas predominam unidades de guaiacila e pequenas quantidades de p-hidroxifenila. Nas gramíneas, podem ser encontradas as três unidades mencionadas anteriormente (SARKANEN e LUDWIG, 1971).

O teor de lignina dentro da árvore varia normalmente de 24% a 33% em coníferas e de 19% a 28% em folhosas de zona temperada (SARKANEN e LUDWIG, 1971). Em folhosas de zona tropical, os teores de lignina podem variar de 26% a 35% (SIXTA, 2006). Em um estudo com dez clones de eucalipto, Gomide et al. (2005) observaram que os teores de lignina variaram de 27,5% a 31,7%, indicando que, apesar de serem folhosas, alguns exemplares podem apresentar conteúdo de lignina acima de 30%.

2.5 Componentes não estruturais da parede celular

As substâncias de baixo peso molecular da madeira podem ser classificadas em diferentes grupos químicos, cada um com características e propriedades distintas. Entre esses grupos, destacam-se os compostos aromáticos fenólicos, que incluem os taninos (hidrolisáveis e condensados), estilbenos, lignanas, flavonoides e seus derivados. Essas substâncias possuem importância significativa devido às suas propriedades antioxidantes e atividades biológicas. Além disso, os terpenos, derivados do isopreno, compreendem uma ampla classe de compostos naturais presentes na madeira, com papéis diversos como antimicrobianos, repelentes de insetos e aromáticos (LINO, 2015).

Os ácidos alifáticos, tanto saturados quanto insaturados, são encontrados na forma de ésteres com glicerol (gorduras e óleos) ou álcoois (ceras) e desempenham funções específicas. Os ácidos di e hidroxí-carboxílicos ocorrem principalmente como sais de cálcio, atuando na complexação de metais e no equilíbrio iônico da madeira. Por fim, os álcoois alifáticos e esteróis aromáticos, como os esteróides, são encontrados na madeira na forma de ésteres e glicosídeos, respectivamente. Esses grupos químicos representam uma diversidade de compostos de baixo peso molecular presentes na madeira, contribuindo para suas características e propriedades particulares (LINO, 2015).

Os constituintes de baixo peso molecular podem ainda ser divididos em duas classes principais. A primeira classe é composta por materiais conhecidos como extrativos, que são facilmente extraíveis em água (extrativos hidrossolúveis), solventes orgânicos neutros (extrativos lipofílicos) ou por arraste de vapor. A segunda classe inclui materiais que não são facilmente extraíveis por esses agentes, como compostos inorgânicos, proteínas e substâncias pecticas. Esses constituintes minoritários desempenham papéis importantes na planta, contribuindo para características como cor, aroma, resistência natural ao apodrecimento, sabor e propriedades abrasivas (D'ALMEIDA et al., 2013).

Os extrativos são componentes secundários da madeira e não fazem parte da estrutura química da parede celular. Eles são solúveis em água quente, álcool, benzeno e outros solventes orgânicos neutros, e geralmente representam cerca de 10% da composição da madeira. Os extrativos são compostos químicos presentes em pequenas quantidades e podem ser extraídos por meio da solubilização em solventes. Geralmente possuem baixo ou médio peso molecular, com exceção de alguns compostos, como os taninos (MOREIRA et al., 2016; BARRICHELO e BRITO, 1985).

Em geral, as coníferas têm mais extrativos que as folhosas. O teor de extrativos na madeira seca é cerca de 3 a 10%, sendo que para as coníferas ocorre na faixa de 5 a 8% e para as folhosas entre 2 e 4% (D'ALMEIDA et al., 2013).

Em relação aos componentes minerais da madeira, o teor é normalmente pequeno, formado principalmente por óxidos minerais, tais como: óxidos de cálcio, de magnésio, de fósforo, de silício, de potássio, dentre outros. De acordo com Tsoumis (1991), o conteúdo de cinzas raramente é maior que 1% do peso seco das madeiras.

2.6 Mecanismos de acetilação da madeira

A acetilação é uma reação de adição única, o que significa que um grupo acetil está em um grupo hidroxila sem polimerização, assim, todo o ganho de peso em acetil pode ser convertido diretamente em unidades de grupos hidroxila bloqueados (ROWELL, 2015). De todas as reações de modificação química da madeira, a acetilação tem o uma bagagem de estudos mais longa, com Rowell (1983) citando trabalhos que datam de 1928 em sua revisão. A acetilação tem sido objeto de extensa pesquisa e atualmente é comercializada em diversos lugares do mundo.

A reação do anidrido acético ocorre com os grupos hidroxila poliméricos da parede celular para formar uma ligação éster, com o ácido acético produzido como subproduto. Durante o processo, o anidrido acético funciona como um agente desidratante e, por outro lado, reage com os grupos hidroxila (OH) disponíveis para formar grupos acetil. O ácido acético é formado como um subproduto da reação. A reação do anidrido acético com a madeira é apresentada na Figura 4 (HILL, 2006).

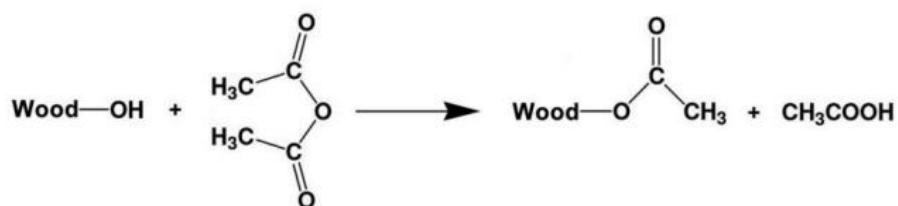


Figura 4. Reação principal de acetilação na madeira.

O ganho percentual de peso (WPG) indica o aumento percentual de peso em relação à madeira não tratada, e é sempre determinado, pois indica a taxa de acetilação. É preciso salientar que o WPG não é exato, pois algumas partes dos extrativos são lixiviadas durante o processo. Com o aumento do WPG, a madeira acetilada apresenta melhor estabilidade dimensional e propriedades de durabilidade (HILL, 2006).

Diversos estudos comprovam que a reatividade dos polímeros da parede celular da madeira ao anidrido acético diminui na ordem lignina; hemiceluloses; celulose, tanto dentro da parede celular da madeira (ROWELL, 1983) quanto com os polímeros isolados (ROWELL et al., 1994; EFANOV, 2001; HILL, 2006). Isso ocorre devido as características morfológicas de cada polímero. Estudos de RMN investigando a substituição dos grupos OH poliméricos da parede celular em vários WPGs mostraram que nem todos os grupos OH da lignina são substituídos, e que as hemiceluloses são mais reativas (OHKOSHI e KATO, 1992).

A celulose, que compõe cerca de metade da estrutura da madeira (46-48% em folhas largas), é menos reativa com anidrido acético e termicamente estável. Durante a acetilação, ele reage apenas acima de 20% de WPG e estudos de difração de raios X indicaram que o grau de cristalinidade da madeira sendo acetilada só muda acima de WPGs de 25% (ZHAO et al., 1987).

As hemiceluloses (26-35% em madeiras duras) possuem proporcionalmente maior quantidade de grupos OH livres, por isso são mais reativas (SADEGHIFAR et al., 2014), e menos estáveis termicamente. Eles são os polímeros de parede celular mais higroscópicos (ROWELL e BONGERS, 2015). A degradação das hemiceluloses (por exemplo, durante a modificação térmica) torna a madeira mais rígida e quebradiça, que resulta no aumento dos teores de açúcar dissolúvel e furfural da madeira (ESTEVES, VIDEIRA e PEREIRA, 2011). A fração de hemicelulose de espécies de folhas largas, como a Carpa, é composta principalmente por xilanas que possuem um alto grau natural de acetilação (NÉMETH et al., 2010).

A lignina (15-28% em madeiras duras) também tem alta reatividade com anidrido acético (HILL, 2006; SADEGHIFAR et al. 2014), mas tem menos grupos OH disponíveis para acetilação e sua proporção é menor em comparação com as hemiceluloses. Em geral, não reage tão prontamente com o anidrido acético quanto as hemiceluloses (ROWELL e BONGERS, 2015). A degradação da lignina durante as reações de modificação da madeira é refletida na rigidez reduzida (HILL, 2006), bem como no aumento de produtos de clivagem, principalmente fenóis simples. As espécies de folhosas têm maior teor de lignina de siringil (20-60%) do que as espécies de coníferas (FENGEL e WEGENER 1989).

A técnica de microscopia UV em madeira acetilada, utilizada por Sander e Koch (2001) mostrou-se eficiente no que se refere a indicação de que a absorção UV da lignina da lamela média composta diminui como uso da acetilação, enquanto a da camada S2 não é afetada. Isso foi atribuído ao fenômeno de lixiviação de lignina. Estudos em fibra de madeira despolpada termomecanicamente (TMP) mostraram que a deslignificação da fibra (para dar holocelulose) aumentou a taxa de reação com anidrido acético (HAQUE e HILL, 2000). No entanto, a deslignificação da madeira particulada reduz a reatividade. Haque e Hill (2000) sugeriram que a remoção da lignina das fibras de TMP melhora a acessibilidade da parede celular ao reagente e, portanto, aumenta a taxa de reação.

A Figura 5 mostra a taxa e a extensão de cada polímero de parede celular isolado na madeira junto com a madeira inteira. A reação da madeira com anidrido acético reage primeiro com o hidroxil fenólico mais ácido na lignina, mas a maior parte do acetil ligado está nas hemiceluloses (ROWELL et al., 1991).

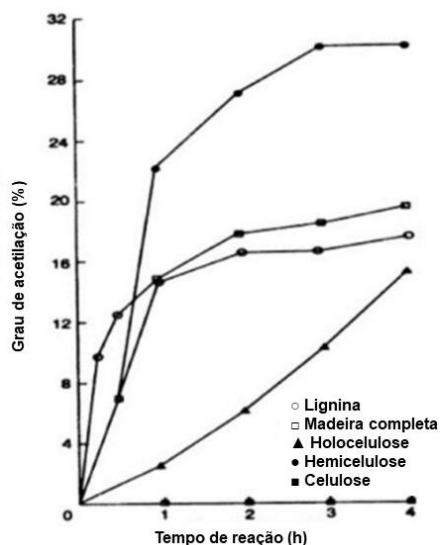


Figura 5. Reação do anidrido acético com polímeros isolados da parede celular e madeira inteira. (Fonte: Adaptado ROWELL et al., 1991).

Outros componentes importantes presentes na madeira, que mesmo não fazendo parte estrutural da parede celular pode ter efeito significativo no processo de acetilação, são os extrativos. Durante a modificação da madeira, os extrativos geralmente são lixiviados da madeira para o meio de modificação (HILL, 2006). No entanto, com a modificação da acetilação, o teor de extrativos geralmente aumenta, porque os extrativos podem reagir com o excesso de anidrido não reagido, não ligado e/ou ácido acético liberado, além disso, esses extrativos acetilados também podem ser acumulados na parede celular (NÉMETH et al., 2010).

A pequena proporção do teor de cinzas (0,2-0,6% nas folhas largas) é composta por minerais, que afetam a durabilidade e usabilidade do material (MOLNÁR et al., 2007), mas a quantidade de cinzas não é afetada pela modificação da madeira apenas proporção pode mudar.

Uma série de estudos da cinética de reações de anidrido dentro da parede celular mostrou que o mecanismo das reações de acetilação é limitado à difusão (ABOLTINS e MOROZOV, 1998; HILL e HILLIER, 1998; HILL e PAPADOPOULOS, 2002; HILL, 2006). Segundo Hill (2006), com reações limitadas por difusão, as diferentes reatividades dos vários grupos OH da parede celular não influenciam a taxa de reação com moléculas de anidrido. O principal fator que controla a velocidade da reação é a acessibilidade do sítio reativo ao reagente, isto é, o tempo necessário para uma molécula de reagente viajar para um sítio reativo.

Em geral, o nível de substituição da madeira inteira por anidridos acéticos ou de outra cadeia linear raramente excede um WPG de 25%, a menos que ocorra dano à parede celular. Este nível máximo de substituição corresponde a um grau de substituição acetil de 5,9 milimoles de grupos OH por grama de madeira seca em estufa. Ainda assim, nos níveis mais altos de WPG alcançáveis (cerca de 25%), há um teor significativo de OH acessível que permanece insubstituível. O fator que determina a extensão da reação não é o número de grupos OH acessíveis, mas sim a incapacidade da parede celular de inchar ainda mais (HILL, 2006).

Na reação do anidrido acético líquido com a madeira, com um ganho percentual em peso de acetil de cerca de 4, há mais acetil ligado na camada S2 do que na lamela média. Em um WPG de cerca de 10, o acetil é distribuído igualmente por toda a camada S2 e lamela média. Em um WPG acima de 20, há uma concentração ligeiramente maior de acetil na lamela média do que no resto da parede celular. Esses resultados foram encontrados usando anidrido cloroacético e seguindo o destino do cloro por análise de raios X de energia dispersiva (ROWELL et al., 1991).

Rowell et al. (1994) realizaram um estudo de estabilidade dos grupos acetil em flocos de pinheiro e álamo à exposição cíclica a 30 e 90% de umidade relativa (UR) (3 meses a 30% UR, seguido por 3 meses a 90% UR), a fim de responder sobre a estabilidade da acetilação da madeira em função do tempo. Dentro do erro experimental, nenhuma perda de acetil ocorreu em 41 ciclos. Este experimento estava em andamento há mais de 20 anos; os resultados continuaram a mostrar pouca ou nenhuma perda de acetila do ciclo de umidade.

2.7 Efeito do tratamento ácido na composição da madeira

A modificação química da madeira é uma reação química entre uma parte reativa da madeira e um reagente químico, com ou sem catalisador, formando uma ligação covalente entre os dois (LARSSON, 1988; ROWELL, 2015). Os grupos hidroxílicos presentes na celulose, hemicelulose e lignina, são os locais mais reativos da madeira.

A modificação química resulta em melhoria nas propriedades da madeira devido à alteração da estrutura molecular básica dos componentes da parede celular. A ligação covalente criada entre os polímeros da madeira e o reagente químico é de grande importância para que a modificação na madeira seja permanente. Os principais tipos de ligações covalentes formadas

por modificação química da madeira são éteres, ésteres e acetais (MATSUDA, 1996; LARSSON, 1988).

Durante o processo, ocorre a substituição de grupos hidroxílicos por grupos hidrofóbicos, como o acetato. Nesse caso, ocorre a formação de ligações éster entre o reagente e os constituintes da madeira, denominado de esterificação. Segundo Homan e Bongers (2004), a esterificação da madeira é um dos métodos mais promissores da modificação química, sendo a acetilação com anidrido acético a mais estudada. A madeira acetilada é mais densa que a madeira não tratada, devido ao ganho em massa (WPG), causando “bulking” na parede celular da madeira com a entrada do composto químico nas cavidades. Esse composto causa um maior afastamento das microfibrilas.

Na esterificação da madeira ocorre a formação de ligações éter entre o reagente e os constituintes da madeira (NORIMOTO e GRIL, 1993). Segundo Rowell (1983), após a reação inicial com o grupo hidroxílico da parede da célula, começa a formação do polímero, podendo causar ruptura da parede devido à alta massa adquirida. Os grupos hidrófilos da parede celular devido à modificação se tornam grupos acetatos, que passam a possuir característica hidrofóbica e consequentemente maior estabilidade dimensional. O efeito deste tratamento pode ser expresso pelo ganho de massa (WPG) (BLAUFEUR, 2019).

Durante a reação da esterificação ocorre a formação de um subproduto, o ácido acético (Figura 6). O subproduto é, em sua maior parte, removido do material modificado final (FODOR, LANKVELD e NÉMETH, 2017), pois o nariz humano é bastante sensível ao odor do ácido acético. Assim como a madeira não tratada, a madeira acetilada é composta apenas por carbono, hidrogênio e oxigênio, e contém constituintes absolutamente não tóxicos (HILL, 2006).

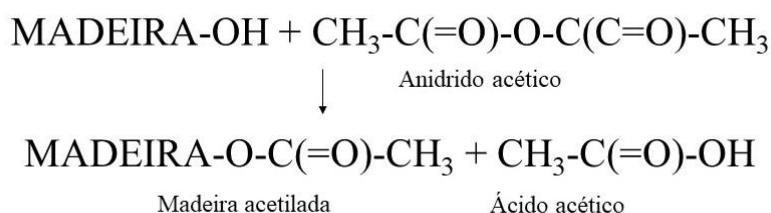


Figura 6. Reação da madeira com anidrido acético.

O processo de acetilação da madeira é um tratamento químico onde a reação é possibilitada pelo aquecimento, e em alguns casos é feito o uso de catalisadores fortes, dependendo do protocolo utilizado pode ocorrer degradação dos constituintes da parede celular. Como a celulose é o principal componente nas propriedades de resistência da madeira (STAMM, 1964), se este polímero for despolimerizado devido a condições severas de reação, ou recristalizado, ocorrerão grandes mudanças nas propriedades mecânicas da madeira. A matriz celulósica de hemiceluloses e ligninas também pode ser modificada resultando em plastificação, o que também causa grandes alterações nas propriedades mecânicas. Em alguns casos, essas alterações resultam do uso de um catalisador ácido oxidante forte e a perda de propriedades mecânicas não é desejada (ROWEL, 2006).

Diversos estudos ao longo dos anos comprovaram que o tratamento da madeira por meio do processo de acetilação melhora consideravelmente as propriedades físicas, mecânicas e biológicas do material. A madeira acetilada exibe uma resistência biológica consideravelmente aumentada aos fungos da podridão parda e branca (LARSSON, 2013; PAPADOPOULOS e HILL, 2002; MOHEBBY e MILITZ, 2010; ROWELL, 2012; ALEXANDER et al., 2014; ROWELL, 2016) assim como a cupins subterrâneos (ALEXANDER et al., 2014) e alta resistência ao ataque de brocas mesmo após 11 anos de exposição em campo (WESTIN et al., 2016).

Em uma reação com um grau de acetilação de 15% a 20% WPG promove um aumento na densidade de cerca de 5% a 20% (ROWEL, 1983). A cor de madeiras muito claras (como pinus, bordo, carvalho) geralmente escurece e a cor de madeiras escuras (como nogueira, cerejeira, teca) geralmente clareia devido à acetilação.

A madeira acetilada é comercializada hoje como um produto “verde” com vários benefícios ambientais (JONES E HILL, 2007; VAN DER LUGT et al., 2016). De acordo com um estudo recente de Van der Lug et al. (2016), a madeira acetilada tem uma pegada de carbono consideravelmente menor do que o aço e o concreto.

2.8 Efeito da modificação química na composição da madeira

A madeira é um material higroscópico que tem a capacidade de absorver e liberar água para a atmosfera, resultando em variações dimensionais, desde que esteja abaixo do ponto de saturação das fibras (PSF). Essa higroscopicidade é atribuída à natureza hidrofílica dos constituintes da parede celular, onde as hidroxilas presentes na celulose, hemicelulose e lignina são polares e podem formar ligações com moléculas de água. Essas variações dimensionais representam um desafio prático significativo no processamento e uso da madeira (GOMES et al., 2006).

Mediante a modificação química, é possível reduzir a suscetibilidade da madeira a variações dimensionais em resposta a mudanças de umidade. Isso ocorre porque as hidroxilas presentes na madeira são quimicamente modificadas e ligadas a outros componentes, o que as torna menos disponíveis para interagir com a água. Um dos métodos de modificação química mais promissores é a esterificação da madeira, sendo a acetilação com anidrido acético sem a presença de catalisador químico uma das técnicas mais estudadas nesse campo (HOMAN e BONGERS, 2004).

Na reação com anidrido acético, os grupos hidroxílicos presentes nos componentes da parede celular são convertidos em grupos acetato, que possuem características hidrofóbicas. Essa substituição dos grupos hidroxílicos por grupos acetato resulta em uma expansão permanente da madeira (HOMAN et al., 2000; STAMM, 1964). Conforme descrito por Rowell (1983), essa reação é relativamente simples, na qual o anidrido acético reage com os grupos hidroxílicos da madeira, produzindo ácido acético como subproduto.

A substituição de certos grupos hidroxila nos polímeros da parede celular por grupos acetila resulta na redução da camada primária. Ao esterificar alguns sítios hidroxila com grupos acetila, há uma diminuição na quantidade de sítios primários disponíveis para a sorção de água. Além disso, devido à acetilação, a fibra torna-se mais hidrofóbica, o que também pode resultar em uma redução dos sítios de ligação secundários (ROWELL, 2006).

O mecanismo de estabilidade dimensional resultante da acetilação está relacionado ao volume dos grupos acetila ligados aos grupos hidroxila presentes no polímero da parede celular. Devido ao inchamento da parede celular próximo ao seu volume original, ocorre uma redução do inchaço quando a água penetra na madeira. A madeira acetilada é capaz de absorver água por capilaridade e, em certa medida, na própria parede celular. Embora a molécula de água seja menor que o grupo acetila, pode ocorrer algum inchaço na madeira "completamente acetilada", porém esse inchaço não excede o limite elástico da parede celular (ROWELL, 2006).

A possibilidade de que a redução do inchaço causada pela modificação química esteja relacionada ao bloqueio de grupos OH foi uma teoria abordada anteriormente, no entanto, estudos realizados com uma variedade de reagentes de anidrido demonstraram de forma conclusiva que a estabilidade dimensional está relacionada apenas ao WPG, ou seja, ao volume da parede celular, e que a extensão da substituição dos grupos OH é irrelevante (JONES e HILL, 2007; LI et al., 2009).

Um estudo demonstrou que a mudança de volume da parede celular devido à acetilação (determinada por picnometria de hélio) era proporcional ao nível de reação; no entanto, a

mudança de volume aparente, medida pelas dimensões externas, não apresentava essa proporção (HILL e ORMONDROYD, 2004). Essa discrepância foi explicada considerando as alterações no volume do lúmen à medida que a modificação avançava. Em níveis baixos de modificação, o volume do lúmen aumentava, mas à medida que o WPG aumentava, essa tendência se invertia e o volume do lúmen diminuía, com a parede celular se expandindo em direção ao lúmen. Concluiu-se que não era possível determinar as alterações do volume da parede celular apenas pela medição das dimensões externas da amostra (HILL, 2006).

De acordo com Rowell (1983), ao alcançar ganhos de massa (WPG) de 20% a 25%, observa-se uma redução de cerca de 70% na expansão da madeira. A madeira acetilada possui uma maior densidade em comparação com a madeira não tratada, e ocorrem alterações na cor e no brilho do material. A variação na cor está relacionada às condições da reação e aos catalisadores que podem ter sido utilizados. Após a acetilação, obtêm-se ganhos de massa de aproximadamente 20%, o que resulta em um aumento do volume da parede celular da madeira (“bulking”), principalmente na camada S3 da parede secundária, e uma redução nas dimensões do lume (EVANS et al., 2000).

Existem alguns estudos que comprovam a eficácia da acetilação com anidrido acético na melhoria da estabilidade dimensional da madeira (GOMES et al., 2006; HILL, 2006; ROWELL, 2016; SARGENT, 2022; WÅLINDER et al., 2010). Um exemplo é a madeira sólida de pinus acetilada, que apresenta uma estabilidade dimensional medida como eficiência anti-inchamento (ASE) de 78% com um WPG de 19,7, após um teste de imersão em água de 5 dias (WÅLINDER et al., 2010). Rowell (2006) observou que em painéis de fibra de pinus com 5% de teor de resina fenólica, a taxa e a extensão do inchamento de espessura são consideravelmente reduzidas no mesmo nível de acetilação. Após 5 dias de imersão em água, os painéis de controle apresentam um inchamento de 36%, enquanto os painéis feitos com fibra acetilada apresentam um inchamento de menos de 4%, resultando em uma ASE de 93%. Além disso, ao final do teste e após a secagem, os painéis de controle apresentam um maior grau de inchamento irreversível em comparação aos painéis feitos com fibra acetilada (ROWELL, 2006).

Conforme o ganho de peso devido à acetilação aumentada, observa-se uma diminuição no teor de umidade da madeira. A Figura 7a ilustra que a redução no teor de umidade é proporcional ao aumento no teor de acetila, representado pelo ganho percentual de peso (WPG) do acetil adicionado (ROWELL, 2014). À medida que o nível de equilíbrio do teor de umidade diminui, a estabilidade dimensional da madeira aumenta, o que é refletido pela eficiência anti-inchamento (ASE) de forma proporcional (Figura 7b).

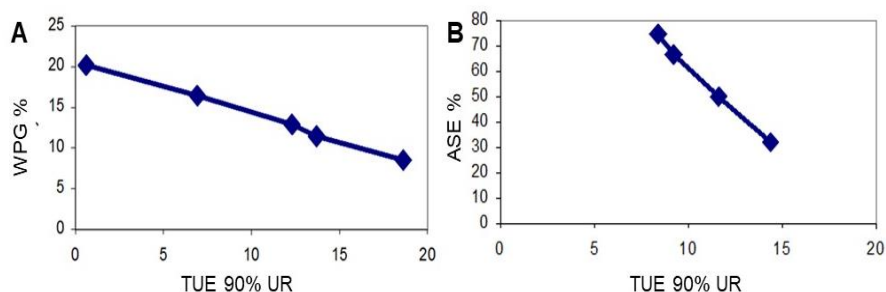


Figura 7. A- Relação entre teor de umidade de equilíbrio e ganho percentual em peso de acetil. B- Relação entre umidade de equilíbrio e eficiência anti-inchamento (ASE) (Fonte: adaptado ROWELL, 2014).

CAPÍTULO I

EFEITO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA POR ACETILAÇÃO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DA MADEIRA DE PINUS E MARUPÁ

RESUMO

O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito da modificação química por acetilação na densidade aparente, teor de umidade de equilíbrio, ponto de saturação das fibras e estabilidade dimensional da madeira de pinus e marupá. Foram confeccionadas amostras das duas espécies nas dimensões de 25x30x50 mm que foram acetiladas com anidrido acético aquecidas a duas diferentes temperaturas: 100 ou 120 °C e mantidas por 1 hora ou por 2 horas. Foram testados três métodos de secagem antes da acetilação: madeira seca em estufa a 103+/- 2°C; madeira seca em estufa a 60 °C com a aplicação de vácuo a -720 mmHg; Madeira seca com pentóxido de fósforo (P₂O₅) em temperatura ambiente. O ganho percentual de peso (WPG) foi calculado para determinar a eficiência da acetilação. A densidade aparente, o teor de umidade de equilíbrio, as contrações lineares (tangencial, radial e longitudinal) e volumétrica e o ponto de saturação das fibras foram determinadas através de acordo com a norma ABNT NBR 7190/22. O tratamento por acetilação com os maiores WPG reduziram o inchamento da madeira nas diferentes direções (volumétrico, tangencial e radial), diminuíram a umidade de equilíbrio e o Ponto de saturação das fibras para as duas espécies estudadas. A densidade aparente diminuiu nos tratamentos de 1 hora e aumentou nos tratamentos de 2 horas, para as duas espécies estudadas.

Palavras-chave: acetilação, densidade aparente, estabilidade dimensional, ponto de saturação.

1. INTRODUÇÃO

A madeira é um material de grande importância em diversas aplicações, devido às suas propriedades únicas e renováveis. No entanto, a natureza higroscópica da madeira a torna suscetível a variações dimensionais em resposta a mudanças no teor de umidade, o que pode levar a problemas estruturais e estéticos. Para contornar essas limitações, a modificação química da madeira tem sido amplamente investigada como uma abordagem promissora para melhorar suas propriedades físicas e durabilidade.

Dentre as técnicas de modificação química, a acetilação tem se destacado como um método eficiente para alterar as características da madeira. A acetilação envolve a substituição dos grupos hidroxila na estrutura da parede celular por grupos acetila, resultando em alterações significativas nas propriedades físicas da madeira. A introdução desses grupos químicos modifica a interação da madeira com a água, reduzindo sua capacidade de absorção e liberação de umidade. Como resultado, a madeira acetilada apresenta uma menor variação dimensional em resposta a mudanças no ambiente.

Além da estabilidade dimensional, a acetilação também pode afetar outras propriedades físicas da madeira. Estudos indicam que essa modificação química pode aumentar a resistência à umidade, alterar a dureza superficial e a cor da madeira, abrindo possibilidades para aplicações estéticas e funcionais.

Embora a acetilação apresente diversos benefícios, é importante considerar os desafios associados a essa técnica. A modificação química pode influenciar o processamento da madeira, afetando sua colagem, usinagem e outras operações de fabricação. Portanto, é fundamental compreender os efeitos da acetilação em todas as etapas da cadeia produtiva da madeira, desde o processamento até a aplicação final.

Compreender os efeitos da acetilação nas propriedades físicas da madeira é essencial para a utilização eficiente desse processo de modificação química e para o desenvolvimento de produtos de alta qualidade e durabilidade. Nesse contexto, este capítulo tem como objetivo avaliar o efeito da acetilação nas propriedades físicas da madeira de pinus e marupá.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Fatores que afetam a estabilidade dimensional da madeira

A madeira, sendo um biomaterial renovável, é amplamente utilizada em diversas aplicações devido à sua relação resistência-peso, facilidade de processamento e apelo estético. Os principais componentes da madeira são a celulose, a hemicelulose e a lignina, que compõem a parede celular e são responsáveis pelas propriedades físicas, mecânicas e químicas exibidas pela madeira. A celulose e a hemicelulose possuem natureza hidrofílica, devido à presença de grupos hidroxila e outros grupos contendo oxigênio, que atraem a umidade e participam das ligações de hidrogênio (ROWELL, 1983). Como resultado, o teor de umidade da madeira varia de acordo com a temperatura e a umidade do ambiente. Essas variações no teor de umidade da madeira causam instabilidade dimensional e podem resultar em sérios problemas de utilização, limitando suas aplicações.

A estabilidade dimensional refere-se às mudanças nas dimensões da madeira devido às variações no teor de umidade, e está diretamente relacionada à capacidade da madeira de interagir com o ambiente. A estabilidade dimensional é considerada uma das propriedades mais importantes dos produtos de madeira e é objeto de pesquisa em todo o mundo visando melhorias (SARGENT, 2022).

Quando a madeira passa pelo processo de secagem, atingindo níveis de umidade inferiores ao ponto de saturação das fibras, ocorre uma redução gradual de volume, conhecida como retração (Figura 8). Em condições de ganho de umidade, ocorre o fenômeno oposto, chamado de inchamento (Figura 9). Esses processos de retração e inchamento ocorrem nas três direções principais da madeira, sendo a variação dimensional menor na direção axial, seguida pela direção radial e tangencial (REZENDE, 2009; ALMEIDA, 2015).

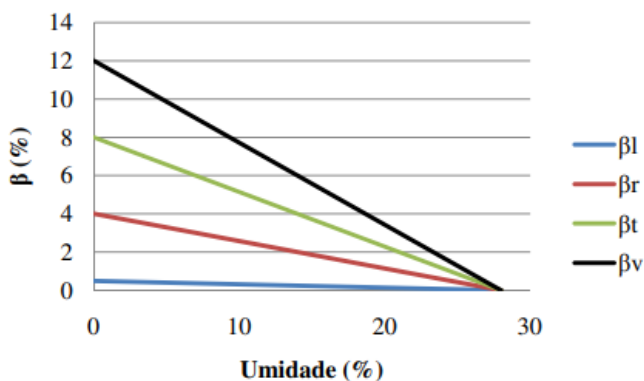


Figura 8. Retratibilidade da madeira nas três direções convencionadas e volumétrica: β_l : longitudinal; β_r : radial; β_t : tangencial; β_v : volumétrica. Fonte: ALMEIDA (2015).

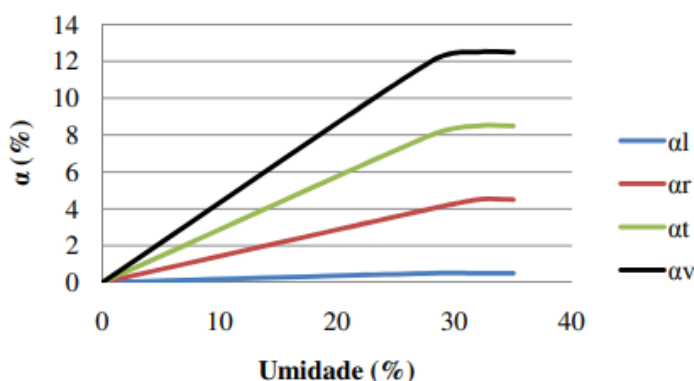


Figura 9. Inchamento da madeira nas três direções: α_l : inchamento na direção longitudinal; α_r : inchamento na direção radial; α_t : inchamento na direção tangencial; α_v : inchamento volumétrico. Fonte: ALMEIDA (2015).

A compreensão de como a umidade penetra na madeira e se move dentro dela é fundamental. Embora a madeira seja um material poroso, com um volume vazio de cerca de 60-70%, sua permeabilidade ou fluxo de água varia consideravelmente. Isso ocorre devido à estrutura altamente anisotrópica das células e aos canais microscópicos entre elas (MILLER e BOXALL, 1984). A umidade penetra na madeira de duas formas: por ação capilar, como água líquida, ou como umidade presente na atmosfera circundante. Devido à natureza higroscópica da madeira, ela atrai a umidade, que se liga aos polímeros da parede celular por meio de ligações de hidrogênio (ROWELL, 1983). Conforme a umidade é absorvida pela parede celular, o volume da madeira aumenta de forma proporcional à quantidade de água adicionada (TIEMANN, 1944; STAMM, 1964). Esse aumento de volume é conhecido como inchamento da madeira e continua até que a célula atinja o ponto de saturação das fibras (FSP). Acima do FSP, a água presente é considerada água livre e não contribui para o aumento do inchamento. Esse processo é reversível e a madeira encolhe quando perde umidade abaixo do FSP.

De acordo com a teoria de sorção de Dent, a água é adicionada aos polímeros da parede celular em camadas individuais (DENT, 1977). As hemiceluloses são os polímeros mais higroscópicos da parede celular e são altamente acessíveis à umidade, sendo frequentemente o local inicial de absorção de água. As moléculas de água penetram na parede celular e estabelecem ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila disponíveis. A umidade é absorvida como moléculas de água primárias.

A umidade provoca a "descompactação" das cadeias poliméricas hidrofílicas, abrindo a estrutura celular (CAULFIELD, 1978). Esse processo continua até que a parede celular esteja completamente saturada de água ligada. As ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila nas hemiceluloses, celulose e lignina estão constantemente em mudança. À medida que a umidade é absorvida pela parede celular, o volume da madeira aumenta quase proporcionalmente à quantidade de água adicionada (TIEMANN, 1944; STAMM, 1964). O inchamento da madeira continua até que a matriz celular atinja o ponto de saturação das fibras (FSP), e a água presente além do FSP é considerada água livre na estrutura porosa e não contribui para o aumento do inchamento. Esse processo é reversível, e a madeira encolhe à medida que perde umidade abaixo do FSP.

A Figura 10 ilustra o mecanismo de adição de moléculas de água à parede celular da madeira. Na Figura 10A, as moléculas de água penetram na parede celular e estabelecem ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila disponíveis. Na Figura 10B, ocorre a "descompactação" das cadeias poliméricas hidrofílicas. Na Figura 10C, ocorre a sorção de moléculas de água primárias e secundárias, e a Figura 10D ilustra a água totalmente ligada aos grupos hidroxila na parede celular. As ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila nas hemiceluloses, celulose e lignina estão em constante mudança.

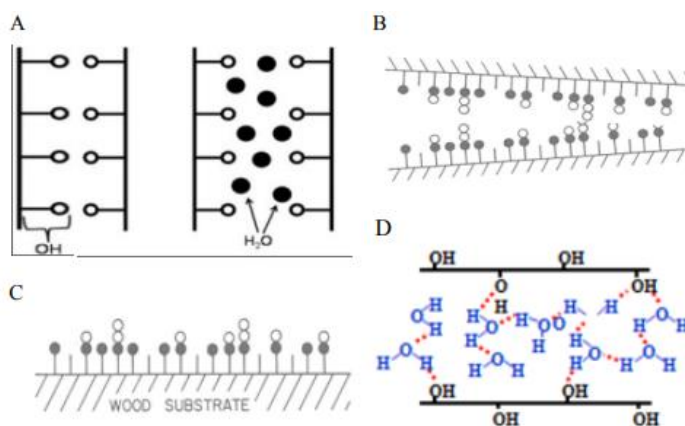


Figura 10. Modelos de água adicionados à parede celular da madeira: A – Moléculas de água entrando na parede celular da madeira, B – moléculas de água descompactando cadeias poliméricas hidrofílicas, C – água se ligando à parede celular como água primária ou secundária, D – célula totalmente hidratada parede no ponto de saturação da fibra. Fonte: ROWELL (2016).

Segundo Walker et al. (1993), a menor variação dimensional na direção radial em comparação com a tangencial pode ser explicada por alguns fatores. Um deles é a presença de parênquima radial, que melhora a estabilidade dimensional nessa direção. Além disso, a presença de um maior número de pontuações (conexões entre as fibras) na parede celular das células radiais força as microfibrilas a contorná-las, resultando em desvios em sua orientação. A alternância entre lenho inicial e tardio (anéis de crescimento) também contribui para a estabilidade dimensional da madeira na direção radial.

Na análise das propriedades físicas da madeira relacionadas à variação dimensional, alguns parâmetros são utilizados. O Coeficiente de Retratibilidade Volumétrica é um desses parâmetros e representa a perda percentual de volume em relação à perda percentual de massa durante a secagem da madeira a partir do Ponto de Saturação das Fibras (PSF). O Coeficiente de Inchamento Volumétrico é um parâmetro análogo, porém medido a partir de umidade zero. O coeficiente de anisotropia representa a relação entre a variação dimensional percentual nas direções tangencial e radial da madeira. Essas deformações ocorrem de maneira diferente, e um coeficiente de anisotropia maior indica uma maior suscetibilidade a defeitos de secagem, como tortuosidade, empenamento e rachaduras (WALKER et al., 1993).

Além disso, a densidade básica e aparente da madeira podem influenciar sua estabilidade dimensional. Estudos mostram que há uma correlação entre o inchamento volumétrico total e essas densidades, assim como entre a retração volumétrica total e a densidade básica da madeira, devido às mudanças no teor de umidade (MELO e SIQUEIRA, 1992; PLIURA et al., 2005; BATISTA et al., 2010). Pesquisas conduzidas por Almeida et al. (2015) comprovaram essa correlação entre a retratibilidade volumétrica percentual total e a densidade aparente da madeira anidra em espécies tropicais brasileiras como *Cedrella* sp., *Cassia ferruginea* e *Vataireopsis araroba*.

2.2 Efeitos da acetilação da madeira na estabilidade dimensional

A madeira é um material higroscópico que tem a capacidade de absorver e perder água para a atmosfera, resultando em variações dimensionais, desde que esteja abaixo do ponto de saturação das fibras (PSF). Essa capacidade de absorção de água está relacionada à natureza hidrofílica dos componentes da parede celular, como celulose, hemiceluloses e lignina, que possuem grupos hidroxila capazes de se ligar a moléculas de água. Essas variações dimensionais representam um desafio prático no processamento e uso da madeira (GOMES et al., 2006).

As mudanças dimensionais são particularmente problemáticas em compósitos de madeira em comparação com a madeira sólida. Os compósitos não apenas toleram o inchamento normal da madeira (que é reversível), mas também um inchaço adicional causado pela liberação de tensões compressivas residuais presentes, por exemplo, nos painéis durante o processo de prensagem do compósito (que é irreversível). A sorção de água pode causar tanto inchaço reversível quanto irreversível (ROWELL, 2006).

Uma abordagem para reduzir a tendência da madeira de passar por variações dimensionais com mudanças na umidade é a modificação química. Por meio dessa modificação, as hidroxilas da madeira podem ser ligadas a outros componentes, reduzindo sua disponibilidade para interagir com a água. Um dos métodos mais promissores de modificação química é a acetilação da madeira, que envolve o tratamento com anidrido acético, geralmente sem a presença de catalisador químico (HOMAN e BONGERS, 2004).

Na reação de acetilação, os grupos hidroxílicos presentes nos componentes da parede celular da madeira são convertidos em grupos acetato, que possuem características hidrofóbicas, essa substituição resulta em uma expansão permanente da madeira (HOMAN et al., 2000 e STAMM, 1964). De acordo com Rowell (1983), essa reação é simples, na qual o anidrido acético reage com os grupos hidroxílicos da madeira, produzindo ácido acético como subproduto (Figura 11).

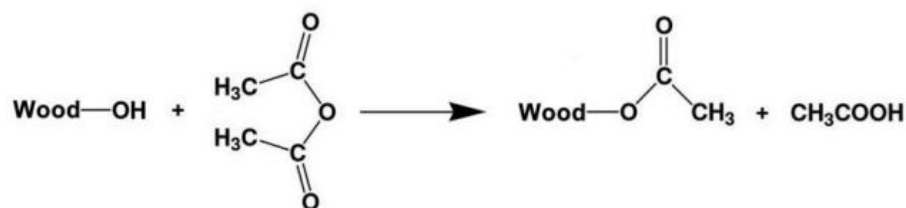


Figura 11. Reação principal de acetilação na madeira.

A acetilação da madeira tem demonstrado ser eficaz na redução da variação dimensional causada pelas alterações no teor de umidade. Isso ocorre devido à substituição de grupos hidroxila pelos grupos acetila, o que reduz a capacidade de absorção de água pela madeira. Como resultado, a madeira acetilada apresenta uma menor tendência de inchar ou retrair em resposta a mudanças na umidade do ambiente (HILL, 2006).

A estabilidade dimensional da madeira acetilada é comprovada por meio de diversos estudos como o realizado por Rowell, 2006 que mostrou que a acetilação do pinho sólido resultou em uma eficiência anti-inchamento (ASE) de 78% em um ganho de massa de 19,7%, após um teste de imersão em água de 5 dias. Além disso, painéis de fibra de pinho feitos com fibra acetilada mostraram um inchamento de menos de 4% em comparação com um inchamento de 36% nos painéis de controle, resultando em uma ASE de 93%.

É importante ressaltar que a madeira a ser tratada com acetilação deve apresentar um teor de umidade abaixo de 5% para garantir uma reação eficaz. Além disso, a acetilação da madeira resulta em um aumento na densidade e pode causar alterações na cor e no brilho do material. No geral, a acetilação com anidrido acético tem se mostrado uma abordagem promissora para melhorar a estabilidade dimensional da madeira, reduzindo sua suscetibilidade a variações de umidade e oferecendo benefícios significativos em várias aplicações (ROWELL, 2012).

É correto afirmar que, à medida que ocorre o ganho de peso devido à acetilação, o teor de umidade de equilíbrio da madeira acetilada diminui. Isso significa que a madeira acetilada tem uma menor capacidade de absorver umidade do ambiente em comparação com a madeira não acetilada. Essa diminuição no teor de umidade está diretamente relacionada ao aumento no teor de acetilação, representado pelo ganho percentual em peso (WPG) do acetil adicionado (HILL, 2006).

Segundo Rowell (2014) Essa redução no teor de umidade de equilíbrio da madeira acetilada resulta em uma maior estabilidade dimensional, medida pela eficiência anti-inchamento (ASE). A Figura 12b mostra que a ASE aumenta proporcionalmente à diminuição no teor de umidade de equilíbrio da madeira acetilada. Isso indica que a acetilação da madeira não apenas substitui os grupos hidroxila por grupos acetila, mas também influencia o comportamento higroscópico da madeira, resultando em uma melhor estabilidade dimensional. Esses resultados sugerem que a localização específica dos grupos acetila na estrutura da parede celular não é o único fator importante para a estabilidade dimensional. A redução no teor de umidade de equilíbrio da madeira acetilada contribui significativamente para sua maior estabilidade dimensional em comparação com a madeira não acetilada.

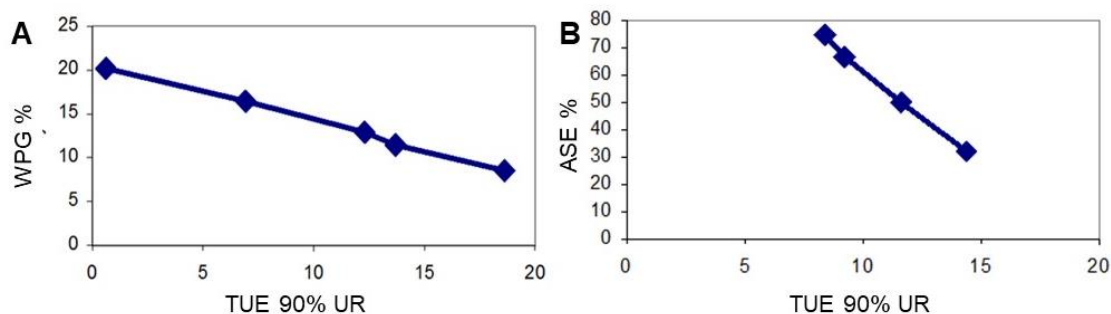


Figura 12. A- Relação entre teor de umidade de equilíbrio (TUE) e ganho percentual em peso de acetil. B- Relação entre umidade de equilíbrio (TUE) e eficiência antiencolhimento (ASE) na umidade de 90%. (Fonte: adaptado ROWELL, 2014).

Os estudos demonstram que à medida que o peso do acetil aumenta, a madeira apresenta um aumento de volume. Isso indica que a acetilação leva a um inchamento da madeira, provavelmente devido à substituição de grupos hidroxila por grupos acetila na parede celular. Essa substituição resulta em um aumento do volume da madeira acetilada em comparação com a madeira não acetilada (HILL, 2006).

Essas evidências reforçam a noção de que a acetilação da madeira resulta em uma redução da higroscopicidade e em uma maior estabilidade dimensional, tornando-a mais adequada para aplicações onde a variação dimensional é indesejada.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material madeira

O presente estudo foi conduzido no Laboratório de Modificação Físico-Química e no Laboratório de Propriedades Físico-Mecânicas da Madeira, localizado no Instituto de Florestas da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, situado na cidade de Seropédica. Para a realização dos experimentos, foram utilizadas amostras de madeiras provenientes de duas espécies diferentes: *Pinus* sp. (pinus) e *Simarouba amara* Aubl (marupá). Essas amostras foram adquiridas no comércio local na forma de sarrafos com dimensões iniciais de 60x60x3000 mm, as quais foram processadas e reduzidas para as dimensões de 50x50x450 mm. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em uma sala climatizada com temperatura de 22°C e umidade relativa de 65%. Posteriormente, corpos de prova foram confeccionados em diferentes dimensões, de acordo com os ensaios a serem realizados: 25x30x50 mm (radial × tangencial × longitudinal) para ensaios de estabilidade dimensional, 20x20x10 mm para ensaios biológicos e ripas ou régua nas dimensões de 5x35x300 mm para os demais ensaios. Todo o material permaneceu em ambiente climatizado até o equilíbrio.

3.2 Acetilação da madeira

As amostras passaram primeiramente por três diferentes metodologias de secagem, com o objetivo de deixar a madeira com teor de umidade abaixo de 5%. Essa etapa é necessária pelo fato de o grupo hidroxílico da água ser mais reativo que o grupo hidroxílico disponível na madeira, fazendo com que a hidrólise seja mais rápida que a substituição durante a reação (ROWELL, 1990) fazendo com que a presença da água na madeira acarrete uma diminuição da eficiência do tratamento e desperdício de reagente. Três diferentes métodos de secagem foram testados para identificar a influência dessa etapa na possível degradação dos componentes celulares, assim como na eficiência do processo. Os métodos de secagem testados foram:

madeira seca em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$; madeira seca em estufa a 60°C com a aplicação de vácuo a -720 mmHg ; Madeira seca com pentóxido de fósforo (P_2O_5) em temperatura ambiente (Figura 13).

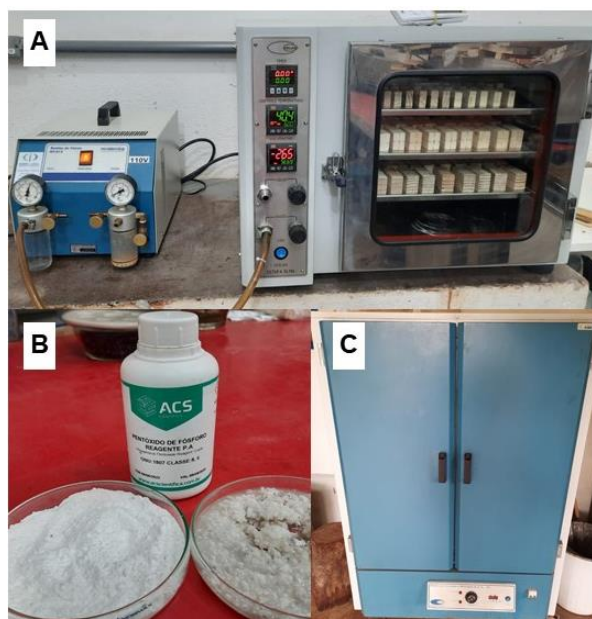


Figura 13. Métodos de secagem das amostras. A- Secagem em estufa a 60°C com a aplicação de vácuo. B- Secagem com pentóxido de fósforo (P_2O_5) em temperatura ambiente. C- Secagem convencional em estufa a $103^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

Após a etapa de secagem, as amostras de madeira foram acetiladas usando anidrido acético PA ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) (concentração de 97%) em diferentes condições. Para o processo de acetilação as amostras secas foram colocadas em tanque de aço inoxidável de 18,5 L, submersas em anidrido acético e submetidas a vácuo com -720 mmHg por 30 minutos. Após a retirada do vácuo, elas foram então submetidas a uma pressão de 1,5 MPa por 1 hora em temperatura ambiente. Após a remoção do anidrido acético o tanque de aço inoxidável contendo as amostras saturadas foi aquecido a duas diferentes temperaturas: 100 ou 120°C e mantido por 1 hora ou por 2 horas. Após a acetilação, o tanque foi resfriado a 30°C . As amostras de madeira acetilada foram mantidas no reator e lavadas com água corrente por 72 horas para remover o anidrido acético residual não reagido e o ácido acético gerado. A madeira acetilada foi então seca a vácuo a $-0,07\text{ MPa}$ até peso constante (Figura 14.)



Figura 14. Etapas da metodologia de acetilação da madeira. A- Anidrido acético PA. B- Aplicação de vácuo em tanque de aço inoxidável para impregnação das amostras. C- Aplicação de pressão. D- Estufa de aquecimento.

A distribuição dos tratamentos é descrita na tabela 1.

Tabela 1. Distribuição dos tratamentos por acetilação em madeira de pinus e marupá.

Pinus e Marupá					
Secagem	Não-tratadas	Tempo 1 hora		Tempo 2 horas	
		100 °C	120 °C	100 °C	120 °C
P ₂ O ₅	x	T1	T2	T3	T4
Estufa a 105 °C	x	T5	T6	T7	T8
Estufa a vácuo a 60 °C	x	T9	T10	T11	T12
Madeira Natural (Controle)	T13	x	x	x	x

3.3 O ganho percentual de peso

O ganho percentual de peso (WPG) da madeira acetilada sob diferentes temperaturas e tempos de tratamento foi determinado com base no peso seco antes e depois da acetilação. O ganho percentual de peso foi calculado com base na Equação 1.

$$WPG = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\% \quad (1)$$

Onde W_2 é o peso seco em estufa da madeira acetilada e W_1 é o peso seco da madeira antes da acetilação.

3.4 Propriedades físicas

3.4.1 Determinação da densidade aparente

A densidade aparente das amostras foi determinada de acordo com a NBR 7190 (ABNT, 2022). A densidade aparente é a razão entre a massa e o volume em uma determinada umidade (Equação 2). A condição do ambiente foi de 20 °C e 65% UR.

$$\rho_{ap} = \frac{m_{TU\%}}{V_{TU\%}} \quad (2)$$

Em que: ρ_{ap} é a densidade aparente; $m_{TU\%}$ é a massa em um determinado teor de umidade; $V_{TU\%}$ é o volume em uma determinada umidade.

3.4.2 Determinação da umidade de equilíbrio

A umidade de equilíbrio foi determinada de acordo com a NBR 7190 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997) de acordo com a Equação 3. Os corpos de prova foram acondicionados em sala climatizada (21 °C e 65% UR) para entrarem em equilíbrio com o meio. A massa anidra foi obtida após as amostras serem secas em estufa a 103 ±2 °C.

$$UE(\%) = \frac{m_i - m_s}{m_s} \times 100 \quad (3)$$

Em que: $UE(\%)$ é a umidade de equilíbrio da madeira; m_i é a massa inicial em condição climatizada; m_s é a massa anidra.

3.4.3 Ensaio de estabilidade dimensional

De acordo com a norma ABNT NBR 7190/22, a estabilidade dimensional da madeira é caracterizada pelas propriedades de retração e inchamento. Para os ensaios de estabilidade dimensional foram produzidas amostras nas dimensões de 25x30x50 mm (radial × tangencial × longitudinal) em corte ortogonal aos eixos principais da madeira. Foi utilizado balança digital com precisão de 0,0001 gramas e micrômetro digital com precisão de 0,001 mm.

O ciclo de imersão foi iniciado com os corpos de prova tratados sendo secos em estufa laboratorial a 103 ± 2°C até massa constante. Em seguida, as amostras foram dispostas em sala climatizada a 22°C e 65% UR. Por último, foram imersas em água em um dessecador, onde se realizou, de forma intermitente, a aplicação de vácuo, para que ocorresse a saturação. Ao final de cada etapa, as amostras foram pesadas e tomadas suas dimensões. A partir de então, as retrações tangencial, radial, longitudinal, volumétrica e coeficiente de anisotropia foram determinados.

Para determinação das porcentagens de inchamento total ou deformações específicas de inchamento ($\epsilon_{i,j}$), com $j=1$ para a direção longitudinal, $j=2$ para a direção radial e $j=3$ para a direção tangencial, usa-se a Equação 4:

$$\epsilon_{i,j} = ((L_{i,sat} - L_{i,sec}) / L_{i,sec}) \cdot 100 \quad (4)$$

Em que: $L_{i,sat}$ = dimensão linear, para umidade igual ou superior ao ponto de saturação das fibras; $L_{i,sec}$ = dimensão linear, para umidade igual a 0%.

Pode-se também determinar a variação volumétrica (ΔV) em função das dimensões do corpo de prova com umidade igual ou superior ao ponto de saturação das fibras PS (V_{sat}) e com umidade de 0% (V_{seca}), utilizando a Equação 5:

$$\Delta V = ((V_{sat} - V_{seca}) / V_{seca}) \cdot 100 \quad (5)$$

Em que: $V_{\text{sat}} = L1_{,\text{sat}} \cdot L2_{,\text{sat}} \cdot L3_{,\text{sat}}$; $V_{\text{seca}} = L1_{,\text{seca}} \cdot L2_{,\text{seca}} \cdot L3_{,\text{seca}}$.

3.4.4 Determinação do ponto de saturação das fibras (PSF)

O ponto de saturação das fibras (PSF) foi estimado a partir da combinação das medições de inchamento e do teor de umidade, em diferentes umidades relativas e em conjunto com a determinação do inchamento máximo em água. A relação entre o teor de umidade e o inchamento é quase constante para diferentes umidades relativas. Multiplicando-se o valor médio desta relação pelo valor máximo de inchamento, determina-se o teor de umidade correspondente ao PSF.

3.5 Análise estatística

A análise estatística foi realizada no programa STATISTIC 10.0 para verificar o efeito da temperatura, tempo de tratamento e tipo de secagem nas propriedades da madeira. Quando as variáveis dependentes apresentaram distribuição normal e homogeneidade das variâncias e, os dados foram submetidos à análise de variância (Anova) utilizando o teste de Tukey a 95% de probabilidade para comparação das médias, se significativo.

Quando os parâmetros analisados não atenderam os pressupostos da Anova, foi utilizado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis; e quando as variâncias não foram homogêneas pelos testes de Kolmogorov Smirnov e Brown-Forsythe os dados foram representados em gráficos *boxplot*. Todos os testes foram considerados ao nível de 5% de significância.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O ganho percentual em peso (WPG) das amostras de madeira foi usado como um indicador da extensão da acetilação da madeira. Em geral, um maior WPG indicou maior grau de acetilação, ou seja, mais grupos hidroxila foram substituídos e uma estabilidade dimensional melhorada da madeira acetilada resultante seria esperada.

As variâncias de WPG não apresentaram homogeneidade pelo teste de Brown-Forsythe ($p > 0,05$), por essa razão, foram gerados gráficos *boxspot* que apresentam a variação das medianas da madeira acetilada para as duas espécies (Figura 15 e 16). Os maiores WPG da madeira acetilada foram encontrados nos tratamentos a 2 horas com temperatura de 120°C enquanto os menores foram observados nos tratamentos a 1 hora com temperaturas de 100 e 120°C. O que corrobora com a afirmação de Chai et al. (2017), de que uma temperatura de acetilação mais alta resulta em uma maior extensão de acetilação da madeira.

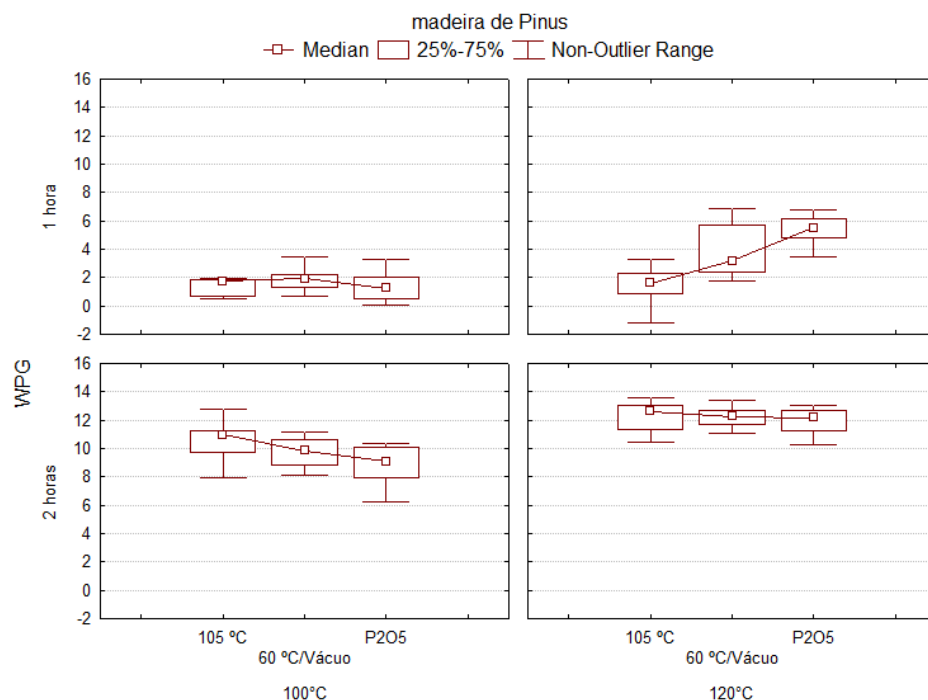


Figura 15. Ganho de percentual de peso após acetilação (WPG) nos diferentes tratamentos para madeira de Pinus.

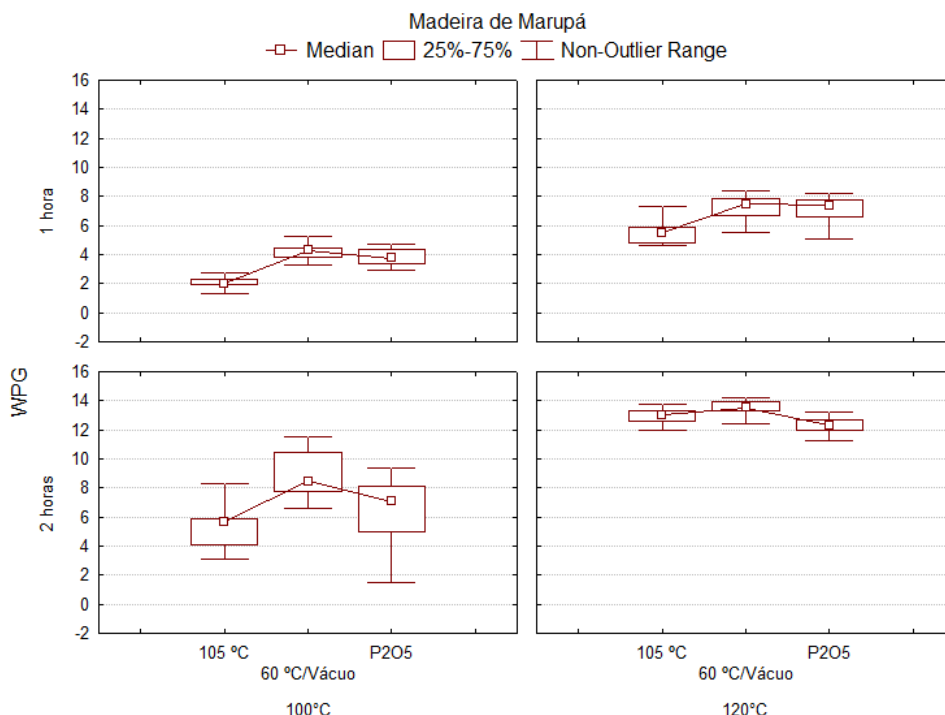


Figura 16. Ganho de percentual de peso após acetilação (WPG) nos diferentes tratamentos para madeira de Marupá.

Um ganho de peso médio de 12,1% e 13,5% foi alcançado em um tempo de reação de 2 h a 120 °C para a madeira de pinus e marupá respectivamente. Esses valores são semelhantes aos encontrados por Sun et al. (2019) com madeira de *Pinus* sp. e superiores aos do *Pinus radiata* acetilado sem catalisador (SETHY et al., 2012), principalmente devido a diferentes processos de acetilação.

É comumente conhecido que ao acetilar o cerne, obtém-se um WPG de 12-20%, em comparação com o alburno que pode ter um WPG de 20-25% (LARSSON, 2013), levando a uma diferença dimensional para a madeira quando inchada. Considerando-se que as madeiras utilizadas no estudo foram oriundas de madeira já processada em forma de sarrafos, pode-se concluir que a maior parte do material foi proveniente de cerne, diante do percentual de acetilação observado e esperado.

É possível observar que o efeito da secagem variou com o tempo e temperatura de tratamento e apresentou comportamento diferente em função da espécie. Entretanto, nos tratamentos com maiores percentuais de WPG (120 °C por 2h), os métodos de secagem não apresentaram diferença estatística significativa ($p > 0,05$) para madeira de pinus, o que indica que qualquer um dos três métodos foi eficaz na acetilação para essa espécie. Já para madeira de marupá o melhor método de secagem foi o em estufa a 60 °C com aplicação de vácuo contínuo.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de densidade aparente da madeira de pinus no teor de equilíbrio higroscópico antes e depois do tratamento por acetilação, por análise de dados pareados. É possível observar que em todos os tratamentos com o tempo de 1 hora, os quais apresentaram menor percentual de ganho de massa após a acetilação, ocorreu uma redução na densidade da madeira, enquanto nos tratamentos de 2 horas, com maiores WPG, houve um aumento da densidade aparente.

Tabela 2. Resultados da densidade aparente para madeira de *Pinus* sp no teor de equilíbrio higroscópico antes e depois do tratamento por acetilação.

Tempo	Temperatura	Secagem	Densidade			Densidade			Valores de t	WPG (%)
			Não acetilada			Pós acetilação				
			(g/cm ³)			(g/cm ³)				
1h	100°C	P ₂ O ₅	0,514	Aa [#]	0,067	0,495	Ab	0,060	9,00	1,4
		105 °C	0,513	Aa	0,070	0,494	Ab	0,067	8,31	1,4
		60 °C+Vácuo	0,517	Aa	0,071	0,503	Ab	0,069	4,58	1,7
	120°C	P ₂ O ₅	0,513	Aa	0,057	0,505	Ab	0,054	3,83	5,3
		105 °C	0,513	Aa	0,068	0,498	Ab	0,064	5,59	1,4
		60 °C+Vácuo	0,514	Aa	0,064	0,504	Ab	0,059	4,34	4,0
2h	100°C	P ₂ O ₅	0,513	Aa	0,063	0,511	Aa	0,058	0,77	8,7
		105°C	0,513	Ab	0,065	0,516	Aa	0,064	-2,81	10,6
		60 °C+Vácuo	0,504	Aa	0,064	0,502	Aa	0,062	1,05	9,7
	120°C	P ₂ O ₅	0,513	Ab	0,060	0,522	Aa	0,056	-9,99	12,0
		105 °C	0,517	Ab	0,065	0,525	Aa	0,064	-4,80	12,3
		60 °C+Vácuo	0,513	Ab	0,064	0,517	Aa	0,063	-3,98	12,2

[#] Médias seguidas pela mesma letra maiúscula nas linhas, ou letras minúsculas nas colunas, não diferem entre si (Tukey, $p > 0,05$). Valores sobrescritos entre as colunas se referem ao desvio padrão.

Segundo Rowell (2016), a acetilação aumenta o peso da madeira, o que também aumenta sua densidade, dando-lhe maior resistência à compressão e propriedades de dureza. Este fenômeno corrobora com o fato de o aumento da densidade ter sido observado nos tratamentos com maiores WPG.

É importante ressaltar que a redução na densidade aparente observada nos casos de baixos percentual de ganho de peso, pode ocorrer devido à limitada quantidade de grupos acetila incorporados na estrutura da madeira. Em comparação com tratamentos com ganhos de peso mais altos, as mudanças estruturais podem não ser tão significativas, levando a uma redução proporcionalmente menor na densidade aparente.

O mesmo padrão de aumento da densidade aparente nos tratamentos de 2 horas também foi observado para madeira de marupá, como é possível observar na Tabela 3. O que mostra

que o tempo de tratamento é um dos fatores críticos que influenciam a acetilação da madeira. Este processo envolve a reação dos grupos hidroxila na madeira com o anidrido acético, substituindo esses grupos por grupos acetila. Quanto mais longo for o tempo de tratamento, maior é a probabilidade de que ocorra uma substituição mais completa dos grupos hidroxila, resultando em uma acetilação mais eficaz da madeira. Além disso, a duração do tratamento também afeta a profundidade com que o anidrido acético penetra na estrutura da madeira. Tratamentos mais prolongados permitem uma penetração mais profunda, garantindo uma acetilação mais uniforme em toda a amostra de madeira (SARGENT, 2022).

Tabela 3. Resultados da densidade aparente para madeira de Marupá no teor de equilíbrio higroscópico antes e depois do tratamento por acetilação.

Tempo	Temperatura	Secagem	Densidade			Densidade			Valores de t	WPG (%)
			Não acetilada (g/cm ³)			Pós acetilação (g/cm ³)				
1h	100°C	P ₂ O ₅	0,445	Aa [#]	0,06	0,442	Aa	0,06	1,94	3,8
		105 °C	0,443	Aa	0,07	0,428	Ab	0,07	9,98	2,1
		60 °C + Vácuo	0,444	Aa	0,07	0,437	Ab	0,07	7,16	4,3
	120°C	P ₂ O ₅	0,434	Aa	0,05	0,435	Aa	0,05	-0,73	7,3
		105°C	0,443	Aa	0,06	0,440	Ab	0,06	2,67	5,5
		60 °C + Vácuo	0,444	Aa	0,06	0,446	Aa	0,06	-1,15	7,4
2h	100°C	P ₂ O ₅	0,436	Ab	0,06	0,445	Aa	0,06	-4,44	5,3
		105 °C	0,446	Aa	0,06	0,447	Aa	0,06	-1,14	13,0
		60 °C + Vácuo	0,444	Ab	0,06	0,451	Aa	0,06	-6,17	8,6
	120°C	P ₂ O ₅	0,443	Ab	0,06	0,454	Aa	0,06	-13,28	12,3
		105 °C	0,439	Ab	0,06	0,449	Aa	0,06	-11,85	13,0
		60 °C + Vácuo	0,439	Ab	0,06	0,451	Aa	0,06	-14,70	13,5

[#] Médias seguidas pela mesma letra maiúscula nas linhas, ou letras minúsculas nas colunas, não diferem entre si (Tukey, p > 0,05). Valores sobrescritos entre as colunas se referem ao desvio padrão.

Na reação de acetilação, os grupos hidroxílicos presentes nos componentes da parede celular da madeira são convertidos em grupos acetato, que possuem características hidrofóbicas. Essa substituição dos grupos hidroxílicos pelos grupos acetato resulta em uma expansão permanente da madeira (HOMAN et al., 2000; STAMM, 1964).

Com os resultados observados na Tabelas 4 e na Tabela 5, fica evidente que tanto na madeira de pinus quanto na de marupá, há uma redução no inchamento da madeira em diferentes direções (volumétrico, tangencial e radial). Essa redução é mais significativa nos tratamentos em que a madeira é submetida à acetilação por 2 horas a temperaturas de 100 e 120 °C. Nestas condições, são alcançados os maiores níveis de WPG (grau de eficiência da acetilação), indicando que a acetilação aumenta a estabilidade dimensional da madeira. Além disso, essa melhora na estabilidade dimensional é mais pronunciada nos tratamentos que resultam em níveis mais elevados de WPG.

Os coeficientes de anisotropia da madeira acetilada sob diferentes tratamentos para as duas espécies também podem ser observados nas Tabelas 4 e 5. O coeficiente de anisotropia da madeira acetilada foi significativamente superior ao da madeira controle sob todas as condições de umidade relativa.

O coeficiente de inchamento da madeira acetilada não se alterou visivelmente. De acordo com Rowell (1983) a acetilação da madeira tem demonstrado ser eficaz na redução da variação dimensional causada pelas alterações no teor de umidade. Isso ocorre devido à

substituição de grupos hidroxila pelos grupos acetila, o que reduz a capacidade de absorção de água pela madeira. Como resultado, a madeira acetilada apresenta uma menor tendência de inchar ou retrair em resposta a mudanças na umidade do ambiente.

Segundo Rowell (2006), a estabilidade dimensional da madeira acetilada é comprovada por meio de diversos estudos. Por exemplo, a acetilação do pinho sólido resultou em uma eficiência anti-inchamento (ASE) de 78% em um ganho de massa de 19,7%, após um teste de imersão em água de 5 dias.

Tabela 4. Resultados das análises de inchamento volumétrico, tangencial e radial e umidade de equilíbrio e pontos de saturação das fibras para madeira de *Pinus* sp.

Tempo	Temperatura- °C	Método Secagem	Inchamento UR=65%						UEH-%	PSF-%	CA	WPG- %			
			volume		tangencial		radial								
1h	Controle		5,58[#]	0,96	3,46a	0,56	1,90a	0,53	11,9a	0,30	30,5^a	1,38	1,82	-	
	100	P ₂ O ₅	2,51bc	0,45	1,51b	0,28	0,88ab	0,23	7,0b	0,51	27,1bc	2,87	1,72	1,43	
		105 °C	2,44c	0,51	1,48b	0,31	0,88ab	0,23	6,8b	0,24	29,4b	3,15	1,68	1,47	
		60 °C + Vácuo	2,54bc	0,41	1,45b	0,27	1,01 ^a	0,41	7,0b	0,44	27,6b	2,58	1,44	1,76	
		média	2,50		1,48		0,92		6,9		28,0		1,60	1,5	
	120	P ₂ O ₅	2,52bc	0,32	1,52b	0,21	0,88ab	0,19	5,6cd	0,30	23,0d	1,76	1,74	5,3	
		105°C	2,95b	0,43	1,71b	0,26	1,06 ^a	0,22	6,7b	0,43	26,5bc	1,68	1,62	1,4	
		60 °C + Vácuo	2,62bc	0,49	1,54b	0,32	0,94 ^a	0,30	5,9c	0,51	24,0cd	2,76	1,64	4,0	
		média	2,70		1,59		0,96		6,1		24,5		1,66	3,6	
	2h	100	P ₂ O ₅	1,63d	0,24	1,01c	0,12	0,54c	0,14	5,2dg	0,41	21,2de	2,46	1,87	8,7
			105 °C	1,39d	0,33	0,84c	0,22	0,50c	0,16	4,6ef	0,19	23,1d	2,09	1,68	10,6
			60 °C + Vácuo	1,64d	0,39	1,06c	0,24	0,53c	0,15	5,0fg	0,29	23,6cd	3,65	2,03	9,7
média			1,55		0,97		0,52		4,9		22,6		1,86	9,6	
120		P ₂ O ₅	1,71d	0,27	1,02c	0,23	0,59c	0,12	4,8fg	0,51	18,8e	2,44	1,73	12,0	
		105 °C	1,67d	0,35	0,96c	0,20	0,59c	0,14	4,2e	0,33	19,0e	2,47	1,63	12,3	
		60 °C + Vácuo	1,59d	0,31	0,94c	0,16	0,59c	0,21	4,3e	0,25	19,5e	2,49	1,59	12,2	
		média	1,66		0,97		0,59		4,4		19,1		1,65	12,1	

[#] Médias seguidas pela letra minúscula nas colunas, não diferem entre si (Tukey, p > 0,05). Valores sobrescritos entre as colunas se referem ao desvio padrão.

Segundo Rowell (2006), é correto afirmar que, à medida que ocorre o ganho de peso devido à acetilação, o teor de umidade de equilíbrio da madeira acetilada diminui. Este comportamento é observado para a madeira das duas espécies, sendo mais evidente nos tratamentos com maiores valores de WPG. Isso significa que a madeira acetilada tem uma menor capacidade de absorver umidade do ambiente em comparação com a madeira não acetilada. Essa diminuição no teor de umidade está diretamente relacionada ao aumento no teor de acetilação, representado pelo ganho percentual em peso (WPG) do acetil adicionado.

Para a madeira de pinus (Tabela 4), o percentual da madeira não tratada foi de 11,9%, a maior média percentual foi de 7% no tratamento de 1 hora a 100 °C com secagem por pentóxido de fósforo (P₂O₅), enquanto a menor foi de 4,2% no tratamento de 2 hora a 120 °C com secagem em estufa a 105 °C. Os resultados abaixo de 5% podem ser considerados satisfatórios, já que o teor de umidade de equilíbrio para a madeira de pinus acetilada Accoya (produzida em escala industrial) é de 3-5% (65% de umidade relativa, 20 °C) (ACCSYS, 2014).

Ao observarmos os resultados médios dos percentuais de umidade de equilíbrio higroscópico para madeira de marupá (Tabela 5) é possível observar também uma queda acentuada da madeira não tratada (11,2%) para os valores médios para madeira tratada, que ficaram abaixo de 6,13%, podendo também serem considerados satisfatórios para o processo de acetilação da madeira.

Tabela 5. Resultados das análises de inchamento volumétrico, tangencial e radial e umidade de equilíbrio e pontos de saturação das fibras para madeira de Marupá.

Tempo horas	Temperatura °C	Método Secagem	Inchamento na UR=65%						UEH %		PSF %		C.A	WPG -%	
			volume		tangencial		radial								
		Controle	4,69a [#]	0,98	2,89a	0,53	1,53a	0,42	11,2a	0,66	30,1a	2,37	1,9	0,00	
1h	100	P ₂ O ₅	1,72bcd	0,28	1,11cd	0,17	0,55b	0,13	6,0b	0,42	29,1 ^a	3,94	2,0	3,8	
		105 °C	2,00b	0,27	1,35b	0,22	0,56b	0,10	6,4b	0,32	28,4 ^b	2,63	2,4	2,1	
		60 °C + Vácuo	1,66cd	0,25	1,09cd	0,16	0,52bc	0,11	6,0b	0,42	29,8 ^a	2,04	2,1	4,3	
		média	1,79		1,18		0,54		6,13		29,1		2,2	3,4	
	120	P ₂ O ₅	1,74bcd	0,43	1,12bcd	0,26	0,50bc	0,16	4,6e	0,56	23,0 ^{df}	2,77	2,2	7,3	
		105 °C	1,78bc	0,27	1,17bd	0,22	0,56b	0,09	5,1cd	0,28	25,0 ^{bcd}	2,67	2,1	5,5	
		60 °C + Vácuo	1,71bcd	0,18	1,11cd	0,13	0,53bc	0,08	4,7de	0,66	24,9 ^{cd}	2,88	2,1	7,4	
		média	1,74		1,13		0,53		4,8		24,3		2,1	6,7	
	2h	100	P ₂ O ₅	1,42de	0,26	0,94ce	0,20	0,43cd	0,11	4,9cde	0,56	26,7 ^{abc}	4,13	2,0	5,3
			105 °C	1,41de	0,28	0,92ce	0,18	0,47bc	0,13	5,3c	0,27	30,2 ^a	2,55	2,1	13,0
60 °C + Vácuo			1,46de	0,24	0,93ce	0,17	0,48bc	0,09	4,9cde	0,28	23,8 ^{cde}	2,41	2,0	8,6	
média			1,43		0,93		0,46		5,03		26,9		2,1	8,96	
120		P ₂ O ₅	1,02f	0,27	0,65f	0,15	0,33d	0,11	3,7f	0,29	21,8 ^{def}	2,99	2,0	12,3	
		60 °C + Vácuo	1,13fe	0,39	0,75fe	0,34	0,34d	0,10	3,6f	0,30	18,7 ^f	3,73	2,2	13,5	
média	1,06		0,69		0,33		3,7		20,4		2,1	12,9			

[#] Médias seguidas pela letra minúscula nas colunas, não diferem entre si (Tukey, p > 0,05). Valores sobrescritos entre as colunas se referem ao desvio padrão.

Ocorreu diminuição no ponto de saturação das fibras da madeira tratada de pinus nas diferentes condições em relação à madeira não tratada. Essa diminuição foi maior no tratamento de 2 hora a 120 °C com secagem com P₂O₅, de 30,5% para 18,8%. Esse comportamento já seria esperado já que na reação com anidrido acético, os grupos hidroxílicos presentes nos constituintes da parede celular são convertidos a grupos acetato que apresentam característica hidrofóbica e fazendo com que a madeira acetilada tenda a permanecer inchada, o que resulta em uma redução do volume de fibras (HILL, 2009; SADEGHIFAR et al., 2014).

Para a madeira de marupá o também houve redução no ponto de saturação das fibras para a maioria dos tratamentos, entretanto em todos os tratamentos à 100 °C por 1 hora e no tratamento à 100 °C por 1 hora com secagem a estufa a 105 °C não houve diferença significativa quando comparado com a madeira não tratada.

5. CONCLUSÕES

Os maiores níveis de acetilação, tanto para madeira de pinus quanto de marupá, foram encontrados nos tratamentos com maiores tempos e maiores temperaturas, enquanto os menores percentuais foram observados nos tratamentos com menor tempo e menor temperatura.

Não foi possível observar um padrão na variação da secagem em função da espécie, temperatura e tempo de tratamento aplicado.

O tratamento por acetilação com os maiores WPG reduziram o inchamento da madeira nas diferentes direções (volumétrico, tangencial e radial), diminuíram a umidade de equilíbrio e o ponto de saturação das fibras para as duas espécies estudadas.

O tempo de tratamento é um dos fatores mais críticos que influenciam a acetilação da madeira.

CAPÍTULO II

EFEITO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA POR ACETILAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ACUSTICAS DA MADEIRA DE PINUS E MARUPÁ

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar os efeitos da modificação química por acetilação na densidade aparente, propagação de ondas sonoras e módulos de elasticidade dinâmico e estático das madeiras de pinus e marupá. Amostras de ambas as espécies foram preparadas com dimensões de 5x35x300 mm e submetidas à acetilação usando anidrido acético com duas diferentes temperaturas: 100°C ou 120°C, durante 1 ou 2 horas. Três métodos de secagem prévia foram aplicados: estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, estufa a 60°C com vácuo a -720 mmHg e secagem com pentóxido de fósforo (P_2O_5) à temperatura ambiente. O ganho percentual de peso (WPG) foi calculado para avaliar a eficácia da acetilação. O módulo de elasticidade estático (MOE) foi determinado de forma não destrutiva, conforme a norma ABNT NBR 7190/22. Os ensaios não destrutivos de propagação de ondas foram realizados por meio do método de vibração transversal em um equipamento adaptado, e os dados foram analisados utilizando o software *Fast Fourier Analyzer* (FFT Analyzer) da FAKOPP® Enterprise. Para o pinus, a acetilação resultou em aumento da densidade, enquanto para o marupá, houve redução nas médias de densidade em todos os tratamentos. A frequência de ressonância aumentou nos tratamentos de 1 hora a 100°C para ambas as espécies, diminuindo ou não apresentando diferença significativa nos demais tratamentos. Adicionalmente, a acetilação resultou em uma redução no decremento logarítmico (DL) para a madeira de ambas as espécies em todos os tratamentos. O módulo de elasticidade dinâmico (MOEd) e o módulo de elasticidade estático (MOE) aumentaram para a maioria dos tratamentos de pinus, enquanto diminuíram para a madeira de marupá.

Palavras-chave: madeira, propagação sonora, módulo de elasticidade, densidade aparente.

1. INTRODUÇÃO

A madeira é um material amplamente utilizado na construção civil, mobiliário e outras aplicações devido às suas características mecânicas e acústicas. No entanto, a madeira também é conhecida por ser um material higroscópico, o que a torna suscetível a variações dimensionais causadas por mudanças no teor de umidade. Essa instabilidade dimensional pode levar a problemas estruturais e comprometer o desempenho acústico da madeira. Como uma abordagem para melhorar essas propriedades, a modificação química da madeira tem sido amplamente estudada, e a acetilação surge como uma técnica promissora.

A acetilação envolve a substituição dos grupos hidroxila na estrutura da parede celular da madeira por grupos acetila, resultando em alterações significativas em suas propriedades físicas, mecânicas e acústicas. No contexto das propriedades mecânicas, a acetilação pode afetar características como resistência à flexão, dureza e resistência ao impacto. Estudos anteriores demonstraram que a acetilação da madeira pode resultar em um aumento da resistência mecânica, principalmente quando se trata de madeiras de menor densidade e resistência natural.

Além disso, a acetilação também pode influenciar as propriedades acústicas da madeira, a qual é conhecida por suas excelentes características de isolamento sonoro e absorção de ruído. A modificação química por acetilação pode alterar a estrutura da parede celular da madeira, resultando em mudanças nas propriedades acústicas. Estudos têm mostrado que a acetilação pode melhorar a absorção de som em determinadas frequências, tornando assim uma opção interessante para aplicações em isolamento acústico e ambientes com requisitos específicos de controle de ruído.

No entanto, apesar dos benefícios potenciais da acetilação na melhoria das propriedades mecânicas e acústicas da madeira, é importante considerar as limitações e desafios associados a essa técnica. A modificação química pode afetar a estrutura da madeira e sua interação com adesivos, bem como influenciar o processamento e a usinagem. Portanto, é fundamental compreender os efeitos da acetilação nas propriedades mecânicas e acústicas da madeira, levando em consideração aspectos como a escolha da madeira, os parâmetros de acetilação e as condições de ensaio.

Diante desse contexto, este capítulo tem como objetivo revisar o efeito da acetilação nas propriedades mecânicas e acústicas da madeira. Serão abordados os principais estudos e resultados relacionados à resistência mecânica, rigidez, tenacidade, absorção sonora e isolamento acústico da madeira acetilada. Compreender os efeitos da acetilação nas propriedades mecânicas e acústicas da madeira é fundamental para o desenvolvimento de materiais com desempenho aprimorado e para a otimização de aplicações em diferentes áreas.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Fatores que influenciam as propriedades de amortecimento, rigidez e resistência

A considerável variabilidade nas propriedades da madeira pode ser percebida como uma desvantagem em comparação com outros materiais estruturais que possuem propriedades mecânicas mais uniformes. No entanto, é possível equilibrar essa situação ao classificar a madeira com base no conhecimento das características de cada peça a ser utilizada, por meio de ensaios não-destrutivos. Essa abordagem é extremamente útil para garantir um uso mais adequado ao material. Peças de qualidade superior podem ser selecionadas para aplicações críticas, enquanto aquelas de menor qualidade pode ser direcionadas para locais com menor exigência em termos de resistência e rigidez (CALIL JUNIOR e MINÁ, 2003).

A microestrutura celular da madeira é organizada, podendo ser concebida como uma estrutura composta por pequenos tubos interconectados. Embora a largura e a espessura das

células possam variar, as propriedades da parede celular são bastante consistentes em todas as espécies de madeira. Consequentemente, pode-se afirmar que as propriedades do material, como o módulo de elasticidade (MOE), a resistência e a densidade ao longo da fibra, estão fortemente relacionadas à espessura da parede celular (KOLLMANN e COTE, 1968).

Para diversas aplicações da madeira, especialmente aquelas relacionadas ao suporte de carga, as propriedades mecânicas de resistência, rigidez e vibração desempenham um papel fundamental. Tradicionalmente, a área da mecânica que estuda o movimento de corpos é dividida em duas partes: cinemática e dinâmica. A cinemática trata do movimento de partículas e corpos rígidos, enquanto a dinâmica relaciona o movimento com os fatores causais. Ambas são de grande importância para avaliar o comportamento mecânico da madeira. Itens como bastões de beisebol, coronhas de armas, dormentes de estradas de ferro e trilhos de segurança devem ser capazes de absorver e dissipar a energia de impacto. Materiais de embalagem também desempenham o papel de absorver energia, a fim de proteger seu conteúdo contra danos (BODIG e JAYNE, 1993).

A vibração mecânica ocorre quando um sistema é deslocado de seu estado de equilíbrio estável. O sistema tende a retornar à posição inicial devido à ação de forças restauradoras, mas, em geral, atinge essa posição com uma certa velocidade, o que o leva além dessa posição. Em um sistema ideal, sem a presença de forças dissipativas, o sistema continuaria a oscilar em torno de sua posição de equilíbrio (CALIL JUNIOR, MINÁ, 2003).

Conhecer o comportamento vibratório da madeira é essencial para determinar sua viabilidade para determinados fins. Esse comportamento é influenciado pela rigidez, massa, amortecimento e pela configuração estrutural do material. No contexto de estruturas, a vibração pode ser causada pelo funcionamento de máquinas, impactos, ruídos ou pelo uso humano (TARGA et al., 2005).

A determinação do comportamento vibratório da madeira pode ser realizada por meio de ensaios de vibração, que são métodos dinâmicos essenciais de avaliação. Esses ensaios possibilitam a determinação do módulo de elasticidade, da velocidade do som e das frequências naturais dos corpos de prova. Uma vantagem das medições dinâmicas é a curta duração do ensaio. O período de vibração é o tempo necessário para que o sistema complete um ciclo completo de movimento. O número de ciclos por unidade de tempo é a frequência, e a amplitude é o máximo deslocamento do sistema em relação à posição de equilíbrio. Quando o movimento é sustentado apenas por forças restauradoras, a vibração é considerada livre, e quando o efeito do atrito pode ser negligenciado, a vibração é não-amortecida. Embora todas as vibrações sejam amortecidas, na maioria das estruturas reais, a frequência de vibração observada é essencialmente igual à frequência natural de um sistema não amortecido. O coeficiente de amortecimento na maioria das estruturas varia entre 2% e 20% (CALIL JUNIOR, MINÁ, 2003; TARGA et al., 2005; ANDRADE JUNIOR, 2016).

De acordo com Martins (2010), um fator frequentemente determinante para o uso da madeira é o estado limite de utilização, em grande parte devido ao módulo de elasticidade relativamente baixo do material. O comportamento em relação às vibrações também é igualmente importante, principalmente devido ao baixo coeficiente de amortecimento apresentado pela madeira. Isso resulta em uma dissipação lenta da energia vibratória, o que pode levar a problemas relacionados à utilização de máquinas e causar desconforto aos usuários.

O amortecimento, ou atrito interno, é uma das propriedades mais sensíveis de materiais e estruturas, tanto em escala macro quanto microscópica, e é particularmente sensível à presença de trincas e microtrincas. É o fenômeno pelo qual a energia mecânica de um sistema é dissipada, principalmente na forma de calor e/ou energia. O amortecimento determina a amplitude de vibração na ressonância e o tempo de persistência da vibração após a interrupção da excitação (MARTINS, 2010).

Existem vários métodos para determinar o amortecimento, que podem ser obtidos basicamente por dois caminhos: a partir da duração da resposta do sistema a uma excitação transitória (por exemplo, o método do decremento logarítmico regido pela norma ASTM E-1876) e em função da resposta do sistema em relação à frequência (por exemplo, o método da largura de meia banda de potência). O método do decremento logarítmico calcula o amortecimento com base na atenuação da resposta acústica do material ou estrutura após uma excitação por impulso. O método da largura de meia banda de potência calcula o amortecimento por meio da análise da frequência do sinal resultante da vibração, levando em consideração a relação entre a largura de banda e a frequência central de uma ressonância. Ambos os métodos pressupõem um modelo para os cálculos, geralmente o modelo de amortecimento viscoelástico. A escolha do método depende principalmente da faixa de amortecimento e da frequência de vibração (COSSOLINO e PEREIRA, 2010).

Como a madeira é um material viscoelástico, suas propriedades mecânicas são altamente dependentes da elasticidade e do atrito interno dos polímeros da parede celular e da matriz. Uma maneira conveniente de estudar as propriedades viscoelásticas da madeira é por meio da análise vibracional. Uma tensão harmônica simples resulta em uma diferença de fase entre a tensão e a deformação. A relação entre o módulo de Young dinâmico (E') e a gravidade específica (γ) ($E'/\gamma =$ módulo específico) e as medidas de atrito interno (tangente do ângulo de fase, $\tan \delta$) podem ser usadas para estudar a natureza viscoelástica da madeira. O módulo específico está relacionado com a velocidade do som, enquanto o $\tan \delta$ está relacionado com a absorção ou amortecimento do som dentro da madeira. Ambas as grandezas são importantes, por si só, no que diz respeito às aplicações tecnológicas (MARTINS, 2010).

2.2 Influência da acetilação nas propriedades mecânicas

Quando a madeira passa por um tratamento químico, é comum ocorrerem alterações em suas propriedades, à exemplo das vibracionais, as quais são afetadas pelo tipo de modificação realizada e pelo teor de umidade da parede celular modificada. Da mesma forma, as propriedades acústicas da madeira, e a cor passam por mudanças quando se realiza a modificação química da madeira, variando de mínima a significativa, frequentemente resultando em tonalidades mais escuras. As melhorias mais notáveis nas propriedades mecânicas da madeira quimicamente modificada, em comparação com a madeira não modificada, são encontradas nas propriedades de resistência e rigidez em condições úmidas. Além disso, a madeira quimicamente modificada apresenta redução significativa nas propriedades de fluência causadas pela sorção de umidade (Rowell, 1990).

As alterações nas propriedades mecânicas da madeira devido à acetilação podem variar dependendo da espécie de madeira, do método de tratamento e do WPG (ganho percentual em peso) alcançado. Essas mudanças podem ser positivas ou negativas e estão dentro dos limites de erro de medida. Diferentes espécies de madeira podem apresentar diferentes respostas às alterações mecânicas após a acetilação. Por exemplo, em um estudo utilizando o mesmo processo de acetilação em escala piloto, o pinheiro e o choupo mostraram melhorias no módulo de elasticidade (MOE), resistência à flexão (MOR), compressão paralela às fibras, dureza Janka e resistência ao cisalhamento. No entanto, o MOE e MOR do pinheiro radiata (*Pinus radiata* D. Don.) diminuíram. As propriedades mecânicas da madeira de faia foram menos afetadas pela acetilação. Essas variações nas propriedades mecânicas destacam a importância de considerar a espécie de madeira específica e o processo de acetilação utilizado ao avaliar os efeitos na resistência e rigidez da madeira (MILITZ e HILL, 2005; MINATO et al., 2003).

O aumento das propriedades mecânicas devido à acetilação pode ser atribuído a dois fatores principais: o aumento da densidade e a redução do teor de umidade. A redução do teor de umidade na parede celular da madeira acetilada resulta em uma diminuição das ligações de hidrogênio entre os polímeros da parede celular. Isso ajuda a fortalecer a estrutura da madeira, melhorando

sua resistência (WINANDY e ROWELL, 1996). Na Tabela 6 são apresentados resultados de estudos que relacionam o efeito da acetilação no teor de umidade e nas propriedades mecânicas da madeira.

Tabela 6. Efeitos da acetilação nas propriedades mecânicas da madeira.

Espécie	WPG (%)	Teor de Equilíbrio Higroscópico 20 °C, 65% UR (%)		Mudanças nas propriedades mecânicas			Referências
		Não Tratada	Tratada	Flexão Estática		Resistência a tração	
				MOE	MOR		
<i>Pinus</i> sp.	19,1	9,8	4,1	-17,0	-5,3	-	Larsson e Simonson (1994)
<i>Picea</i> sp.	23,3	12,0	2,8	+3,5	+7,4	-	
<i>Pinus ponderosa</i>	20,7	9,1	4,0	+2,0	+10,9	+17,5	
<i>Quercus rubra</i>	21,2	8,4	4,6	-5,8	-8,3	-6,9	Dreher et al. (1964)
<i>Acer saccharum</i>	21,4	9,2	3,4	-4,3	-8,1	-1,4	
Sugi	25	-	-	-2,0	-1,5	-	Li et al. (2009)
<i>Picea sitchensis</i>	30+	9,5	3,0	+10	+30	-	Minato et al. (2003)
<i>Pinus radiata</i>	20	13,1	5,2	-9,1	-9,3	-	Militz e Hill (2005)

Os valores positivos mostram um aumento na porcentagem e os negativos uma diminuição em relação à madeira não tratada.

É importante ressaltar que o teor de umidade da parede celular tem uma grande influência em todas as propriedades de resistência da madeira. Mesmo um pequeno aumento ou redução no teor de umidade pode afetar significativamente as propriedades mecânicas da madeira. Por exemplo, o trabalho no limite proporcional, a resistência à tração e a resistência ao esmagamento são propriedades mecânicas que são altamente influenciadas pela alteração do teor de umidade, mesmo em apenas 1% abaixo do ponto de saturação das fibras (ROSS, 2021).

O aumento da densidade pela acetilação confere à madeira maior resistência à compressão e propriedades de dureza. Esse efeito é mais evidente em madeira saturada, pois a redução do teor de umidade promovida pela acetilação também melhora a resistência à tração, o módulo de ruptura (MOR) e o módulo de elasticidade (MOE). No entanto, é importante considerar que a acetilação pode causar degradação na parede celular devido ao calor, pressão e presença de ácido acético (HILL, 2006).

Como afirmado anteriormente, de acordo com a literatura científica, não está claro como a acetilação afeta as propriedades mecânicas; alguns cientistas relatam um aumento na força (LARSSON e SIMONSON 1994; RAMSDEN, BLAKE e FEY, 1997; YOUNGQUIST et al. 1986), alguns relatam que as propriedades não são afetadas (LARSSON e SIMONSON 1994; LARSSON e TILLMAN 1989), e outros uma ligeira diminuição na força (PAPADOPOULOS e TOUNTZIARAKIS, 2012). É importante destacar que esses resultados foram obtidos em testes em escala laboratorial e podem não refletir completamente o desempenho em escala industrial (FODOR, LANKVELD e NÉMETH, 2017).

A melhoria na resistência à compressão da madeira após a acetilação é influenciada pela estrutura química dos anidridos utilizados. Estudos demonstraram que, em um nível comparável de ganho de peso por acetilação de cerca de 15%, a resistência à compressão da madeira de pinho escocês tratada com anidridos acético, propiônico, butírico, valérico e hexanoico apresentou um aumento proporcional ao tamanho molecular dos grupos substituintes. Esses resultados indicam que a melhoria na resistência à compressão está correlacionada com o grau de substituição química e não com o volume da parede celular (PAPADOPOULOS e POUGIOULA, 2010).

Ao analisar os efeitos da acetilação no contexto das propriedades mecânicas da madeira, é possível explicar a não uniformidade dos resultados observados. A influência do processo de

acetilação sobre as propriedades mecânicas da madeira envolve uma combinação de efeitos que podem tanto aumentar quanto diminuir essas propriedades (LARSSON e TILLMANN, 1989).

Entre os efeitos positivos nas propriedades mecânicas, destaca-se a redução do teor de umidade de equilíbrio da madeira acetilada em relação à madeira não tratada em condições similares. Essa diminuição do teor de umidade tende a resultar em melhorias nas propriedades mecânicas, uma vez que estas estão diretamente relacionadas à redução do teor de umidade (TSOUMIS, 1991; KOLLMANN e CÔTÉ, 1968). Além disso, a acetilação frequentemente resulta em um aumento da densidade da madeira. No entanto, de acordo com Larsson e Tillmann (1989), acredita-se que esse aumento de densidade da madeira acetilada não influencie significativamente as propriedades de resistência, já que os grupos acetil estão principalmente presentes como grupos laterais nos polímeros de madeira existentes.

Por outro lado, a acetilação pode levar a uma diminuição das propriedades mecânicas devido a efeitos negativos específicos. A madeira acetilada tende a permanecer permanentemente inchada, o que resulta em uma redução do volume de fibras e em comparação com a madeira não tratada. Essa diminuição da quantidade de fibras afeta negativamente várias propriedades mecânicas, como a resistência ao cisalhamento. Além disso, o processo de acetilação envolve tratamento térmico sob condições ácidas, o que pode levar à degradação de várias cadeias de celulose, hemicelulose e lignina, ocasionando uma redução das propriedades mecânicas. Estudos têm demonstrado que temperaturas mais altas durante o tratamento térmico têm um impacto negativo nas propriedades de resistência (KOLLMANN E CÔTÉ, 1968; STAMM, 1964; VERNOIS, 2000).

Em resumo, os efeitos da acetilação nas propriedades mecânicas da madeira são complexos e dependem de diversos fatores. Embora algumas propriedades mecânicas possam ser melhoradas devido à redução do teor de umidade e ao aumento da densidade, outras propriedades podem ser prejudicadas devido à redução do volume de fibras e a degradação dos polímeros da madeira.

2.3 Efeito da acetilação nas propriedades de rigidez e resistência da madeira

A acetilação da madeira apresenta dois efeitos concorrentes que influenciam suas propriedades mecânicas. Primeiramente, a acetilação resulta em uma diminuição do teor de umidade de equilíbrio em uma determinada umidade relativa, o que leva a um aumento simultâneo na resistência à tração, resistência à flexão (MOR) e módulo de elasticidade (MOE) (DINWOODIE, 2000).

De acordo com Rowell (1990), a acetilação também reduz o potencial de formação de ligações de hidrogênio dentro da parede celular. Além disso, pode ocorrer degradação da parede celular devido ao calor aplicado durante períodos prolongados e à geração de subprodutos de ácido acético na parede celular. A extensão dessa degradação depende da temperatura e do tempo de reação de modificação. É importante observar que a madeira acetilada apresenta um aumento de volume devido à presença dos grupos acetilados na parede celular, o que resulta em uma diminuição na quantidade de fibras em uma determinada área transversal da madeira modificada. Se o aumento de área transversal não for considerado nos cálculos das propriedades mecânicas, uma amostra que apresenta a mesma resistência/rigidez antes e depois da modificação pode aparentar uma redução nessas propriedades, o que poderia ser erroneamente interpretado como degradação devido à modificação.

Uma abordagem alternativa é a adotada por Dreher, Goldstein e Cramer (1964), em que todas as amostras são usinadas para ter a mesma área transversal. No entanto, em muitos relatórios, não fica claro como as propriedades mecânicas das amostras modificadas foram determinadas. Portanto, é importante tratar com cautela as comparações diretas das propriedades mecânicas entre madeira modificada e não modificada

A Tabela 7 apresenta as propriedades de resistência e rigidez comparativas entre a madeira não acetilada (controle) e a madeira acetilada de pinho de um estudo realizado por Rowell (2014). Observa-se uma considerável perda de resistência e rigidez quando a madeira não acetilada é comparada à madeira acetilada. A resistência à umidade da madeira não acetilada sofre uma redução superior a 60%, enquanto a madeira acetilada apresenta uma diminuição de apenas 10%. Da mesma forma, a rigidez úmida da madeira não acetilada diminuiu mais de 35%, enquanto a madeira acetilada registra uma queda de menos de 9% na rigidez úmida. A acetilação demonstrou um aumento leve nas propriedades de resistência de painéis de fibras e *flakeboards*.

Tabela 7. Resistência a seco e úmido da rigidez de controle de pinho e acetilado. Fonte: Rowell (2014).

Amostra	MOR (N/mm ²)		MOE (N/mm ²)	
	Seca	Úmida	Seca	Úmida
Pinus não acetilado	63,6	39,4	10,540	6,760
Pinus acetilado (19% WPG)	64,4	58,0	10,602	9,690

As propriedades de resistência da madeira são altamente dependentes do teor de umidade na parede celular. As propriedades mecânicas, como tensão da fibra no limite proporcional, trabalho no limite proporcional e resistência máxima ao esmagamento, são afetadas significativamente pela variação de umidade em apenas $\pm 1\%$ abaixo do ponto de saturação da fibra. A diferença nas propriedades de resistência entre a madeira acetilada e a não modificada pode ser atribuída ao fato de que o teor de equilíbrio higroscópico e o ponto de saturação da fibra da madeira acetilada são consideravelmente menores em comparação com a madeira não modificada (ROWELL, 2014).

Em ensaios estáticos de flexão, o módulo de elasticidade (MOE) variou de -6% a +2% (DREHER, GOLDSTEIN E CRAMER, 1964), o módulo de ruptura (MOR) variou de -8% a +17% dependendo da madeira testada ((DREHER, GOLDSTEIN E CRAMER, 1964); MILITZ, 1991; ROWELL, 1996), a tensão da fibra no limite proporcional aumentou de +7% a +20% , e o trabalho no limite proporcional aumentou de +25% a +42% (DREHER, GOLDSTEIN E CRAMER, 1964).

Um estudo abrangente das propriedades da madeira acetilada foi realizado pelo Forest Products Laboratory em Madison, Wisconsin, EUA, e incluiu uma investigação das propriedades mecânicas da madeira acetilada (TARKOW et al., 1946). As mudanças nas propriedades não foram significativas, mas houve alguma variação entre as espécies. Por exemplo, o abeto Sitka e o basswood apresentaram aumentos na força e MOE após a acetilação em torno de 20% de ganho de peso por acetilação (WPG), enquanto a bétula amarela mostrou uma diminuição dessas propriedades em 16% WPG (HILL, 2006).

Larsson e Simonson (1994) estudaram as propriedades mecânicas de *Pinus sylvestris* acetilado e *Picea abies*. O MOR e MOE diminuíram cerca de 6% para o pinheiro, mas aumentaram cerca de 7% nas amostras de abeto após a acetilação. As amostras para este estudo foram impregnadas a vácuo/pressão com anidrido acético, o excesso de anidrido foi drenado e as amostras foram aquecidas a 120°C por 6 horas. A dureza das amostras de madeira acetilada também aumentou, o que foi considerado como resultado da menor umidade da madeira modificada. Além disso, as amostras acetiladas mostraram menor suscetibilidade à deformação quando submetidas a variações na umidade relativa.

Há relatos que indicam um efeito prejudicial nas propriedades mecânicas da madeira após a acetilação. Por exemplo, Ramsden Blake e Fey (1997) observaram uma redução de 50% no módulo de tração do pinheiro escocês após a reação em uma solução de anidrido

acético/xileno a 145°C por 4 horas; Reiterer e Sinn (2002) verificaram que o abeto modificado em anidrido acético a 100°C apresentou uma redução na tenacidade de aproximadamente 20% em comparação com a madeira não modificada.

Bongers e Beckers (2003) realizaram uma análise abrangente das propriedades mecânicas da madeira acetilada. Amostras de até 4 metros de comprimento foram acetiladas em um reator em escala piloto, e as amostras para a determinação das propriedades mecânicas foram usinadas a partir dessas peças maiores. Foram estudadas as espécies faia (*Fagus sylvatica*), choupo (*Populus* sp.), pinheiro silvestre (*Pinus sylvestris*) e pinheiro radiata (*Pinus radiata*). Foram determinados parâmetros como MOR, MOE, resistência ao impacto, dureza Janka, resistência ao cisalhamento, resistência à retirada axial de parafusos e compressão paralela ao grão. Também foram determinados a umidade de equilíbrio e a densidade das amostras. Os resultados foram variáveis, com algumas espécies apresentando aumentos em algumas propriedades e outras apresentando diminuições, mas os resultados foram consistentes dentro de cada espécie. Por exemplo, o pinheiro escocês mostrou aumento ou nenhuma alteração no MOR (em oito lotes), enquanto o pinheiro radiata apresentou redução ou nenhuma alteração nessa propriedade (em seis lotes) (HILL, 2006).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Ensaio de flexão estática

Este ensaio tem por objetivos a determinação do módulo de resistência à flexão (MOR) e do módulo de elasticidade à flexão (MOE) e seguiu a Norma Brasileira - NBR 7190/97, Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR (1997) para a avaliação da flexão estática, com adaptações. As dimensões dos corpos de prova foram 5x35x300 mm e o ensaio foi realizado em máquina universal modelo Contenco UMC 300, com capacidade para 30 T e célula de carga de 20 kg em ambiente controlado a 22 °C e 65% UR.

O módulo de elasticidade estático (rigidez) na flexão foi obtido de forma não-destrutiva das amostras. Para tal, foi calculado o módulo de ruptura (tensão resistente na flexão) para se estimar a tensão de ruptura média em algumas amostras testes. Para isso algumas amostras testes de cada tratamento com dimensões de 5x35x300 mm foram posicionadas na máquina de ensaio com um vão de 25 cm e foram submetidas a uma força (carregamento), aplicada no ponto central, a uma taxa de deslocamento de 2,5 mm/min, até se atingir a ruptura. As amostras foram tensionadas até a ruptura para se determinar a carga e, posteriormente, a tensão resistente, a carga e a tensão no limite de proporcionalidade.

Após se determinar o limite de proporcionalidade, o ensaio de flexão estática foi realizado nas réguas apoiadas com força concentrada a uma taxa de carregamento de 10MPa/min no centro do vão de 25 cm. Nos testes de ruptura foi observado que o deslocamento, ou flecha, em até 5 mm, equivalia a tensões sempre abaixo do limite de proporcionalidade. Assim sendo, as amostras foram ensaiadas e foram determinadas as cargas associadas aos deslocamentos de 2,5 mm e 5 mm. O módulo de elasticidade foi calculado a partir desses valores, conforme Equação 46.

Conhecida a resistência máxima estimada das amostras, foram estabelecidas as cargas em 10% e 50%, da carga máxima (Figura 17). Com esse valor, foram estabelecidas as flechas ao qual forneça estas cargas (10% e 50%) para cada espécie. Com a relação entre a carga e a deformação, foi calculado o módulo de elasticidade, utilizando-se tensões sempre abaixo do limite de proporcionalidade.

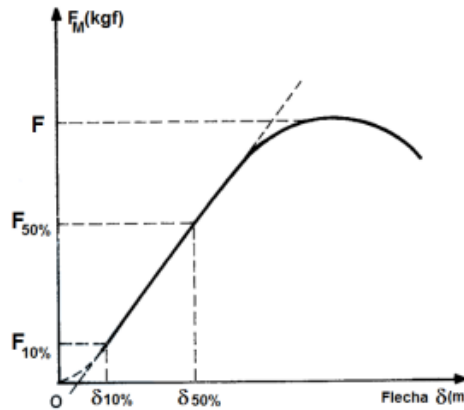


Figura 17. Diagrama carga x flecha da flexão. Fonte: LAUDARES (2023).

O módulo de elasticidade estático (MOE) é calculado conforme a equação 6:

$$E_{flex} = \frac{(F_{8mm} - F_{4mm})L^3}{(8mm - 4mm)4bh^3} \quad (6)$$

3.2 Ensaios não destrutivos de propagação de ondas

As amostras foram ensaiadas longitudinalmente e de forma direta (ondas de compressão) por equipamento de vibração longitudinal.

O ensaio acústico foi realizado conforme American Society for Testing and Materials E1876-21 (ASTM, 2021), que descreve o método de vibração livre-livre. Este método consiste em que a amostra fique suspensa sobre dois pontos de apoio paralelos entre si, localizados a uma distância de 0,224 L (em que: L é o comprimento longitudinal da amostra) das extremidades livres da amostra. Estes pontos coincidem com os pontos nodais para o primeiro harmônico.

Para a o método de vibração transversal, impactos foram gerados transversalmente no centro da amostra por um martelo devidamente dimensionado conforme descrito na ASTM-E1876 (2021).

As ondas sonoras geradas pelo impacto nas amostras foram captadas por um microfone fixado na mesma direção, e oposta ao impacto, que por meio de um software *Fast Fourier Analyzer* (FFT Analyzer) da FAKOPP® Enterprise, os sinais acústicos captados pelo microfone foram então tratados e transformados do domínio do tempo para o das frequências de ressonância pela Transformada Rápida de Fourier (FFT). O primeiro harmônico oriundo do FFT corresponde à frequência natural de vibração (fr) do corpo de prova ensaiado (TARGA et al., 2005; SEGUNDINHO et al. 2012; AHMED e ADAMOPOULOS, 2018).

A atenuação acústica foi determinada pelo amortecimento por decremento logarítmico (DI), ou *Logarithmic Decrement of Damping* (LDD), registra-se a resposta de frequência do sistema, levando em conta a atenuação da resposta acústica do material após uma excitação pelo impulso gerado e é calculada pela da razão entre duas amplitudes sucessivas do sinal no domínio do tempo, Equação 7, Figura 18.

$$Dl = \frac{1}{n} \ln \frac{A_0}{A_n} \approx \pi \times \tan \rho \quad (7)$$

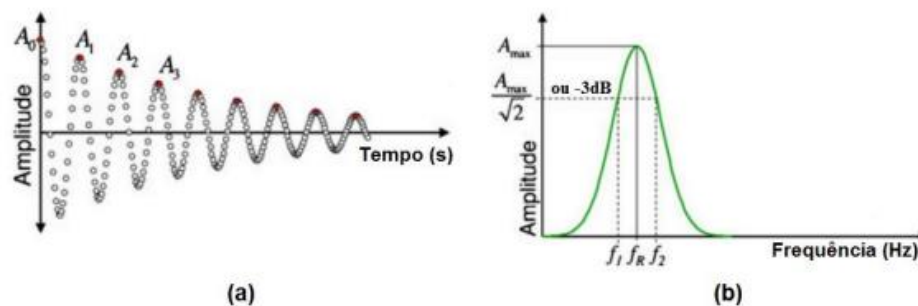


Figura 18. a) amortecimento por decremento logarítmico (Domínio do tempo); b) método largura de banda (domínio das frequências). Fonte: Laudares (2023).

3.3 Análise estatística

A análise estatística foi realizada no programa STATISTIC 10.0 para verificar o efeito da temperatura, tempo de tratamento e tipo de secagem nas propriedades da madeira. Quando as variáveis dependentes apresentaram distribuição normal e homogeneidade das variâncias e, os dados foram submetidos à análise de variância (Anova) utilizando o teste de Tukey a 95% de probabilidade para comparação das médias.

Quando os parâmetros analisados não atenderam os pressupostos da Anova, foi utilizado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis quando não apresentavam distribuição normal.

Quando as variâncias não foram homogêneas pelos testes de Kolmogorov Smirnov e Brown-Forsythe os dados foram representados em gráficos *boxplot*. Todos os testes foram considerados ao nível de 5% de significância.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As médias de densidade aparente dos tratamentos para madeira de pinus e marupá não apresentaram diferença significativa de acordo com ANOVA para a interação entre os fatores dos tratamentos para as duas espécies (ANEXOS 5 e 6), entretanto é possível analisar diferença numérica entre os tratamentos, como observado na tabela 8.

Ao analisar os efeitos da acetilação no contexto das propriedades mecânicas da madeira, é possível explicar a não uniformidade dos resultados observados. A influência do processo de acetilação sobre as propriedades mecânicas da madeira envolve uma combinação de efeitos que podem tanto aumentar quanto diminuir essas propriedades (LARSSON E TILLMANN, 1989).

Pelos resultados apresentados na Tabela 8, observa-se que, para a madeira de pinus, a densidade aparente aumentou em todos os tratamentos, exceto para aqueles com o tempo de 1 hora e temperatura de 100 °C. Esses tratamentos apresentaram os menores valores de WPG, ficando abaixo de 2,34%. O maior valor de densidade foi de 0,613 g/cm³, observado no tratamento de 2 horas a 120 °C com secagem com P₂O₅. Esse resultado é 8,81% maior que a média observada nas amostras controle. A maior média de WPG foi obtida no tratamento de 2 horas a 120 °C com secagem em câmara a vácuo a 60 °C, que resultou em uma densidade de 0,591 g/cm³.

Tabela 8. Resultados médios de ganho percentual de massa (WPG) e densidade aparente para madeira de pinus e marupá nos diferentes tratamentos.

Tempo	Temperatura	Secagem	Pinus				Marupá			
			WPG (%)	Densidade aparente (g/cm ³)	WPG (%)	Densidade aparente (g/cm ³)				
	Controle			0,559 ^{0,07}			0,486 ^{0,01}			
1h	100 °C	P ₂ O ₅	2,34 ^{1,7*}	0,563 ^{0,06}	4,66 ^{0,6}	0,444 ^{0,02}				
		105 °C	0,33 ^{0,2}	0,536 ^{0,06}	5,34 ^{3,1}	0,444 ^{0,02}				
		60 °C + Vácuo	2,22 ^{1,1}	0,558 ^{0,06}	5,61 ^{0,9}	0,446 ^{0,02}				
	120 °C	P ₂ O ₅	11,58 ^{1,7}	0,580 ^{0,05}	13,22 ^{0,8}	0,465 ^{0,02}				
		105 °C	11,66 ^{1,1}	0,561 ^{0,06}	12,27 ^{0,7}	0,460 ^{0,02}				
		60 °C + Vácuo	12,46 ^{1,2}	0,573 ^{0,06}	12,25 ^{0,8}	0,461 ^{0,02}				
2h	100 °C	P ₂ O ₅	11,78 ^{3,6}	0,581 ^{0,06}	12,73 ^{0,5}	0,466 ^{0,02}				
		105 °C	12,81 ^{0,6}	0,579 ^{0,06}	13,08 ^{1,7}	0,463 ^{0,02}				
		60 °C + Vácuo	12,58 ^{1,6}	0,590 ^{0,06}	12,61 ^{0,8}	0,464 ^{0,02}				
	120 °C	P ₂ O ₅	14,18 ^{1,3}	0,613 ^{0,06}	16,02 ^{0,6}	0,467 ^{0,01}				
		105 °C	15,88 ^{1,4}	0,576 ^{0,06}	15,76 ^{1,7}	0,464 ^{0,02}				
		60 °C + Vácuo	16,17 ^{1,6}	0,591 ^{0,06}	16,74 ^{2,1}	0,458 ^{0,02}				

* Valores sobrescritos entre as colunas se referem ao desvio padrão.

Por outro lado, para a madeira de marupá, foi observada uma redução nas médias de densidade em todos os tratamentos, indicando que a acetilação resultou na diminuição dessa propriedade para as amostras dessa espécie. As maiores reduções foram observadas nos tratamentos com o tempo de 1 hora e temperatura de 100 °C, alcançando até 8,64%. Estes também foram os tratamentos que apresentaram o menor WPG. Da mesma forma que na madeira de pinus, nas amostras de marupá, as maiores médias de WPG foram obtidas no tratamento de 2 horas a 120 °C com secagem em câmara a vácuo a 60 °C (16,74%), resultando em uma densidade de 0,458 g/cm³.

De acordo com Rowell (2016), as alterações nas propriedades mecânicas da madeira devido à acetilação podem variar dependendo da espécie de madeira, do método de tratamento e do WPG (ganho percentual em peso) alcançado. Essas mudanças podem ser tanto positivas quanto negativas e estão dentro dos limites de erro de medida. Diferentes espécies de madeira podem apresentar respostas diversas às alterações mecânicas após a acetilação.

Os dados coletados nas amostras em formato de régua não apresentaram normalidade para os parâmetros estudados quando comparados entre os diferentes tratamentos e suas interações. Isso é um requisito para a realização da análise de variância. Portanto, não foi possível realizar o teste de médias para comparar os tratamentos ou suas interações. Conforme mencionado por Anderberg (2016), é comum que a variação entre os parâmetros das amostras de madeira acetilada seja alta. Por essa razão, as médias das amostras foram comparadas estatisticamente antes e depois de passarem pelos diferentes tratamentos de acetilação.

Os resultados médios das frequências de ressonância acústica para as madeiras de pinus e marupá, comparando as amostras antes e depois da acetilação, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados médios das frequências de ressonância transversal para madeira de Pinus e marupá antes e depois da acetilação

Tempo	Temperatura	Secagem	Pinus				Marupá			
			Frequência antes (Hz)		Frequência depois (Hz)		Frequência antes (Hz)		Frequência depois (Hz)	
1h	100 °C	P ₂ O ₅	274,5	A 38,7	276,5	B 38,5	260,1	A 20,8	263,2	B 20,3
		105 °C	294,2	A 38,7	297,5	B 39,2	277,7	A 22,4	279,7	B 22,5
		60 °C + Vácuo	293,7	A 27,8	296,0	B 27,9	292,7	A 22,8	294,8	B 21,9
	120 °C	P ₂ O ₅	263,7	A 21,8	261,9	B 21,8	273,6	A 27,5	272,8	B 27,5
		105 °C	287,1	A 22,7	282,1	B 21,5	280,5	A 20,9	279,3	B 20,4
		60 °C + Vácuo	283,1	A 23,4	282,9	A 23,6	283,2	A 17,5	283,0	A 17,1
2h	100 °C	P ₂ O ₅	277,3	A 25,5	276,7	A 24,2	275,1	A 15,0	273,9	A 13,8
		105 °C	284,2	A 36,5	281,2	B 34,0	286,8	A 14,0	286,2	B 14,3
		60 °C + Vácuo	294,0	A 26,2	293,9	A 25,5	277,5	A 24,5	276,9	A 24,5
	120 °C	P ₂ O ₅	290,1	A 35,4	286,6	B 36,3	265,4	A 20,2	263,2	B 20,1
		105 °C	282,8	A 26,9	275,2	B 27,0	283,9	A 19,4	281,6	B 19,5
		60 °C + Vácuo	289,5	A 31,4	285,3	B 31,3	284,1	A 15,7	281,4	B 15,9

Médias seguidas pela mesma letra na linha, não diferiram entre si (Tukey, $p > 0,05$). Valores sobrescritos entre as colunas se referem ao desvio padrão.

Observou-se que a frequência de ressonância aumentou nos tratamentos de 1 hora a 100 °C para ambas as espécies estudadas, enquanto diminuiu ou não apresentou diferença significativa nos demais tratamentos. Pode-se inferir, então, que a menor temperatura e o menor tempo de exposição ao tratamento resultaram em uma menor degradação dos componentes da madeira, principalmente as hemiceluloses. A acetilação, mesmo ocorrendo em menor percentual nesses casos, melhorou essa propriedade. Esses mesmos tratamentos foram os que resultaram na maior redução da densidade aparente, corroborando com os estudos de Kang et al. (2016), que observaram uma correlação negativa entre densidade e frequência de ressonância.

O decremento logarítmico (ou fator de decremento) é uma medida da atenuação da amplitude de uma onda sonora enquanto ela se propaga através de um material, como a madeira. Em outras palavras, é uma medida da perda de energia da onda sonora à medida que ela se move através do material (TEIXEIRA, SILVA, FEITEIRA, 2014). Na Tabela 10 são apresentadas as médias de decremento logarítmico (DL) para a madeira das duas espécies estudadas. É possível observar que todos os tratamentos de acetilação acarretaram diminuição neste parâmetro.

Tabela 10. Resultados médios de decremento logarítmico (DL) para madeira de pinus e marupá antes e depois da acetilação

Tempo	Temperatura	Secagem	Pinus				Marupá			
			DL antes (x10 ⁻³)		DL depois (x10 ⁻³)		DL antes (x10 ⁻³)		DL depois (x10 ⁻³)	
1h	100 °C	P ₂ O ₅	25,6	A 4,0	23,6	B 4,2	22,6	A 4,2	19,5	B 2,8
		105 °C	24,7	A 2,7	21,8	B 2,2	21,7	A 4,4	18,7	B 3,2
		60 °C + Vácuo	24,6	A 3,1	22,2	B 2,7	20,7	A 2,9	17,9	B 1,7
	120 °C	P ₂ O ₅	26,0	A 4,0	23,3	B 4,0	22,5	A 5,1	18,6	B 2,5
		105 °C	24,7	A 2,7	21,8	B 2,2	22,8	A 3,8	18,1	B 1,4
		60 °C + Vácuo	25,9	A 3,1	22,1	B 3,4	22,3	A 3,4	18,0	B 1,2
2h	100 °C	P ₂ O ₅	26,7	A 2,8	22,5	B 3,1	21,1	A 3,4	16,8	B 1,5
		105 °C	25,1	A 2,8	20,3	B 2,1	21,6	A 3,1	17,5	B 1,3
		60 °C + Vácuo	24,3	A 3,0	20,8	B 3,4	23,7	A 3,2	17,4	B 2,0
	120 °C	P ₂ O ₅	24,8	A 2,8	20,3	B 3,0	23,1	A 3,8	18,5	B 3,1
		105 °C	24,8	A 3,7	21,3	B 3,4	21,1	A 2,7	17,8	B 2,0
		60 °C + Vácuo	24,4	A 3,4	20,3	B 2,6	22,0	A 2,6	17,7	B 1,8

Médias seguidas pela mesma letra na linha, não diferiram entre si (Tukey, $p > 0,05$). Valores sobrescritos entre as colunas se referem ao desvio padrão.

A diminuição no decremento logarítmico indica que a madeira está se tornando menos absorvente ou menos dissipativa para as ondas sonoras. Em termos práticos, isso pode significar que a madeira está se tornando mais densa, mais homogênea ou que sua estrutura interna está passando por alguma modificação que reduz a dissipação de energia das ondas sonoras (TEIXEIRA, SILVA, FEITEIRA, 2014).

A acetilação pode levar à redução da porosidade da madeira. Como as ondas sonoras são atenuadas quando passam por poros e cavidades, uma diminuição na porosidade pode resultar em uma menor perda de energia e, portanto, em um menor decremento logarítmico. Também pode ocorrer aumento na rigidez da matriz polimérica da madeira e, em alguns casos, também a densidade aparente. Um material mais rígido e denso pode ter uma melhor capacidade de transmitir as ondas sonoras sem dissipar tanta energia, levando a um menor decremento logarítmico (NOGUCHI, OBATAYA e ANDO, 2012).

Uma diminuição no decremento logarítmico pode ser uma característica desejável em algumas aplicações, como em instrumentos musicais de corda, onde a madeira é usada para sua qualidade sonora. Se o decremento logarítmico diminui, significa que a madeira é capaz de transmitir mais eficientemente as ondas sonoras, resultando em um som mais claro e sustentado (AHMED & ADAMOPOULOS, 2018).

Na Tabela 11, são apresentados os resultados médios do módulo de elasticidade dinâmico para a madeira de pinus e marupá antes e depois da acetilação. É possível observar que, para a madeira de pinus, houve um aumento significativo no módulo de elasticidade dinâmico (MOEd) nos tratamentos de 1 hora a 120 °C, exceto no tratamento onde foi feita a secagem em estufa a 105 °C. O MOEd aumentou de 14,44 para 14,66 GPa no tratamento com secagem em estufa a 60 °C com vácuo. Esse aumento pode ser explicado pelo aumento da densidade aparente nessas condições após a acetilação, associado ao fato de que a menor temperatura e menor tempo de exposição resultaram em uma menor degradação dos constituintes da madeira. No entanto, para os demais tratamentos, houve uma diminuição no MOEd para a madeira de pinus.

Tabela 11. Resultados médios de módulo de elasticidade dinâmico para madeira de pinus e marupá antes e depois da acetilação.

Tempo	Temperatura	Secagem	Pinus				Marupá			
			MOE _d antes (GPa)		MOE _d depois (GPa)		MOE _d antes (GPa)		MOE _d depois (GPa)	
1h	100 °C	P ₂ O ₅	13,14	A ^{1,13}	13,32	B ^{4,14}	9,80	A ^{1,70}	9,66	B ^{1,60}
		105 °C	14,18	A ^{1,41}	14,18	A ^{1,44}	10,69	A ^{1,52}	10,41	B ^{1,33}
		60 °C + Vácuo	14,44	A ^{1,44}	14,66	B ^{1,46}	11,41	A ^{1,44}	11,26	B ^{1,44}
	120 °C	P ₂ O ₅	12,36	A ^{1,23}	12,21	B ^{1,22}	10,53	A ^{2,06}	10,33	B ^{1,92}
		105 °C	13,43	A ^{1,34}	12,99	B ^{1,29}	10,98	A ^{1,62}	10,64	B ^{1,55}
		60 °C + Vácuo	13,51	A ^{1,35}	13,49	A ^{1,34}	10,94	A ^{1,48}	10,54	B ^{1,40}
2h	100 °C	P ₂ O ₅	13,32	A ^{1,33}	13,27	A ^{1,32}	10,85	A ^{1,37}	10,66	B ^{1,31}
		105 °C	13,98	A ^{1,39}	13,69	B ^{1,36}	11,16	A ^{1,04}	10,74	B ^{0,90}
		60 °C + Vácuo	14,72	A ^{1,47}	14,72	A ^{1,47}	10,39	A ^{1,51}	10,12	B ^{1,43}
	120 °C	P ₂ O ₅	15,11	A ^{1,51}	14,74	B ^{1,47}	10,04	A ^{1,72}	9,81	B ^{1,64}
		105 °C	13,62	A ^{1,36}	12,89	B ^{1,28}	10,96	A ^{1,16}	10,60	B ^{1,02}
		60 °C + Vácuo	14,29	A ^{1,42}	13,88	B ^{1,38}	10,58	A ^{0,79}	10,27	B ^{0,82}

Médias seguidas pela mesma letra na linha, não diferiram entre si (Tukey, $p > 0,05$). Valores sobrescritos entre as colunas se referem ao desvio padrão.

Para a madeira de marupá, todos os tratamentos de acetilação resultaram em uma diminuição do módulo de elasticidade dinâmico. A redução mais significativa foi observada no tratamento de 2 horas a 100 °C com método de secagem em estufa a 105 °C, com uma diminuição de 11,16 GPa para 10,74 GPa.

Segundo Dinwoodie (2000), a acetilação resulta em uma diminuição do teor de umidade de equilíbrio em uma determinada umidade relativa, o que leva a um aumento simultâneo na resistência à tração, resistência à flexão (MOR) e módulo de elasticidade (MOE). Por outro lado, a acetilação também reduz o potencial de formação de ligações de hidrogênio dentro da parede celular. Além disso, pode ocorrer degradação da parede celular devido ao calor aplicado durante períodos prolongados e à geração de subprodutos de ácido acético na parede celular. A extensão dessa degradação depende da temperatura e do tempo de reação de modificação.

Os resultados médios do módulo de elasticidade estático (MOE) para a madeira de pinus e marupá antes e depois da acetilação são apresentados na Tabela 12. É possível observar que, para a madeira de pinus, todos os tratamentos resultaram em aumento ou não apresentaram diferença significativa nas médias do MOE após a acetilação, exceto no tratamento de 1 hora a 100 °C com secagem em estufa a 105 °C, que resultou em uma diminuição no MOE.

Estes resultados corroboram com os encontrados por Bongers e Beckers (2003), que observaram um aumento no MOE para a madeira acetilada de *Pinus sylvestris* após o tratamento por acetilação. Eles diferem dos observados por Jorissen et al. (2005) em um estudo sobre o *Pinus radiata*, que mostrou que o MOE diminuiu ligeiramente devido ao tratamento. Nesse estudo, foi observada uma redução no MOE de 14,9 GPa para 8,8 GPa (valor médio) após a acetilação.

O aumento nas propriedades mecânicas da madeira tratada pode ser explicado pelo fato de que a acetilação reduz seu teor de umidade de equilíbrio em comparação com a madeira não tratada em circunstâncias idênticas. Além disso, a densidade tem influência substancial nas propriedades mecânicas da madeira não tratada. Uma maior densidade resultará em propriedades de resistência mais altas (BONGERS e BECKERS, 2003).

Tabela 12. Resultados médios de módulo de elasticidade estático para madeira de pinus e marupá antes e depois da acetilação.

Tempo	Temperatura	Secagem	Pinus				Marupá			
			MOE antes (GPa)		MOE antes (GPa)		MOE antes (GPa)		MOE antes (GPa)	
1h	100°C	P ₂ O ₅	12,57	A 3,92	12,54	A 3,84	11,42	A 1,94	9,42	B 1,47
		105 °C	13,79	A 3,09	13,39	B 3,03	12,39	A 1,57	9,92	B 1,14
		60 °C + Vácuo	13,63	A 3,10	13,75	B 3,02	12,89	A 1,64	10,74	B 1,32
	120°C	P ₂ O ₅	11,10	A 3,67	11,35	B 3,77	12,09	A 1,81	9,91	B 1,65
		105 °C	12,07	A 2,58	12,06	A 2,62	12,24	A 1,54	10,14	B 1,51
		60 °C + Vácuo	13,63	A 3,10	13,75	B 3,02	12,32	A 1,51	9,97	B 1,31
2h	100°C	P ₂ O ₅	11,99	A 2,87	12,25	B 2,82	12,50	A 1,30	10,27	B 1,25
		105 °C	12,44	A 2,82	12,81	B 2,88	12,72	A 1,16	10,3	B 0,82
		60 °C + Vácuo	13,15	A 3,21	13,72	B 3,33	11,94	A 1,66	9,68	B 1,44
	120°C	P ₂ O ₅	13,21	A 2,60	13,62	B 2,60	11,70	A 1,61	9,49	B 1,44
		105 °C	11,85	A 3,35	12,11	B 3,54	12,65	A 1,35	10,15	B 0,95
		60 °C + Vácuo	12,26	A 3,03	12,89	B 3,10	12,05	A 0,75	9,83	B 0,80

Médias seguidas pela mesma letra na linha, não diferiram entre si (Tukey, $p > 0,05$). Valores sobrescritos entre as colunas se referem ao desvio padrão.

Quando observamos os resultados para a madeira de marupá, percebemos que a acetilação resultou em uma diminuição no MOE em todos os tratamentos testados. A redução mais intensa foi observada no tratamento de 1 hora a 100 °C com secagem em estufa a 105 °C, com uma diminuição de 19,9% no MOE, passando de 12,39 GPa para 9,92 GPa.

A diferença do efeito da acetilação quando comparamos as duas espécies estudadas pode ser explicada pela diferença estrutural das duas madeiras, já que se trata de uma conífera e uma folhosa. De acordo com Rowell (2016), a acetilação reduz a cristalinidade da celulose na estrutura da madeira. A celulose é um dos principais componentes da madeira, sendo encontrada em maior concentração na madeira de folhosas e é responsável pela sua rigidez. Quando a cristalinidade da celulose é reduzida, a madeira torna-se menos rígida e, portanto, o seu módulo de elasticidade diminui.

A diminuição de algumas propriedades mecânicas da madeira de folhosas podem ainda ser explicadas pela redução de quantidade de fibra por volume devido ao aumento da parede celular (inchaço), hidrólise de lignocelulose em altas temperaturas, e degradação por ácido acético (HOMAN E BONGERS, 2004).

Fodor, Lankveld e Németh (2017) em seus estudos com madeira acetilada de *Carpinus betulus* (uma folhosa) não observaram diferença significativa no MOE após a acetilação. Por outro lado, pesquisadores observaram redução ao invés de melhora nesse parâmetro. Este também pode ser explicado pelo fato de que madeiras diferentes espécies podem reagir de forma diversa no processo de acetilação (BONGERS e BECKERS, 2003; PAPADOPOULOS e TOUNTZIARAKIS, 2011; FODOR, LANKVELD e NÉMETH, 2017).

Segundo Rowell (2012), é importante observar que a madeira acetilada apresenta um aumento de volume devido à presença dos grupos acetilados na parede celular, o que resulta em uma diminuição na quantidade de fibras em uma determinada área transversal da madeira modificada. Se o aumento de área transversal não for considerado nos cálculos das propriedades mecânicas, uma amostra que apresenta a mesma resistência/rigidez antes e depois da modificação pode aparentar uma redução nessas propriedades, o que poderia ser erroneamente

interpretado como degradação devido à modificação. Portanto, é importante tratar com cautela as comparações diretas das propriedades mecânicas entre madeira modificada e não modificada.

5. CONCLUSÕES

Para a madeira de pinus, a densidade aparente aumentou em todos os tratamentos, exceto nos casos com uma hora de exposição e temperatura de 100 °C. Em contraste, para a madeira de marupá, a acetilação resultou na diminuição dessa propriedade para as amostras dessa espécie.

A temperatura e o tempo de exposição resultaram em uma menor degradação dos componentes da madeira, proporcionando aumento na frequência de ressonância.

A acetilação resultou em uma diminuição no decremento logarítmico (DL) para a madeira de ambas as espécies em todos os tratamentos testados, melhorando a capacidade de propagação do som pela madeira.

Temperatura e tempo de exposição menores mantiveram os constituintes químicos da madeira de pinus, proporcionando aumento no módulo de elasticidade dinâmico (MOEd) na maioria dos tratamentos.

A madeira de marupá, apresentou redução no potencial de formação de ligações de hidrogênio, contribuindo para a redução significativa do MOEd

A discrepância nos efeitos da acetilação ao comparar as duas espécies estudadas pode ser explicada pelas diferenças estruturais entre as madeiras, já que uma é uma conífera (pinus) e a outra é uma folhosa (marupá). As variações na estrutura celular e composição química entre essas espécies podem levar a diferentes respostas aos processos de modificação química, como a acetilação.

CAPÍTULO III

MOLHABILIDADE DA SUPERFÍCIE E COR DA MADEIRA DE PINUS E MARUPÁ MODIFICADA POR ACETILAÇÃO SOB EFEITO DO TRATAMENTO UV

RESUMO

Este estudo teve como objetivo avaliar os efeitos da acetilação química na molhabilidade superficial e na coloração da madeira de pinus e marupá sob exposição UV. Amostras de ambas as espécies, com dimensões de 5x35x300 mm, foram submetidas à acetilação a 100 °C ou 120 °C por 1 ou 2 horas, após diferentes métodos de secagem prévia. O envelhecimento acelerado foi realizado em uma câmara QUV equipada com 8 lâmpadas UVA. As análises colorimétricas foram conduzidas utilizando um espectrofotômetro CM 2600d da Konica Minolta, seguindo a norma ISO 11664-4:2008 para o espaço de cor L*a*b* CIE 1976. A molhabilidade superficial foi avaliada pelo método da gota séssil, utilizando o equipamento DSA100 com o sistema Drop Shape Analysis da KRÜSS GmbH. Observou-se um aumento no ângulo de contato com a água na madeira não tratada após exposição UV em ambas as espécies. Nos tratamentos de acetilação, houve um aumento correspondente no ângulo de contato. Para o marupá, os tratamentos de acetilação mostraram estabilidade na variação do ângulo mediano em todas as temperaturas e tempos testados, mesmo após a exposição à radiação UV. No entanto, para o pinus tratado a 120 °C, houve uma redução no ângulo mediano após 120 horas de exposição UV. As análises colorimétricas revelaram que os tratamentos a 100 °C e 120 °C por 2 horas preservaram a cor da madeira, mesmo após 42 e 120 horas de exposição UV. Isso destaca a eficácia desses tratamentos de acetilação na resistência à fotodegradação da madeira de pinus e marupá, evidenciando seu potencial para aplicações em ambientes externos sujeitos à exposição prolongada à radiação UV.

Palavras-chave: exposição UV, molhabilidade superficial, ângulo de contato, resistência à fotodegradação, cor da madeira.

1. INTRODUÇÃO

A inativação da superfície da madeira pode afetar a molhabilidade, que desempenha um papel fundamental nos processos de adesão e revestimento, como a aplicação de tintas e vernizes. A inativação ocorre naturalmente durante os processos de secagem, usinagem e envelhecimento da madeira, e é influenciada por diversos fatores.

Durante a secagem da madeira, os extrativos hidrofóbicos presentes na sua estrutura podem migrar para a superfície, resultando em uma baixa molhabilidade. Esses extrativos formam uma camada na superfície da madeira que dificulta a adesão de outros materiais, como adesivos ou revestimentos. Além disso, a acidez dos extrativos pode afetar negativamente a adesão, prejudicando a qualidade da união entre materiais.

A exposição prolongada às condições ambientais, como luz solar, umidade e variações de temperatura, pode causar oxidação da superfície da madeira, tornando-a inativa, isto é, envelhecida. Isso pode levar a uma alteração na composição química da superfície e afetar a sua molhabilidade.

A reorientação molecular dos grupos funcionais da superfície da madeira também pode contribuir para a inativação. Durante os processos de secagem e envelhecimento, os grupos funcionais presentes na superfície podem sofrer rearranjos moleculares, resultando em mudanças na interação com os líquidos.

Além disso, o fechamento dos microporos da parede celular da madeira pode reduzir a absorção de líquidos pela superfície. Isso ocorre quando a parede celular da madeira passa por alterações estruturais que resultam no fechamento dos poros, diminuindo a capacidade de absorção de líquidos pela superfície. A molhabilidade superficial da madeira é um fator importante a ser considerado, pois afeta a adesão de revestimentos, a preservação da madeira e a qualidade dos acabamentos. A molhabilidade é influenciada pelas propriedades físicas e químicas da madeira, como sua morfologia celular, rugosidade, área de superfície específica, permeabilidade e composição dos grupos funcionais.

A energia da superfície da madeira pode ser determinada por meio de técnicas como cromatografia de gás inversa, energia de superfície total e análise de ângulo de contato (CHRISTIANSEN, 1994; FOREST PRODUCTS LABORATORY, 2010). A análise de ângulo de contato é uma medida quantitativa da molhabilidade da superfície da madeira. Quanto maior o ângulo de contato, menor é a molhabilidade e a energia superficial do material analisado, indicando uma maior hidrofobicidade. Superfícies com ângulos de contato próximos a 0° apresentam uma molhabilidade completa, enquanto superfícies com ângulos de contato próximos a 180° são completamente hidrofóbicas.

Segundo Stangerlin et al. (2013), a modificação química da madeira pode alterar suas propriedades físico-químicas, o que pode afetar sua molhabilidade. É importante compreender a molhabilidade da superfície da madeira modificada quimicamente, pois isso pode afetar a adesão de adesivos, a eficiência de produtos preservativos e a qualidade dos acabamentos aplicados na madeira. Portanto, a avaliação da molhabilidade da superfície da madeira é essencial para garantir a adequada adesão de revestimentos, a eficácia de produtos preservativos e a qualidade dos acabamentos, especialmente em casos de madeira modificada termicamente.

A propriedade de molhabilidade está relacionada à interação entre um líquido e uma superfície sólida. O ângulo de contato, que é medido entre a gota de líquido depositada na superfície sólida e a interface líquido-ar, é utilizado para estimar a molhabilidade. Esse parâmetro fornece informações sobre a capacidade da superfície sólida em ser molhada pelo líquido (STANGERLIN et al., 2013).

O estudo da molhabilidade na madeira é de grande interesse devido às suas aplicações em processos de colagem, aplicação de produtos de superfície e acabamentos. Compreender como os líquidos interagem com a superfície da madeira é fundamental para melhorar a

eficiência desses processos e garantir a adesão adequada dos materiais. Ao depositar um líquido na superfície sólida da madeira, é possível obter parâmetros que estimam sua molhabilidade, como o ângulo de contato líquido/sólido, o trabalho de adesão e a energia livre de superfície. Esses parâmetros ajudam a determinar se a superfície é hidrofóbica (repelente à água) ou hidrofílica (atraente à água), o que é importante para entender como os líquidos se comportam ao entrar em contato com a madeira (STANGERLIN et al., 2013).

O ângulo de contato sobre uma superfície sólida exposta ao ar é um indicador chave da molhabilidade. Superfícies hidrofóbicas tendem a ter ângulos de contato maiores, próximos de 180° , indicando uma baixa molhabilidade pelo líquido. Por outro lado, superfícies hidrofílicas apresentam ângulos de contato menores, próximos de 0° , indicando uma alta molhabilidade pelo líquido (CRUZ, 2006).

A análise da molhabilidade da superfície da madeira é fundamental para compreender e controlar processos de adesão, aplicação de produtos de superfície e acabamentos. Além disso, também auxilia na compreensão dos efeitos do intemperismo natural ou artificial na madeira, contribuindo para a sua durabilidade e desempenho em diferentes condições ambientais (TORRES, 2011).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Molhabilidade da madeira

O estudo da molhabilidade é fundamental no entendimento de processos como adesão, revestimento e pintura e na previsão da performance entre a madeira e os produtos de acabamento.

A presença de uma baixa energia livre na superfície da madeira promove a formação de um ângulo de contato substancial, uma vez que as moléculas do líquido têm maior afinidade entre si do que com as moléculas da madeira. Quando a superfície da madeira possui uma alta energia superficial, isso resulta em uma maior atração das moléculas do líquido pelas moléculas da superfície da madeira, o que, por sua vez, leva a uma melhor capacidade de umedecimento (OSS, 1994).

O ângulo de contato representa uma medida quantitativa da molhabilidade e pode ser determinado por meio de dois métodos: o método estático e o dinâmico. No método estático, o ângulo entre a fase sólida e a fase líquida é medido a partir de uma gota séssil na superfície da madeira. A Figura 19 ilustra o ângulo de contato (θ) de uma gota de líquido em uma superfície sólida. O valor do ângulo de contato depende das interações entre as interfaces sólido/líquido, sólido/vapor e vapor/líquido (TSHABALALA, 2005).

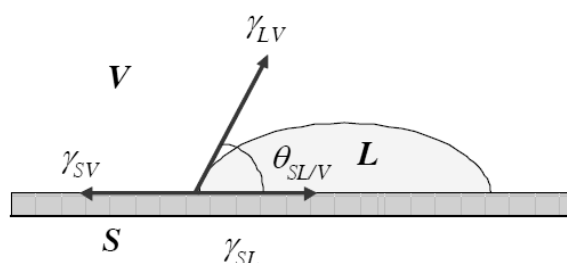


Figura 19. Modelo de ângulo de contato de Young. Fonte: CRUZ (2006).

Na madeira, ocorre um fenômeno conhecido como anisotropia do ângulo de contato devido à sua superfície apresentar uma rugosidade direcional. Isso significa que a expansão de uma gota de líquido na superfície da madeira não ocorre de maneira uniforme nas direções longitudinal (paralela à orientação da grã) e transversal (perpendicular à orientação da grã).

Como resultado, a gota assume uma forma elíptica, com uma expansão preferencial na direção das fibras da madeira. No entanto, ao longo da grã da madeira, a gota não é afetada pela rugosidade da superfície. Portanto, o ângulo de contato deve ser medido perpendicularmente às fibras da madeira para obter a medida do ângulo de contato intrínseco (WENZEL, 1936).

No processo de molhabilidade de um sólido poroso, como no caso da madeira, por um líquido, o ângulo de contato não permanece constante ao longo do tempo devido aos fenômenos de espalhamento e penetração do líquido na superfície. O fenômeno de espalhamento tem um impacto significativo em fases iniciais, resultando em uma rápida redução do ângulo de contato. Conforme o tempo avança, a diminuição do ângulo de contato torna-se mais gradual, e em seguida, o fenômeno de difusão do líquido para o interior da madeira passa a predominar (Figura 20) (SHELDON e GARDNER, 2001).

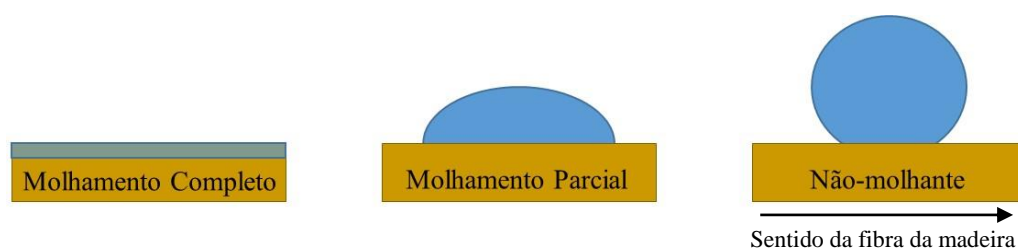


Figura 20. Regime de molhamento.

O ângulo de contato pode variar entre 0° e 180° (situação fisicamente impossível). Quando a molhabilidade da gota é completa, o ângulo de contato será de 0° , e considera-se que um líquido não tem tendência a molhar uma superfície quando o ângulo de contato é superior a 90° (SHELDON e GARDNER, 2001),

No procedimento goniométrico, a determinação da tangente do ângulo de contato é efetuada diretamente no ponto de contato trifásico, onde três fases coexistem (vapor, líquido e sólido), no perfil de uma gota séssil. O dispositivo utilizado para essa finalidade é denominado telescópio-goniômetro, composto por uma base horizontal destinada à montagem da amostra sólida ou líquida, uma pipeta de micrômetro para a formação da gota de líquido, uma fonte de iluminação e um telescópio equipado com uma ocular. Esse método óptico direto apresenta várias vantagens, incluindo a simplicidade de manuseio e a necessidade de pequenas quantidades de líquido e pequenas áreas de substrato (YUAN e LEE, 2013).

Ao se observar uma gota em equilíbrio sobre uma superfície sólida e plana pode-se notar os regimes de molhamento completo e parcial: o primeiro se dá quando o líquido se espalha de maneira uniforme sobre a superfície sólida formando então um ângulo de contato nulo, $\theta=0$; o molhamento parcial ocorre quando forma-se angulação, ou seja, quando $\theta>0$, porém se a angulação for igual ou superior a 90° diz-se que a superfície é não-molhante, como esquema mostrado na Figura 20 (STAMM, 2008).

2.2 Fatores que afetam a molhabilidade da superfície da madeira

Várias características e propriedades da madeira podem afetar a molhabilidade da superfície, conseqüentemente, a adesão e o desempenho de revestimentos, entre as quais se destacam as características anatômicas e as propriedades físicas e químicas.

As características anatômicas da madeira possuem uma significativa influência na adesão e está entre os principais fatores que determinam as propriedades da superfície da madeira (WILLIAMS, 2010). O desempenho do revestimento é afetado pela densidade (densidade total, diferentes densidades do lenho tardio e inicial, proporção de lenho tardio/inicial, dentre outros), pela quantidade e localização dos raios, pelo tamanho e

localização dos elementos de vasos, pelo teor de extrativos e pela taxa de crescimento de cada espécie.

A porosidade da madeira se relaciona com a densidade e ambos influenciam na penetração dos adesivos, e pode ser considerada como o inverso da densidade, estando relacionada com os vazios da madeira que permitem a passagem de líquidos ou gases (MARRA, 1992). Madeiras de densidade elevada possuem células com paredes espessas e lumens de diâmetro pequeno, limitando a penetração do líquido em suas células, sendo necessária maior pressão mecânica para que haja contato entre a superfície de madeira e o adesivo; além de normalmente apresentarem maiores concentrações de extrativos que contribuem para a inativação da superfície, interferindo na cura do adesivo (FRIHART, 2010). Amorim et al., (2013) estudaram a rugosidade e a molhabilidade de onze espécies de madeiras tropicais da Amazônia e observaram que o aumento da densidade da madeira causou uma redução significativa na rugosidade e na molhabilidade da superfície.

A rugosidade representa as irregularidades (picos, depressões, fendas, fibras soltas e outros detritos) da superfície e depende da estrutura celular (ex: grã, largura dos anéis de crescimento, proporção de lenho tardio/inicial, raios, nós, madeira juvenil/adulta, madeira de reação e estruturas celulares específicas) (DUNDAR, AKBULUT e KORKUT 2008); e do método de usinagem. Quanto maior a rugosidade, maior será a higroscopicidade da superfície (PIAO, WINANDY e SHUPE, 2010).

O teor de umidade da madeira também influencia a molhabilidade e a adesão da madeira já que afeta a evolução da viscosidade de alguns adesivos; o tempo de cura (ou endurecimento) do adesivo; as tensões no plano de colagem, podendo originar fendas nas peças coladas; e a resistência mecânica das juntas (PIAO, WINANDY e SHUPE, 2010).

Quanto às características químicas que afetam a molhabilidade, destacam-se o teor de extrativos e a acidez da madeira. Os extrativos pertencem quimicamente a três grandes grupos de substâncias: terpenos, resinas e fenóis, e afetam algumas propriedades da madeira tais como cor, cheiro, durabilidade e molhabilidade. A composição e quantidade relativa dos extrativos variam entre espécies, idade e origem dos indivíduos. Os extrativos afetam permeabilidade da madeira, que por sua vez afeta a molhabilidade (MANTANIS e YOUNG, 1997; SCHEIKL e DUNKY, 1998; WALINDER, 2000; GINDL, REITERER e SINN, 2004).

O envelhecimento também influencia a molhabilidade e está relacionado com a migração dos extrativos (hidrófobicos) para a superfície diminuindo a sua molhabilidade e causando o fenômeno de inativação da superfície (MANTANIS e YOUNG, 1997; SCHEIKL e WALINDER, 2000; GINDL, REITERER e SINN, 2004).

2.3 Radiação UV

A radiação UV também tem sido utilizada como um pré-tratamento para ativar/reactivar a superfície da madeira, favorecendo assim a adesão. Gindl, Reiterer e Sinn (2004) estudaram o efeito do pré-tratamento com radiação UV na molhabilidade da superfície das madeiras de teca e abeto (*Picea abies* Karst) e observaram o aumento da molhabilidade e da energia superficial livre (γ_s) na superfície de ambas as madeiras.

Huang et al., (2012) estudaram o efeito do tempo de radiação UV (após 72, 168, 336, 672, 1008 e 1500 h) na molhabilidade da superfície das madeiras de *Pinus banksiana* (conífera), *Populus tremuloides* e *Betula papyrifera* (folhosas) modificadas termicamente a 210-215 °C. Os autores observaram que o ângulo de contato inicial da madeira de *Pinus banksiana* modificado termicamente foi menor que na madeira não modificada após 1008 h de exposição à radiação UV; enquanto nas madeiras de *Populus tremuloides* e *Betula papyrifera* o mesmo comportamento foi observado após 72 h de radiação UV. Isso mostra que a alteração da molhabilidade após a exposição à radiação UV depende da espécie e sua interação com o tratamento térmico. A primeira hipótese deste estudo é que a radiação UV permite reativar a

superfície da madeira de teca modificada termicamente, tornando sua superfície mais molhável para a aplicação de revestimentos (como verniz, por exemplo).

É importante lembrar que o tratamento UV é superficial, portanto, ele não altera a maior estabilidade dimensional e menor higroscopicidade adquirida pela madeira de teca após a modificação térmica. A radiação UV penetra cerca de 75 µm abaixo da superfície (HON, 1981) podendo causar alterações químicas até a profundidade de 900 µm (KATAOKA e KIGUCHI, 2001).

Os componentes químicos da madeira são sensíveis à radiação UV, entretanto, a lignina é rapidamente degradada pela luz UV devido à forte absorção causada pela natureza fenólica da sua arquitetura molecular (FENGEL e WEGENER, 1989). A alteração da cor da madeira pela luz UV é o primeiro indicador das suas alterações químicas pois ela está relacionada à produção de quinonas (extrativos que alteram a cor da madeira) que se inicia após a degradação da lignina por oxidação (LI et al., 2015). Os autores também enfatizaram em seus estudos que as mudanças de cor da madeira após a exposição UV são principalmente devido a algumas reações fotoquímicas que ocorrem durante a degradação da lignina (AYADI et al., 2003; MITSUI et al., 2004); formação de carbonilo; extrativos e compostos de baixo teor molecular que são produzidos a partir de lignina por irradiação de luz e as hemiceluloses também têm um papel importante na mudança de cor (MITSUI et al., 2004).

2.4 Fotodegradação da madeira

A madeira passa por degradação induzida por fatores de intemperismo, como radiação ultravioleta (UV), visível e luz infravermelha), umidade (orvalho, chuva, neve e umidade), temperatura e oxigênio (FEIST et al., 1990). Entre esses fatores, a radiação UV que faz parte da radiação solar é a principalmente responsável por iniciar uma variedade de mudanças químicas e a descoloração da superfície de madeira (FEIST et al., 1990; NUOPPONEN, 2004). A madeira, composta de celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos, é capaz de absorver todos os comprimentos de onda da radiação eletromagnética que inicia a fotodegradação (HON, 1981).

A cor da madeira não tratada exposta a condições externas se altera muito rapidamente, tornando-se amarelada ou amarronzada e em seguida acinzentada (FEIST et al., 1990). A cor de madeira se altera durante a intempérie devido à fotodegradação da lignina e dos extrativos de madeira, As estruturas de dupla ligação conjugadas com anel-carbonilo, bifenilo e anel na lignina podem absorver UV leve e reagir com o oxigênio para formar grupos cromóforos como carbonilo (C = O) e carboxilo (-COOH) (HON, 1992; LIN et al., 1970). A absorção de luz UV também resulta na quebra de elementos químicos cujas ligações são fracas e podem levar à fissuração da madeira (HON, 1981).

Alguns estudos têm demonstrado que a modificação química pode proporcionar uma maior estabilidade à cor da madeira, dependendo da espécie, quando exposta às condições de radiação UV (AYADI et al., 2003; GOUVEIA, 2008; MARTINS et al., 2011; COSTA et al., 2011). A fotodegradação da madeira também afeta o desempenho dos produtos de revestimento, o que representa um problema para sua utilização. Atualmente o envelhecimento acelerado é uma das técnicas mais utilizadas para o monitoramento da fotodegradação o qual simula os efeitos do intemperismo natural acelerando de 5 a 20 vezes o tempo de exposição. As condições de temperatura, umidade,

radiação UV e oxigênio podem ser simuladas e controladas de acordo com o objetivo de cada estudo. A técnica de envelhecimento acelerado tem sido utilizada devido à sua rapidez e por ser não-destrutiva (LOPES, 2018).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Ensaio de envelhecimento acelerado

O ensaio de envelhecimento acelerado foi realizado em uma câmara QUV Weathering Testers, marca Q-Lab, modelo QUV/Spray adaptada com 8 lâmpadas fluorescentes UVA-340, as quais simulam a luz solar em uma faixa de comprimento de onda de 295 a 365 nm, com picos de emissão à 340 nm. As madeiras de pinus e marupá (cerne e alburno) não modificadas e modificadas termicamente foram expostas a radiação UV em dois intervalos de tempo: 42h e 120h à 0,68 W/m² com emissões de radiação no comprimento de onda de 340 nm. As amostras foram posicionadas verticalmente nos suportes da câmara de envelhecimento, com uma das faces exposta às lâmpadas.

3.2 Análises colorimétricas

As análises colorimétricas foram realizadas com o espectrofotômetro (CM 2600d, Konica Minolta, USA) no espaço de cor L*a*b* CIE 1976 segundo a norma ISO 11664-4:2008. O espaço de cor L*a*b* CIE 1976 é caracterizado por três diferentes coordenadas (L*, a* e b*) em um espaço de cor tridimensional. A coordenada L* representa a luminosidade, a qual varia de zero (preto) à 100 (branco), enquanto a* e b* representam as coordenadas cromáticas, ambas variando entre -60 e +60. No diagrama de cromaticidade, 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). Os parâmetros utilizados para as medições foram iluminante padrão D65, ângulo de observação de 10°, luz especular incluída e abertura de 3 mm («Small Area View» SAV).

As medições de cor foram realizadas em cinco diferentes pontos da amostra correspondendo aos diferentes tempos de exposição à radiação UV (0, 42 e 120h) para as madeiras modificadas (controle) e modificadas quimicamente. Foram utilizadas 4 repetições para cada tratamento.

3.3 Ensaios de molhabilidade

A molhabilidade das superfícies da madeira foi avaliada por meio do método da gota séssil, utilizando o equipamento DSA100 com o sistema *Drop Shape Analysis*, versão 1,92 da KRÜSS GmbH (Hamburg, Alemanha), utilizando-se água destilada como líquido de teste em temperatura ambiente de 25°C e UR 65%, que foi aplicada com uma seringa dosadora de volume de 500 µl, com agulha de 0,5 mm de diâmetro, distância de 6 mm entre a agulha e a superfície e o volume de gota de 52 µl.

O sistema *Drop Shape Analysis* apresenta três componentes: (1) uma mesa de suporte para fixação da amostra; (2) um sistema de vídeo com câmera, um sistema óptico, um prisma padrão de formato para determinação do ângulo de contato e uma fonte de iluminação e abertura; e (3) um sistema dosador que pode ser controlado manualmente ou com o auxílio do software DSA1 (Figura 21).

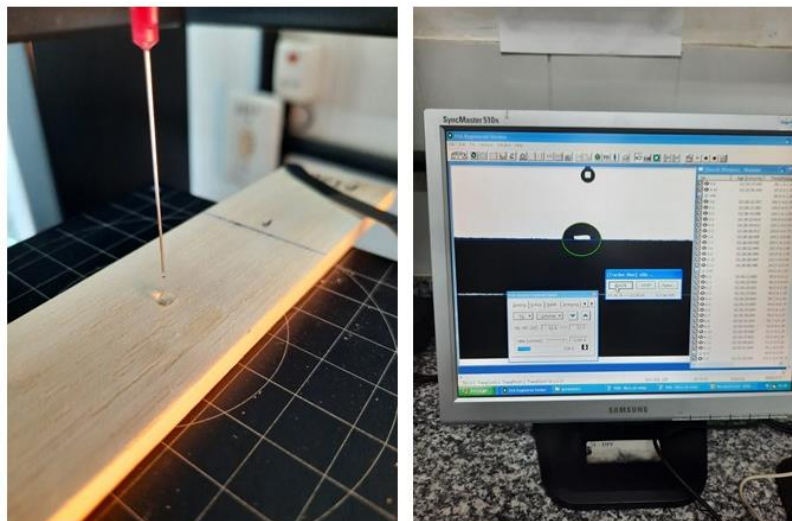


Figura 21. Análise de ângulo de contato no equipamento e software do goniômetro.

Para eliminar o efeito da oxidação da superfície da madeira, as amostras tiveram a superfície usinada com lâmina de micrótomo, de modo que as primeiras medições foram realizadas imediatamente após a usinagem. Para eliminar o efeito do tipo de lenho na madeira de pinus, as medições foram feitas apenas no lenho inicial.

Em cada amostra foram feitas 9 leituras (9 gotas). O aparelho coletou a medição de ângulo (graus), área da gota (mm^2), volume (μL) e base da gota BD (diâmetro na base da gota em mm) a cada 2 segundos durante o período de 30 segundos. A primeira medição do ângulo foi para tempo zero (momento que a gota atinge a superfície da madeira) e a última medição no tempo de 30 segundos.

As medições foram posteriormente exportadas para o software Microsoft Office EXCEL visando o procedimento de análise dos dados. O ambiente onde o experimento foi efetuado foi mantido a uma temperatura de 22°C e 65 % de UR.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 13 são apresentados os resultados médios das amostras de percentual de massa (WPG) e densidade aparente das amostras de pinus e marupá nos diferentes tratamentos testadas neste experimento.

Tabela 13. Resultados médios de ganho percentual de massa (WPG) e densidade aparente para madeira de pinus e marupá nos diferentes tratamentos.

Tempo (horas)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Pinus				Marupá			
		WPG (%)		Densidade aparente (g/cm^3)		WPG (%)		Densidade aparente (g/cm^3)	
1h	100	1,63	1,00*	0,55	0,06	5,20	1,53	0,44	0,02
	120	11,90	1,33	0,57	0,06	12,58	0,77	0,46	0,02
2h	100	12,39	1,93	0,58	0,06	12,81	1,00	0,46	0,02
	120	15,41	1,43	0,59	0,06	16,17	1,47	0,46	0,02

* Valores sobrescritos entre as colunas se referem ao desvio padrão.

Os resultados das medianas dos ângulos de contato para a madeira de pinus são apresentados no gráfico *boxplot* (Figura 22). É observável que, na madeira não tratada

(controle), o ângulo mediano era baixo (20°), indicando uma alta capacidade de absorção de água pela madeira. A exposição à radiação ultravioleta durante os dois períodos testados resultou em um aumento no ângulo de contato na gota de água sobre a madeira. Isso ocorreu devido à oxidação da superfície da madeira provocada pela radiação UV, o que reduziu sua molhabilidade. Este fenômeno foi confirmado por estudos anteriores; por exemplo, Cruz (2006) investigou o efeito do envelhecimento e do tratamento térmico de madeira de pinus e eucaliptos em adesivos à base de ureia formaldeído, observando que o envelhecimento causado pela exposição à luz inibe a molhabilidade devido à redução da polaridade da superfície. Esta redução pode estar associada à oxidação superficial, intensificada pela foto-oxidação da lignina sob a luz, e a possíveis alterações nos extrativos da madeira.

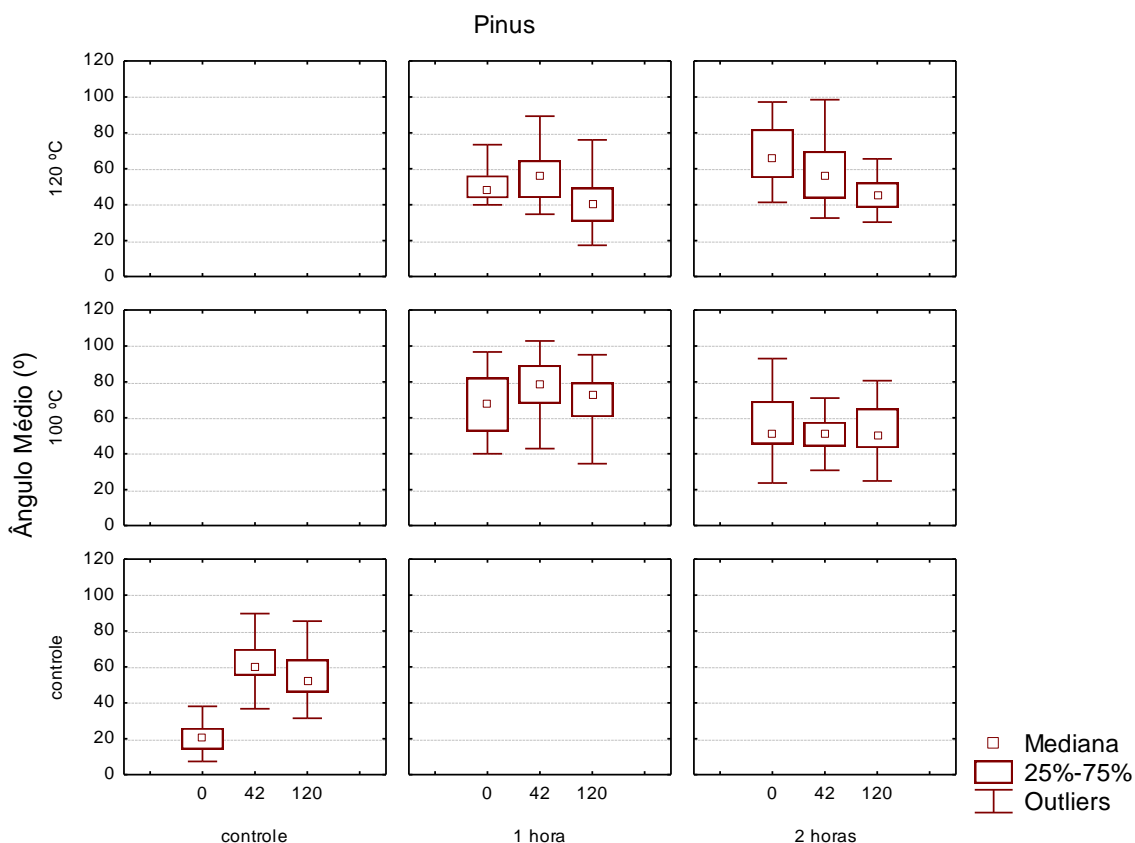


Figura 22. Medianas dos ângulos de contato da madeira de pinus modificadas e não modificadas por acetilação com diferentes tempos e temperaturas em função de diferentes períodos de exposição à radiação ultravioleta distintos (UV).

Todos os tratamentos de acetilação resultaram em um aumento no ângulo de contato da gota de água sobre a superfície da madeira. Esse resultado era esperado, pois, conforme afirmado por Bryne e Wålinder (2010), quando grupos acetila são adicionados à superfície da madeira, eles tornam-na menos polar, ou seja, menos propensa a interagir com a água. Os grupos acetila são mais hidrofóbicos do que os grupos hidroxila, o que significa que possuem uma afinidade muito menor pela água. Como resultado, a molhabilidade da madeira é reduzida após o processo de acetilação.

Nos tratamentos realizados a 100°C por 1 hora e 2 horas, não foi observada uma diferença significativa nos ângulos de contato após diferentes períodos de exposição à radiação UV. Esse resultado sugere que esses tratamentos causaram uma diminuição na molhabilidade da madeira, indicando um aumento na resistência da superfície à fotodegradação.

Por outro lado, nos tratamentos conduzidos a 120 °C, houve uma redução no ângulo mediano quando exposto à radiação UV por 120 horas. Isso demonstra que, a essa temperatura, a resistência da superfície da madeira à degradação induzida pela luz solar é reduzida. Esse efeito pode ser atribuído ao fato de que, mesmo que a madeira acetilada seja mais resistente à umidade, ela ainda pode ser afetada pela radiação UV ao longo do tempo. A exposição prolongada à radiação UV pode levar à degradação dos componentes da madeira, resultando em alterações nas propriedades superficiais.

O comportamento observado na madeira de marupá foi semelhante ao ocorrido na madeira não tratada de pinus, como mostrado na Figura 23. O ângulo mediano aumentou com a maior exposição da madeira à radiação UV, resultando em uma diminuição na molhabilidade da madeira. Este fenômeno foi previamente observado por Brisolari (2008) ao estudar madeira de pinus e eucalipto, que também notou um aumento na hidrofobicidade dessas madeiras com o aumento do ângulo de contato. O estudo indicou que o envelhecimento pela exposição à superfície reduziu a molhabilidade das madeiras, tornando-as mais hidrofóbicas ao longo do tempo.

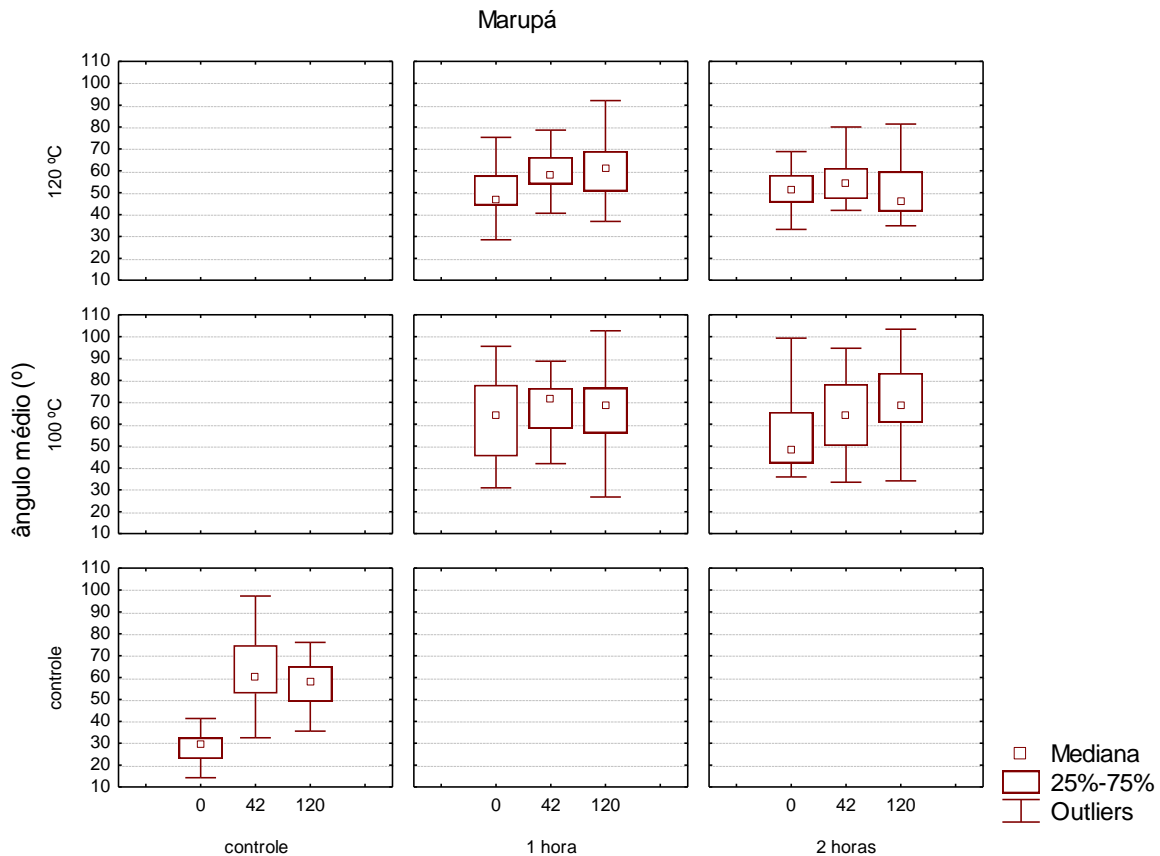


Figura 23. Medianas dos ângulos de contato da madeira de marupá modificada e não modificada por acetilação com diferentes tempos e temperaturas em função de diferentes períodos de exposição à radiação ultravioleta distintos (UV).

As medições do ângulo de contato confirmaram o aumento da hidrofobicidade da madeira acetilada em todos os tratamentos testados. Um ângulo de contato maior indica uma maior repelência à água, o que está diretamente relacionado à substituição de grupos hidroxila por grupos acetila durante o processo de acetilação. O aumento do ângulo de contato indica uma superfície mais hidrofóbica e menos suscetível à absorção de umidade.

Além disso, os tratamentos de acetilação mostraram estabilidade na variação do ângulo mediano, não apresentando diferença significativa entre a madeira tratada exposta por diferentes períodos de UV e a não exposta. Ou seja, a madeira manteve sua energia superficial estável mesmo após a exposição à radiação UV.

É importante ressaltar que os efeitos da radiação UV na madeira acetilada podem variar devido a diversos fatores, incluindo a intensidade da exposição UV, o tipo de madeira utilizada, o processo específico de acetilação empregado.

Os valores médios dos parâmetros colorimétricos das amostras de madeira de pinus acetilada e não acetilada após diferentes períodos de exposição à radiação ultravioleta são apresentados na Tabela 14. É possível observar que a acetilação provocou mudanças sutis na cor da madeira ao compararmos os parâmetros colorimétricos da madeira antes e após a acetilação.

A coordenada (b*), que avalia a matriz amarela da madeira, é a principal responsável pela formação da cor desse material. A coordenada L* indica a variação de luminosidade, enquanto a coordenada a* indica a pigmentação vermelha. Observou-se uma maior diminuição no brilho e na cor da madeira nos tratamentos de 2 horas com temperaturas de 100 °C e 120 °C; esses tratamentos foram os que resultaram em maior grau de acetilação, 16,17% e 12,81%, respectivamente. Em contraste, os tratamentos de 1 hora geraram aumento em todos os parâmetros colorimétricos.

Tabela 14. Análise colorimétrica da madeira de Pinus modificadas e não modificadas por acetilação para diferentes períodos de exposição à radiação ultravioleta (UV).

UV (horas)	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Parâmetros colorimétricos					
			a*		b*		L*	
Sem exposição	controle		5,36	1,00	25,75	6,95	78,46	1,55
	1h	100	5,82	0,97	26,85	2,97	79,37	2,04
		120	5,71	0,20	26,74	1,05	78,29	0,69
	2h	100	5,15	0,39	25,23	1,48	78,08	0,64
		120	5,04	0,55	23,45	4,40	77,36	1,90
	42h	controle		8,92	0,57	36,68	0,76	72,14
1h		100	9,75	0,57	39,25	0,72	73,69	1,43
		120	6,18	0,41	32,99	0,99	77,32	2,86
2h		100	5,54	0,54	32,49	0,93	77,79	1,03
		120	4,81	0,93	30,19	2,57	78,39	2,16
120h		controle		10,10	0,40	37,51	0,47	69,50
	1h	100	10,43	0,57	39,09	1,21	71,69	2,73
		120	6,02	0,62	28,44	8,25	77,37	1,42
	2	100	6,01	0,78	32,48	1,78	77,12	0,77
		120	5,12	0,36	31,98	1,06	78,48	1,09

Valores sobrescritos entre as colunas se referem ao desvio padrão.

A madeira acetilada nos maiores WPG's apresentou um ligeiro escurecimento da sua superfície nos tratamentos que resultaram maior WPG, semelhante ao resultado encontrado por Dong et al. (2016) para as madeiras acetiladas de *Populus tomentosa* e *Pinus massoniana*.

Conforme afirmado por Rowell (1983), ao alcançar ganhos de massa (WPG) de 20% a 25%, são observadas alterações na cor e no brilho da madeira. A variação na cor está principalmente relacionada às condições da reação, variando de mínimas a significativas,

frequentemente resultando em tonalidades mais escuras. Em madeiras muito claras, como pinus, bordo e carvalho, geralmente ocorre um escurecimento, enquanto em madeiras escuras, como nogueira, cerejeira e teca, geralmente ocorre um clareamento devido à acetilação. A Figura 24 ilustra as alterações na cor da madeira de pinus acetilada após diferentes períodos de exposição ao UV.

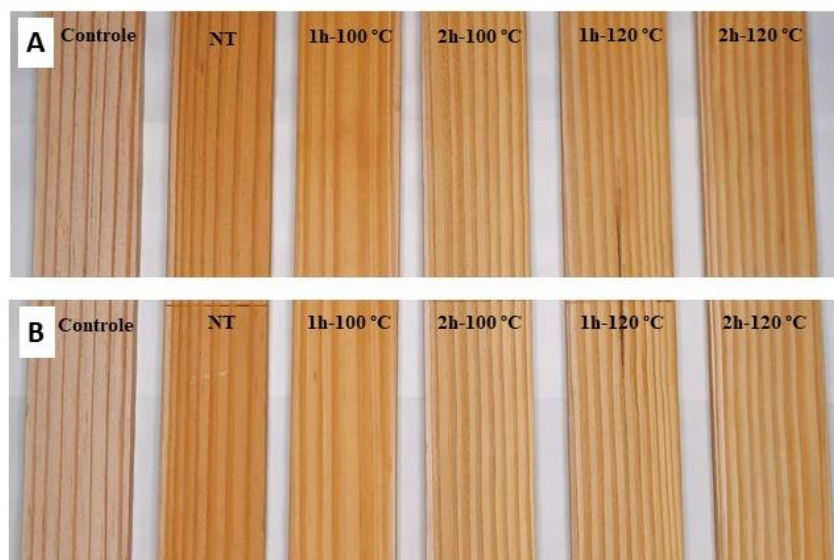


Figura 24. Efeito da radiação UV por diferentes períodos na cor da madeira de pinus para os diferentes tratamentos e para madeira não tratada (A: 42h; B: 120h).

Pelos resultados da Tabela 15 e da Figura 24, é perceptível que os tratamentos de 2 horas a 100 °C e 120 °C apresentaram fotoestabilidade da cor, ou seja, mantiveram a coloração da madeira acetilada mesmo após a exposição por 42 e 120 horas de radiação ultravioleta. Isso confirma a eficiência desses tratamentos de acetilação no aumento da resistência à fotodegradação da madeira.

A alteração da cor da madeira pela luz UV é o primeiro indicador das suas alterações químicas pois ela está relacionada à produção de quinonas (extrativos que alteram a cor da madeira) que se inicia após a degradação da lignina por oxidação (LI et al., 2015). Ayadi et al., (2003), Srinivas e Pandey, (2012) e Nzokou et al. (2011) também enfatizaram em seus estudos que as mudanças de cor da madeira após a exposição UV são principalmente devido a algumas reações fotoquímicas que ocorrem durante a degradação da lignina (AYADI et al., 2003; MITSUI et al., 2004); formação de carbonilo; extrativos e compostos de baixo teor molecular que são produzidos a partir de lignina por irradiação de luz e as hemiceluloses também têm um papel importante na mudança de cor (MITSUI et al., 2004),

Na Tabela 15, são apresentados os valores médios dos parâmetros colorimétricos das amostras de madeira de marupá acetilada e não acetilada após diferentes períodos de exposição à radiação ultravioleta. É perceptível que a acetilação resultou em aumento na coloração amarela (coordenada a*) e na cor vermelha (coordenada b*), além de provocar uma diminuição na coloração da madeira em todos os tratamentos. Isso levou a madeira de marupá a adquirir um tom mais amarronzado em comparação ao estado não acetilado.

Fodor, Lankveld e Németh (2017) acetilaram a madeira de *Carpinus betulus* L. com o método Accoya em condições industriais, e obtiveram resultados semelhantes a este estudo, como o escurecimento e o aumento da pigmentação vermelha na superfície da madeira tratada.

Tabela 15. Análise colorimétrica da madeira de marupá modificada e não modificada por acetilação para diferentes intervalos de radiação ultravioleta (UV).

UV (horas)	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Parâmetros colorimétricos					
			a*		b*		L*	
Sem exposição	controle		2,66	0,16	18,90	0,32	84,95	0,63
	1h	100	3,08	0,33	21,95	0,80	83,00	0,85
		120	3,48	0,57	22,04	1,75	82,63	2,84
	2h	100	3,15	0,62	22,27	0,62	82,80	1,85
		120	2,99	0,35	20,64	1,34	80,91	1,84
	42h	controle		7,33	0,17	37,21	0,27	77,97
1h		100	5,59	0,50	35,07	0,82	81,31	0,55
		120	3,43	0,34	29,44	0,69	82,72	1,73
2h		100	3,63	0,34	29,89	0,44	82,31	1,19
		120	2,77	0,20	26,68	1,85	82,54	0,42
120h		controle		8,91	0,14	36,89	0,32	75,53
	1h	100	7,30	0,42	34,58	0,55	79,16	0,74
		120	4,09	0,21	28,30	0,97	82,48	1,45
	2h	100	6,57	8,92	28,39	2,25	82,02	1,26
		120	3,33	0,13	27,21	0,40	82,50	0,70

Valores sobrescritos entre as colunas se referem ao desvio padrão.

Assim como na madeira de pinus, é possível observar que na madeira de marupá a acetilação resultou em fotoestabilidade da cor após a exposição à radiação ultravioleta em diferentes períodos, especialmente nos tratamentos com maiores ganhos de massa (WPG), evitando a fotodegradação desse tipo de madeira. Esse resultado é evidenciado pela Figura 25, onde fica claro que a acetilação manteve a cor da madeira mesmo após 120 horas de exposição.

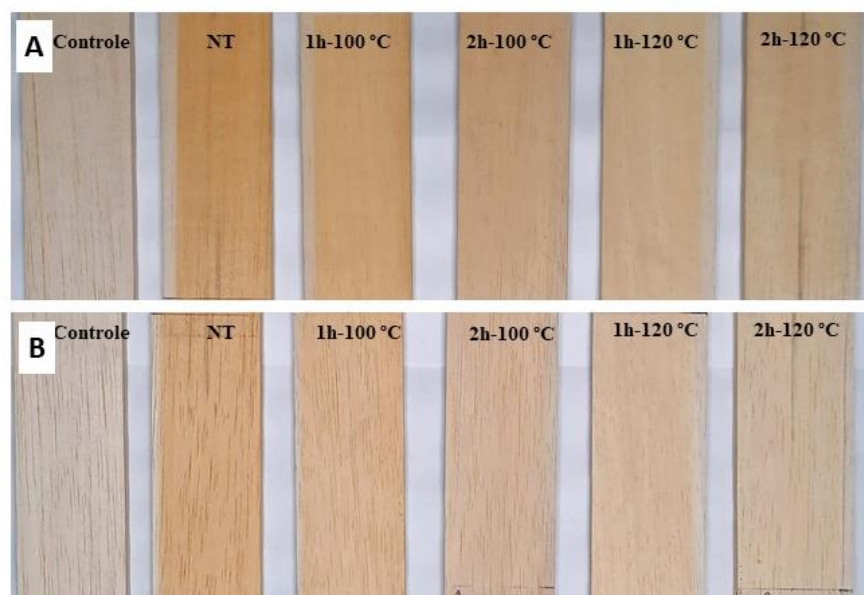


Figura 25. Efeito da radiação UV por diferentes períodos na cor da madeira de pinus para os diferentes tratamentos e para madeira não tratada (A: 42h; B: 120h).

A fotodegradação é um processo no qual a radiação UV quebra as ligações químicas nas moléculas da madeira, levando à sua deterioração ao longo do tempo. A acetilação evita a fotodegradação da madeira devido às propriedades dos grupos acetila introduzidos. Segundo Baufleur (2022), os grupos acetila são menos suscetíveis à quebra sob a radiação UV em comparação com os grupos hidroxila. Portanto, quando a madeira acetilada é exposta à radiação ultravioleta, os grupos acetila atuam como uma barreira protetora, absorvendo e dissipando a energia dos raios UV antes que eles possam danificar as ligações químicas na estrutura da madeira. Isso resulta em uma maior estabilidade dimensional e resistência da madeira acetilada quando comparada à madeira não modificada, especialmente em ambientes externos ou em locais onde a exposição à luz solar direta é constante.

A cor da madeira não tratada exposta a condições externas se altera muito rapidamente, tornando-se amarelada ou amarronzada e em seguida acinzentada (FEIST et al., 1990). A cor de madeira se altera durante a intempérie devido à fotodegradação da lignina e dos extrativos de madeira. As estruturas de dupla ligação conjugadas com anel-carbonilo, bifenilo e anel na lignina podem absorver UV leve e reagir com o oxigênio para formar grupos cromóforos como carbonilo (C = O) e carboxilo (-COOH) (HON, 1984; LIN et al., 1970). A absorção de luz UV também resulta na quebra de elementos químicos cujas ligações são fracas e podem levar à fissuração da madeira (HON, 1984).

5. CONCLUSÕES

A exposição à radiação ultravioleta durante os dois períodos testados resultou em um aumento no ângulo de contato na gota de água sobre a madeira não tratada nas duas espécies estudadas.

O aumento do ângulo de contato indicou uma superfície mais hidrofóbica e menos suscetível à absorção de umidade nas madeiras acetiladas.

Os tratamentos de acetilação mostraram estabilidade na variação do ângulo mediano, não apresentando diferença significativa entre a madeira tratada exposta por diferentes períodos de UV e a madeira tratada não exposta.

O tratamento térmico (100 °C) em ambos os tempos (1h e 2 horas) promoveram uma diminuição na molhabilidade da madeira de pinus e um aumento na resistência da superfície à fotodegradação por UV.

A temperatura de 120 °C e a exposição da madeira acetilada exposta a radiação UV por 120 horas proporcionou melhorias na resistência superficial da madeira à degradação induzida pela luz UV.

A madeira acetilada de pinus e de marupá nos maiores WPG's apresentou um ligeiro escurecimento da sua superfície.

Os tratamentos de acetilação realizados possibilitaram ganhos de eficiência na resistência à fotodegradação das madeiras testadas.

CAPÍTULO IV

EFEITO DA ACETILAÇÃO DA MADEIRA DE PINUS E MARUPÁ NA DETERIORAÇÃO PROPORCIONADA PELO FUNGO POSTIA PLACENTA

RESUMO

O propósito deste estudo foi avaliar os efeitos da modificação química por acetilação nas propriedades de resistência da madeira a deterioração proporcionada pelo fungo xilófago *Postia placenta*. Amostras padronizadas de ambas as madeiras foram submetidas à acetilação utilizando anidrido acético em duas temperaturas diferentes: 100 °C ou 120 °C, por 1 ou 2 horas. Três métodos distintos de secagem prévia foram empregados: estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, estufa a 60 °C com vácuo a -720 mmHg e secagem com pentóxido de fósforo (P₂O₅) à temperatura ambiente. Para avaliar o efeito dos tratamentos sobre o fungo *Postia placenta* (causador da podridão parda), foi empregada as diretrizes expressas na norma ASTM D-2017 (1994). Observou-se uma perda significativa de massa mesmo após a acetilação da madeira de pinus, chegando a até 58%, possivelmente devido à preferência do fungo por coníferas. No entanto, tratamentos com maiores ganhos de peso (WPG) demonstraram eficácia na redução da perda de massa. Para o marupá, os tratamentos por acetilação revelaram-se eficazes na redução da deterioração, com uma diminuição de até 88,41% na perda de massa para a madeira tratada por 2 horas a 120 °C com secagem com P₂O₅, em comparação com a amostra não tratada (controle).

Palavras-chave: resistência, degradação, fungo xilófago, madeira, tratamento químico.

1. INTRODUÇÃO

A madeira é um dos materiais mais antigos e amplamente utilizados pelo ser humano devido às suas propriedades físicas, mecânicas e estéticas. No entanto, a sua utilização em ambientes externos ou em condições de alta umidade pode levar à degradação causada por organismos biológicos, como fungos, que podem comprometer a sua integridade estrutural e durabilidade. A busca por métodos de proteção e aumento da resistência biológica da madeira tem sido um tema relevante na indústria da construção e conservação de estruturas de madeira.

A acetilação é uma técnica de modificação química da madeira que tem sido amplamente estudada como um método de melhorar a resistência biológica da madeira à degradação por fungos. Com a acetilação, os grupos hidroxila presentes na parede celular da madeira são substituídos por grupos acetila, resultando em alterações significativas nas propriedades químicas e físicas da madeira.

Estudos anteriores têm mostrado que a acetilação da madeira pode reduzir significativamente a taxa de degradação causada por fungos, aumentando a sua resistência biológica. A acetilação promove alterações na composição química da madeira, tornando-a menos suscetível à ação dos microrganismos e reduzindo a capacidade de absorção de água, que é um fator crucial para o crescimento dos fungos. Além disso, a acetilação também pode afetar a estrutura da parede celular da madeira, tornando-a menos acessível aos fungos.

No entanto, embora a acetilação tenha mostrado resultados promissores na melhoria da resistência biológica da madeira, é necessário um estudo mais aprofundado para compreender melhor os mecanismos envolvidos nesse processo. Aspectos como a escolha da madeira, os parâmetros de acetilação, a concentração de fungos e as condições de ensaio devem ser considerados para avaliar corretamente o efeito da acetilação na resistência biológica da madeira.

Compreender o efeito da acetilação na resistência biológica da madeira é essencial para o desenvolvimento de estratégias eficientes de preservação e uso sustentável desse material. A aplicação da acetilação pode representar uma solução viável e *eco-friendly* para aumentar a vida útil da madeira em diversas aplicações, como construção civil, mobiliário e conservação de estruturas históricas, contribuindo para a preservação e uso responsável desse recurso natural renovável. Diante disso, o objetivo deste capítulo é analisar o efeito da acetilação na resistência biológica da madeira à deterioração proporcionada pelo fungo xilófago *Postia placenta* em condições de laboratório.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Degradação da madeira

A capacidade de resistência da madeira a diversos agentes de deterioração é uma das características mais importantes de sua durabilidade natural. Em condições favoráveis de umidade e pH, a madeira se torna suscetível ao ataque de organismos xilófagos, devido à acessibilidade dos polímeros de hemicelulose, sua natureza higroscópica e a presença de resíduos de açúcar que atraem microorganismos (ROWELL, 2020). Esses microorganismos concentram-se na parede celular, que contém polímeros naturais essenciais, sendo uma fonte de nutrição e energia. Os fungos e insetos são os principais organismos xilófagos responsáveis pela deterioração da madeira (GOUVEIA et al., 2021).

A taxa de degradação causada por microorganismos depende de diversos fatores, como a estrutura da madeira, a toxicidade natural ou artificial da madeira, a tolerância à temperatura, o teor de umidade, o pH e a disponibilidade de oxigênio. Embora fungos e bactérias possam degradar a madeira, os basidiomicetos geralmente são mais agressivos, mas menos tolerantes a condições extremas do que as bactérias ou fungos causadores de podridão mole. Após a

colonização inicial por bactérias, mofos, manchas azuis e fungos causadores de podridão mole, os fungos basidiomicetos assumem o controle do processo de deterioração (GOUVEIA et al., 2021).

2.2 Método de preservação

O método clássico de preservação da madeira baseia-se no princípio da toxicidade. No entanto, cada vez mais, o uso indiscriminado de substâncias biocidas tem levantado preocupações, resultando muitas vezes em regulamentações e proibições de certos produtos. Além disso, outro problema decorrente do tratamento da madeira é o descarte após o término de sua vida útil, limitando o aproveitamento dos resíduos para a produção de energia, por exemplo. Por esse motivo, novos métodos estão sendo buscados para proteger a madeira contra a deterioração, focando na privação dos elementos necessários para o desenvolvimento dos agentes degradadores, em vez do uso de substâncias tóxicas (CASTRO e GUIMARÃES, 2018).

Os métodos de preservação modernos têm se concentrado em reduzir a capacidade de absorção de água da madeira e podem ser categorizados como repelentes de água ou estabilizadores dimensionais. Os repelentes de água são substâncias que não formam ligações químicas com a madeira e incluem ceras, óleos, resinas naturais ou sintéticas, fungicidas, inseticidas e solventes. Por outro lado, a acetilação da madeira é um método utilizado para estabilizar dimensionalmente a madeira e protegê-la contra organismos xilófagos, como insetos e fungos que se alimentam de madeira. Nesse processo, grupos acetila são introduzidos na estrutura da madeira, causando alterações em suas propriedades físicas e químicas (HILL, 2006).

2.3 Mecanismo de proteção da acetilação à degradação fúngica

A colonização fúngica e a degradação da madeira por insetos dependem da presença de umidade para vários processos essenciais. A umidade é necessária para a produção de oxalato pelos fungos, bem como para o movimento dentro da parede celular. Além disso, a umidade desempenha um papel na química de Fenton, que está envolvida na degradação dos polissacarídeos da parede celular, na expressão gênica e atividade enzimática, na hidrólise de glicosídeos e no movimento de nutrientes solúveis. Os fungos e insetos que degradam a madeira possuem sistemas enzimáticos específicos para quebrar os polímeros da madeira em unidades digestíveis. No entanto, se os grupos hidroxila da madeira forem quimicamente modificados, a ação enzimática dos fungos é impedida (GOODELL et al., 2007; SCHMIDT, 2006).

Diversas teorias têm sido propostas para explicar o mecanismo de defesa da madeira acetilada contra o ataque de fungos. Ainda não está claro se a proteção ocorre devido à redução do teor de umidade nas amostras acetiladas, à modificação química em si ou a uma combinação desses fatores. POPESCU et al., (2013) sugere que a explicação para o mecanismo de proteção da acetilação na madeira é que os microporos da parede celular são bloqueados pela presença de grupos acil ligados, o que impede fisicamente a entrada de agentes difusíveis de baixo peso molecular na parede celular. Experimentos de exclusão de solutos em madeira modificada com anidrido indicam que a acessibilidade à parede celular não é alterada pela acetilação, uma vez que o diâmetro máximo do microporo da parede celular não muda com o aumento do ganho percentual de peso (WPG).

O estudo pioneiro que relacionou o volume da parede celular ao mecanismo de proteção contra a decomposição foi realizado por Papadopoulos e Hill (2002). Em sua pesquisa, os autores modificaram o pinheiro da Córsega (*Pinus nigra*) utilizando diversos reagentes de anidrido de cadeia linear e demonstraram que a resistência à degradação, após a exposição ao fungo da podridão parda *Coniophora puteana*, estava relacionada ao ganho percentual de peso (WPG), e não à extensão da substituição de hidroxilas. Com base nesse estudo, Popescu et al. (2013) foram capazes de mostrar que esse mecanismo poderia ser correlacionado com o volume

ocupado pelos grupos acil ligados covalentemente na parede celular, e que uma redução no teor de umidade da parede celular era o mecanismo mais provável para conferir resistência à decomposição.

Esses dados foram combinados com informações de experimentos de degradação, em que se demonstrou a perda de massa estabilizada em um valor de teor de umidade da parede celular de 20% (Popescu et al., 2013). Com base nesse estudo, concluiu-se que o mecanismo de proteção está, de fato, relacionado ao teor de umidade da parede celular.

Outro mecanismo sugerido é o "mascaramento" estérico de grupos OH por grupos acil. Enquanto um grupo acetil mascara efetivamente um grupo OH devido à substituição química, um grupo hexanoil pode ser capaz de mascarar vários grupos OH próximos devido ao seu tamanho físico maior, essa ação de mascaramento pode contribuir para a proteção da madeira acetilada contra a degradação (POPESCU et al., 2013).

É observado que o aumento da resistência biológica da madeira está correlacionado ao aumento de sua estabilidade dimensional (GRACE, YEKEEN, OLALEKAN, 2020; ROWELL, 2016). Os grupos hidroxila presentes nos polímeros da parede celular desempenham um papel na adsorção de água e são alvos para ação de enzimas de fungos e cupins, resultando na deterioração dos polímeros e tornando-os digeríveis. No entanto, se esses grupos hidroxila forem quimicamente modificados, a ação enzimática por parte dos organismos que deterioram a madeira não ocorre. Essa alteração química impede a ação dos organismos deterioradores, contribuindo para a resistência biológica da madeira (GRACE, YEKEEN, OLALEKAN, 2020).

2.4 Estudos sobre resistência da madeira acetilada a degradação fúngica

A resistência biológica da madeira é um fator importante a ser considerado na preservação e durabilidade do material. Vários estudos têm demonstrado que a acetilação de madeiras lignocelulósicas pode aumentar significativamente sua resistência à degradação biológica. Mohebbly e Militz (2010) enfatizaram que a acetilação promove uma excelente resistência biológica na madeira, sendo essa resistência diretamente relacionada ao aumento do grau de acetilação. Além disso, a perda de massa decorrente do ataque de fungos tem sido amplamente utilizada como um indicador confiável para avaliar a eficácia do tratamento preservativo.

A determinação da perda de massa decorrente do ataque fúngico é o método mais comumente utilizado para avaliar a eficácia do tratamento preservativo na proteção da madeira contra a decomposição. A resistência de madeiras de pinus acetiladas foi testada contra fungos causadores de podridão parda (*Gloeophyllum trabeum*) e podridão branca (*Trametes versicolor*). Após um período de 12 semanas de teste, a perda de peso em madeiras com um grau de acetilação de aproximadamente 18 foi inferior a 2% para ambos os tipos de podridão, enquanto as amostras não tratadas apresentaram perda de 61% quando expostas à podridão parda e 8% quando expostas à podridão branca (ROWELL, 2006).

Estudos de laboratório e campo têm demonstrado uma proteção significativamente melhorada contra o ataque de fungos de podridão branca, fungos de podridão parda, fungos de podridão mole, bactérias de tunelamento e brocas marinhas em diversas espécies, como pinheiro amarelo do sul, faia, pinheiro escocês e choupo (GOLDSTEIN et al., 1961; MOHEBBLY e MILITZ, 2010).

De acordo com Zabel e Morrell (1992), uma menor perda de massa, no caso da podridão parda, possivelmente deve-se à preferência desse fungo por espécies coníferas, sendo menos eficiente na deterioração de espécies lenhosas. Além disso, os fungos de podridão branca atacam tanto os polissacarídeos quanto a lignina presentes na parede celular, enquanto os fungos de podridão parda atacam apenas os polissacarídeos (STANGERLIN et al., 2013).

Em outro estudo realizado por Grace, Yekeen, Olalekan (2020) com madeira acetilada de *Triplochiton scleroxylon*, foi observado que após 16 semanas de exposição, as amostras não

tratadas apresentaram perdas de peso de 44% e 50,16% quando expostas aos fungos *Pleurotus ostreatus* (podridão branca) e *Fibroporia vaillantii* (podridão parda), respectivamente. No entanto, a perda de peso das amostras acetiladas em diferentes tempos de reação variou de 3,54% a 11% para fungos de podridão branca e de 3,47% a 19,91% para fungos de podridão parda.

Estudos têm demonstrado que a madeira acetilada, com um ganho percentual de massa de aproximadamente 20%, apresenta resistência à decomposição fúngica comparável à madeira tratada com arseniato de cobre cromatado (CCA) em níveis de retenção elevados (por exemplo, 103 kg/m³) após 18 anos de exposição ao solo (HILL, 2006). Para garantir uma durabilidade adequada, é necessário um ganho percentual de massa de pelo menos 10% para resistir à podridão mole e à podridão branca, e cerca de 20% para resistir à podridão parda e à ação de bactérias de tunelamento (HILL, 2006; HON, 2001).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Ensaios de resistência a degradação de fungos xilófagos

Os corpos de prova foram obtidos das peças de madeira de pinus e marupá e confeccionados nas dimensões de 20x20x10mm (radial × tangencial × longitudinal). Foram utilizadas 170 amostras de cada espécie, isentas de defeitos, distribuídas em função dos tratamentos testados. Para avaliar a capacidade de deterioração das madeiras, foi utilizado o fungo da espécie *Postia placenta* (causador da podridão parda).

Para o ensaio, foram utilizados frascos de vidro com tampa rosqueável com capacidade de 600 mL, os quais foram preenchidos com 118 g de solo seco ao ar, com pH e capacidade de retenção de água controlados conforme recomendado pela ASTM D-2017 (1994). Após o preenchimento dos frascos, adicionaram-se 51 mL de água destilada e dois alimentadores de madeira de *Pinus* sp, por frasco. Os frascos foram esterilizados a 125 ± 2°C (1,3 atm,) por 30 minutos e, ao atingirem a temperatura ambiente (25 ± 2 °C), adicionou-se o fungo. O experimento foi mantido em ambiente climatizado com 28 ± 2°C e 75 ± 5 % de UR, por 4 semanas (30 dias) para desenvolvimento do fungo. Após o desenvolvimento do fungo, foram adicionadas duas amostras de madeira acetilada por frasco, esterilizadas nas condições já relatadas, para que fossem testadas a resistência à deterioração por fungo. O ensaio foi mantido por 16 semanas (112 dias). Decorrido tal período, os frascos foram abertos, e os corpos-de-prova foram mantidos em ambiente climatizado em temperatura 25°C e UR 65%, até peso constante. A metodologia aplicada pode ser observada na sequência da Figura 26, As massas das amostras foram tomadas e a perda de massa após o experimento foi avaliada.



Figura 26. Montagem do ensaio de resistência a degradação biológica por fungo, em que: A- Preenchimento dos frascos com solo. B- Esterilização dos recipientes preenchidos e com alimentador em autoclave. C- Inoculação dos fungos *Postia placenta* após esterilização. D- Armazenamento dos recipientes em sala climatizada para desenvolvimento.

Assim, por meio do cálculo de perda de massa, a eficiência de cada tratamento de acetilação pôde ser avaliada e as amostras classificadas quanto à sua resistência após ensaio de apodrecimento acelerado, tendo por base a classificação proposta pela ASTM D 2017 (2005), reproduzida na Tabela 16.

Tabela 16 - Classes de resistência da madeira após ensaio de apodrecimento acelerado. Fonte: ASTM (2005).

Classe de Resistência	Perda de Massa (%)
Altamente Resistente (AR)	0 – 10
Resistente (R)	11 – 24
Moderadamente Resistente (MR)	25 – 44
Não-Resistente (NR)	> 45

3.2 Análise estatística

A análise estatística foi realizada no programa STATISTIC 10.0 para verificar o efeito da temperatura, tempo de tratamento e tipo de secagem nas propriedades da madeira. Quando as variáveis dependentes apresentaram distribuição normal e homogeneidade das variâncias, os dados foram submetidos à análise de variância (Anova, $p < 0,05$) e teste de Tukey a 95% de probabilidade para comparação das médias.

Quando as variâncias não foram homogêneas pelos testes de Kolmogorov Smirnov e Brown-Forsythe os dados foram representados em gráficos *boxplot*. Todos os testes foram considerados ao nível de 5% de significância.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Pelos resultados da análise estatística, as médias de WPG não apresentaram normalidade para ambas as espécies madeireiras testadas. A perda de massa apresentou normalidade e variâncias homogêneas apenas para madeira de marupá.

Todos os tratamentos de acetilação promoveram ganho de massa dos corpos de prova, confirmando a eficiência do processo. Para madeira de pinus, o ganho de massa variou de 2,2 a 8,0% (Tabela 17, Figura 27).

Para madeira de pinus, os tratamentos de 2 horas a 120 °C apresentaram o maior ganho de massa com percentuais acima de 13,7%, indicando que as temperaturas e tempos de tratamento menores a estes não foram suficientes para acessar maiores quantidades de grupos hidroxilas disponíveis da parede celular das amostras e promover maiores graus de acetilação.

Tabela 17. Médias e medianas do ganho de massa devido a acetilação e da perda de massa, da madeira de pinus, submetida à ação do fungo *P. placenta*, em condições de laboratório, por 16 semanas.

Madeira	Secagem	Tempo	Temperatura (°C)	WPG		Perda de Massa- (%)		
				média	mediana	média	mediana	
		Controle		---	---	58,4	58,5a	
	P ₂ O ₅	1h	100	4,7	4,7	a	53,8	57,1a
120			6,1	5,6	b	52,1	59,0a	
2h		100	2,1	1,7	c	56,2	57,3a	
		120	14	14,1	d	37,9	37,4b	
Pinus	Estufa 105 °C	1h	100	1,9	1,8	c	57,5	57,3a
			120	2,5	2,3	c	47,1	50,6a
		2h	100	0,9	0,9	e	48,8	52,4a
			120	13,8	13,8	d	34,4	33,6b
	Vácuo	1h	100	4,5	4,5	a	50,5	49,4a
			120	4,3	4,3	a	54,3	58,0a
2h		100	1,7	1,7	c	52,3	53,4a	
		120	13,7	13,5	d	32,9	28,1b	

Medianas com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si segundo análise não paramétrica por *boxplot*.

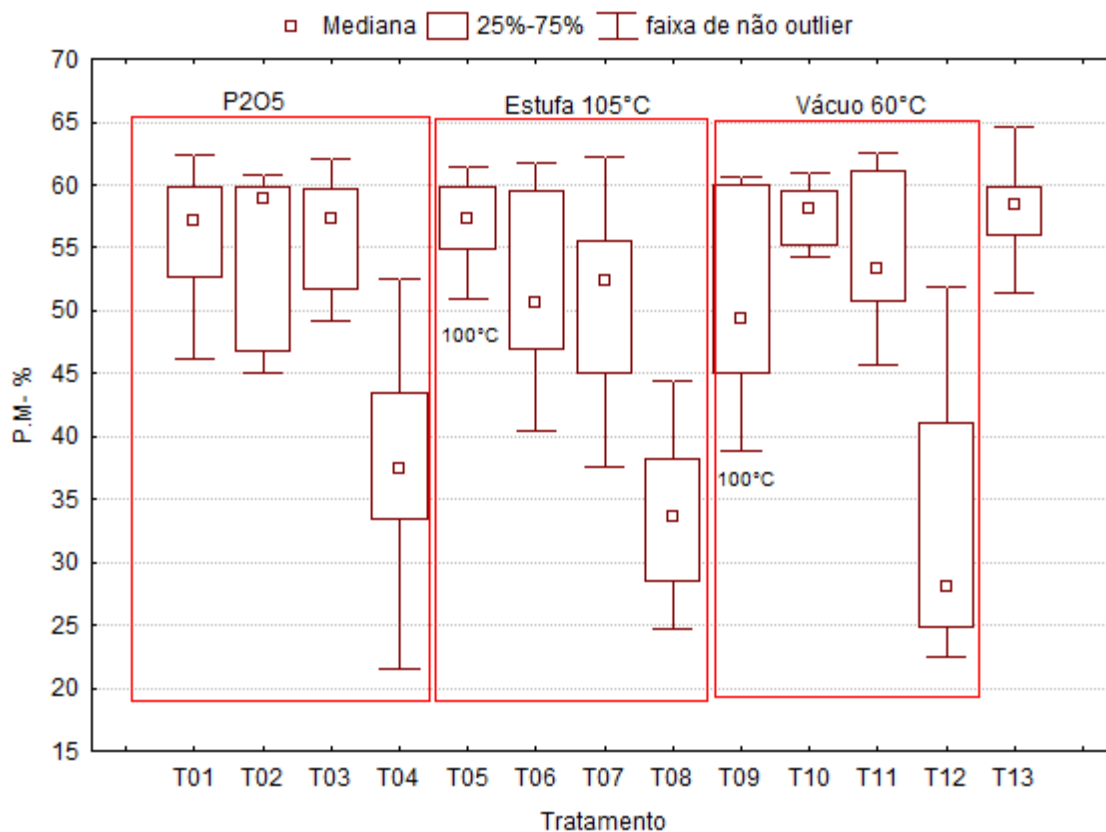


Figura 27. Perda de massa causada pelo ataque do fungo *Postia placenta* da madeira de pinus acetilada após 16 semanas de ataque.

A eficiência da acetilação da madeira é influenciada por uma série de fatores, incluindo tempo e temperatura. Quando a acetilação é realizada em temperaturas e tempos mais baixos, há menos oportunidade para que o anidrido acético reaja completamente com os grupos hidroxila na madeira. Isso significa que a substituição dos grupos hidroxila por grupos acetila na estrutura da madeira é menos eficiente (HILL, 2006).

Foi observada uma perda de massa significativa para madeira de pinus, mesmo após a acetilação, isso pode ter ocorrido devido de uma alta preferência do fungo da podridão parda por espécies coníferas (Zabel e Morrell, 1992). Nos tratamentos de 2 horas a 120 °C ela pode ser classificada como moderadamente resistente (MR), com perda de massa mínima de 32,9%, enquanto os demais tratamentos foram classificados como não-resistentes (NR) (Tabela 16). Apesar disso, os tratamentos com maiores WPG se mostraram eficientes no aumento da resistência da madeira a degradação, proporcionando uma redução de perda da massa de 35,64%, quando comparado a madeira não tratada.

Os métodos de secagem não apresentaram diferença significativa tanto para o grau de acetilação, quanto na resistência à degradação da madeira de pinus.

A acetilação se mostrou eficiente em proporcionar o aumento da resistência à degradação fúngica da madeira de marupá (Tabela 18, Figura 28). Ocorreu uma redução de 88,41% na perda de massa para madeira tratada por 2 horas a 120 °C com secagem com P₂O₅, quando comparado a amostra não tratada (controle). No tratamento de 2 horas a 120 °C com secagem em P₂O₅, foi observado o menor percentual de perda de massa (6%), elevando a madeira à classe de resistência de altamente resistente (AR) (Tabela 16).

Esses resultados corroboram com os obtidos por Grace, Yekeen, Olalekan (2020), com madeira acetilada de *Triplochiton scleroxylon* (folhosa), em que foi observado que com o mesmo tempo de exposição do presente estudo (16 semanas), a perda de massa das amostras

acetiladas em diferentes tempos de reação variou de 3,47% a 19,91% para fungos da podridão parda.

Tabela 18. Resultados médios e medianas da perda de massa causada pelo ataque do fungo *Postia placenta* da madeira de marupá acetilada após 16 semanas de ataque.

Madeira	Secagem	Tempo	Temperatura (°C)	WPG		Perda de Massa (%)				
				média	mediana	média	mediana			
		Controle		---		51,7	52,7	a		
	P ₂ O ₅	1h	100	1	7,6	7,6	c	15,7	13,1	d
120			2	8,0	8,0	b	27,4	24,8	c	
2h		100	3	4,0	3,9	d	53,4	54,4	a	
		120	4	15,3	15,2	a	6	4,2	f	
Marupá	Estufa 105 °C	1h	100	5	7,2	7,2	c	19,7	13,8	d
			120	6	7,2	7,1	c	37,7	36,2	b
		2h	100	7	3,1	3,2	e	48,7	55	a
			120	8	15,1	15,1	a	10,6	9,2	e
	Vácuo	1h	100	9	7,8	7,8	b	43,8	41,2	b
			120	10	7,9	8,0	b	29,4	25,1	c
		2h	100	11	3,7	3,7	d	38,8	39,1	b
			120	12	14,8	14,9	a	14,5	16,4	d

Medianas com a mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si segundo análise não paramétrica por *boxplot*.

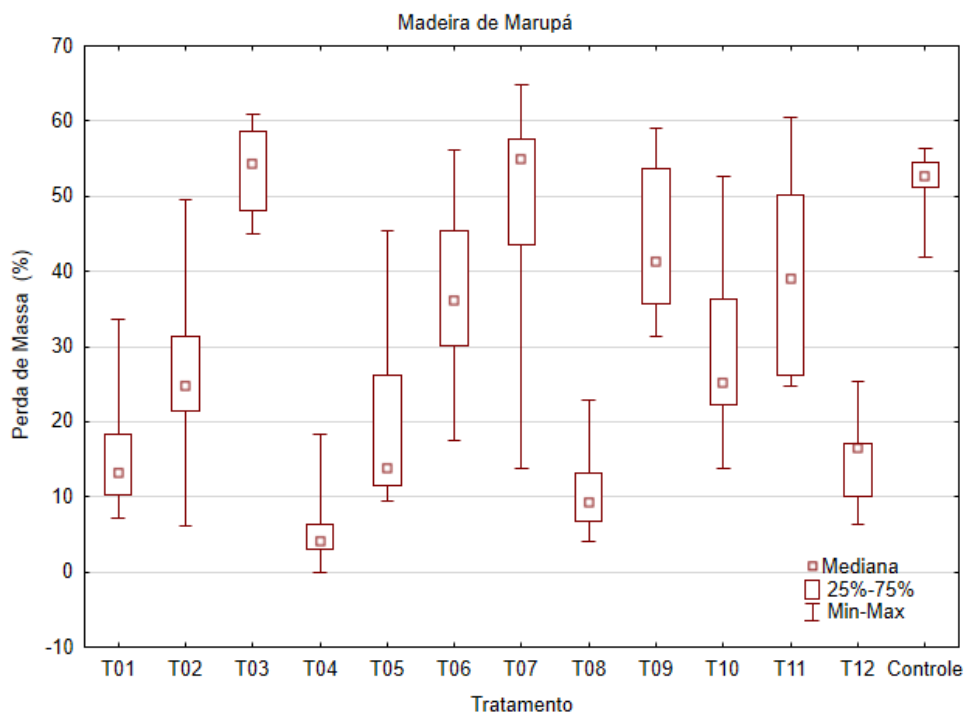


Figura 28. perda de massa causada pelo ataque do fungo *Postia placenta* da madeira de marupá acetilada após 16 semanas de ataque.

A eficiência do ataque fúngico aumentou devido às alterações químicas ocorridas nos constituintes da madeira por meio da acetilação, o que melhorou a estabilidade dimensional da madeira e impediu a ação enzimática do fungo *Postia placenta*. O aumento no nível de acetilação é diretamente proporcional à resistência ao ataque fúngico (Rowell, 2013), como também evidenciado em nossos resultados quando a perda de massa diminuiu com o aumento do tempo de acetilação.

Diversos estudos ao longo dos anos comprovaram que o tratamento da madeira por meio do processo de acetilação melhora consideravelmente as propriedades de resistência biológica aos fungos da podridão parda e branca (LARSSON, 2013; PAPADOPOULOS e HILL, 2002; MOHEBBY e MILITZ, 2010; ROWELL, 2012; ALEXANDER et al., 2014; ROWELL, 2016).

Com base em resultados experimentais, Hunt et al. (2018) propuseram quatro mecanismos que explicam o aumento da resistência de madeira modificada para fungos: (1) hemiceluloses acetiladas não servem como fonte de nutrientes para fungos; (2) as enzimas de degradação fúngica que quebram os polímeros da madeira são inibidas pela modificação por acetilação; (3) as enzimas de degradação fúngica são incapazes de entrar na parede celular porque os microporos são bloqueados pela modificação e (4) a difusão dentro da parede celular é inibida porque a modificação diminui o teor de umidade de equilíbrio da madeira.

Nas Figuras 29 e 30 é possível observar a variação do estado de sanidade das amostras do ensaio biológico nos diferentes tratamentos para Pinus e marupá, respectivamente. É evidenciado que a madeira de pinus sofreu maior degradação, mesmo nos maiores graus de acetilação, e esse fato pode ter ocorrido devido a preferência do fungo da podridão parda por madeiras de coníferas (Zabel e Morrell, 1992).



Figura 29. Efeito da degradação biológica causada pelo fungo *Postia placenta* nos diferentes tratamentos da madeira de pinus acetilada após 16 semanas de ataque.

Para madeira de marupá (Figura 30), nos tratamentos com maiores WPG é praticamente imperceptível, a olho nu, a perda de massa quando comparada a amostra controle (que não foi exposta a madeira de fungo), entretanto é sabido que ocorreu perda de massa.



Figura 30. Efeito da degradação biológica causada pelo fungo *Postia placenta* nos diferentes tratamentos da madeira de marupá acetilada após 16 semanas de ataque.

5. CONCLUSÕES

Os tratamentos de acetilação promoveram ganho de massa em todas as amostras de madeira de pinus e marupá, indicando a eficácia do processo.

Temperaturas e tempos de tratamento mais baixos não foram suficientes para acessar quantidades significativas de grupos hidroxilas disponíveis na parede celular das amostras de pinus.

Tratamentos com maiores teores de ganho de peso (WPG) mostraram-se eficazes no aumento da resistência a deterioração pelo fungo *Postia placenta* nas duas espécies estudadas.

Para madeira de marupá, os tratamentos por acetilação se mostraram eficientes na redução da degradação pelos fungos, evidenciando que a modificação química dos constituintes da madeira melhorou sua estabilidade dimensional e impediu a ação enzimática dos fungos.

O processo de secagem influencia a eficiência do processo de acetilação no que tange à inibição da ação do fungo *Postia placenta* em condições de laboratório.

A madeira natural de Pinus e Marupá é classificada como não resistente à ação do fungo *Postia placenta* em condições de laboratório, e, quando acetilada, empregando-se tempo de secagem por 2 horas, são classificadas como moderadamente e altamente resistente, respectivamente.

CONCLUSÕES GERAIS

Temperaturas de acetilação mais altas resultam em uma maior extensão de acetilação da madeira. O efeito da secagem variou com o tempo e temperatura de tratamento, porém não foi possível observar um padrão de variação em função da espécie, temperatura e tempo de tratamento.

Os tratamentos por acetilação com os maiores WPG melhoraram a estabilidade dimensional e reduziram o inchamento da madeira nas diferentes direções (volumétrico, tangencial e radial), bem como houve redução da umidade de equilíbrio e do ponto de saturação das fibras para ambas as espécies estudadas.

A acetilação resultou em uma diminuição no decremento logarítmico (DL) para a madeira de ambas as espécies em todos os tratamentos testados, culminando em melhorias na capacidade de propagação do som pela madeira.

O aumento no módulo de elasticidade dinâmico (MOEd) na maioria dos tratamentos de pinus ocorreu pelo aumento da densidade aparente nesses tratamentos após a acetilação, além do fato de que a menor temperatura e menor tempo de exposição acarretaram menor degradação dos constituintes da madeira.

As medições do ângulo de contato confirmaram o aumento da hidrofobicidade da madeira acetilada em todos os tratamentos testados. O aumento do ângulo de contato indicou uma superfície mais hidrofóbica e menos suscetível à absorção de umidade.

A madeira acetilada de pinus e de marupá nos maiores WPG's apresentou um ligeiro escurecimento da sua superfície nos tratamentos que resultaram maior WPG, com melhorias na resistência à fotodegradação da madeira.

Para as amostras de ensaio biológico, os tratamentos com maiores teores de ganho de peso (WPG) mostraram-se eficazes na redução da perda de massa. Para madeira de marupá, os tratamentos por acetilação se mostraram eficientes na redução da degradação pelo ataque.

A discrepância nos efeitos da acetilação em alguns parâmetros, ao comparar as duas espécies estudadas, pode ser explicada pelas diferenças estruturais entre as madeiras, já que uma é uma conífera (pinus) e a outra é uma folhosa (marupá).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS GERAIS

ABOLTINS, A.; MOROZOV, A. Mathematical aspects of absorption of acetic anhydride in wood. **Transactions of the Estonian Agricultural University**, 196, 167-171, 1998.

ACCSYS TECHNOLOGIES. **Relatório de Impacto do PLC da Accsys Technologies**, outubro de 2014.

AHMED, S.A.; ADAMOPOULOS, S. Acoustic properties of modified wood under different humid conditions and their relevance for musical instruments. **Applied Acoustics**. 140. 92-99, 2018. (DOI: 10.1016/j.apacoust.2018.05.017).

ALEXANDER, J.; HAGUE, J.; BONGERS, F.; IMAMURA, Y.; ROBERTS, M. **The resistance of Accoya and Tricoya to attack by wood-destroying fungi and termites**. Int. Res. Group on Wood Preservation, IRG/WP 14-40658, St. George, Utah, USA. 2014.

ALMEIDA, T.H. **Estudo da estabilidade dimensional de madeiras tropicais brasileiras**. (Dissertação) - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D2017: Standard method for accelerated laboratory test of natural decay resistance for woods. West Conshohocken, 2005. 5p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E-1876-21: Standard test method for dynamic Young's Modulus, shear modulus and Poisson's ratio by impulse excitation of vibration. ASTM International, West Conshohocken, PA. 2021.

AMORIM, M.R.S.; RIBEIRO, P.G.; MARTINS, S.A.; DEL MENEZZI, C.H.S.; SOUZA, M.R. Surface wettability and roughness of 11 Amazonian tropical hardwoods. **Floresta e Ambiente**, v. 20, n. 1, p. 99-109, 2013.

ANDERBERG, S. **Mechanical properties of chemical modified wood of load-bearing constructions**. (153f). Tese (Department of Structural Engineering) - Faculty of Engineering LTH Box 118 S-221 00 LUND Sweden, 2016.

ANDRADE JUNIOR, J.R. **Classificação estrutural de peças de madeira de *Pinus elliottii* utilizando o módulo de elasticidade obtido pelo método de ondas longitudinais de tensão**. 2016, 126 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil (Estruturas)) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 7190-1:2022 - Projeto de estruturas de madeira - Parte 2: Métodos de ensaio para classificação visual e mecânica de peças estruturais de madeira, Rio de Janeiro. 2022.

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, p. 221-226, 2003.

BARBOSA, L.C.A.; MALTHA, C.R.A.; SILVA, V.L.; COLODETTE, J.L. Determination of the siringyl/guaiacyl ratio in eucalyptus wood by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (PY–GC/MS). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2035-2041, 2008.

BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. **Química da madeira**. Piracicaba: ESALQ, 126p., 1985.

BATISTA, D.C.; KLITZKE, R.J.; TABORDA, C.V.S. Densidade básica e retratibilidade da madeira de clones de três espécies de Eucalyptus. **Ciência Florestal**, v. 20, n. 4, p. 665-674, 2010.

BAUFLEUR, A.M.Y.; STANGERLIN, D.M.; GOUVEIA, F.N.; SILVA, A.S.V.S.; OLIVEIRA, J.R.V.; SILVEIRA, M.F; PIMENTA, A.S.; MELO, R.R. Resistance of acetylated *Jacaranda copaia* wood to termites and decaying fungi attack. **Acta Amazonica**, [S.L.], v. 52, n. 3, p. 264-269, set. 2022. <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4392202200832>.

BODIG, J.; JAYNE, B.A. **Mechanics of Wood and Wood Composites**. New York: van Nostrand Reinhold, 1993. 712 p.

BONGERS, H.P.M.; BECKERS, E.P.J. Mechanical properties of acetylated solid wood treated on pilot plant scale. **In:** Van Acker J, Hill CAS (eds) The first European conference on wood modification. Gent, Belgium, p. 341–350, 2003.

BRISOLARI A. **Estudo da molhabilidade em madeiras tropicais ou de reflorestamento por medidas de ângulo de contato e de permeabilidade**. [dissertação]. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, Universidade de São Paulo; 2008. 98 p.

BRYNE, L.E.; WÄLINDER, M.E.P. Ageing of modified wood. Part 1: Wetting properties of acetylated, formulated, and thermally modified wood. **Holzforschung**, v. 64, n. 3, p. 295-304, 2010. <https://doi.org/10.1515/hf.2010.040>

BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, 157p., 1991.

CALIL JÚNIOR, C.; MINÁ, A.J.S. Vibração transversal: Um método eficiente para classificação de peças estruturais de madeira. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 7, n. 2, p. 335-338, 2003.

CASTRO, V.G.; GUIMARÃES, P.P. **Deterioração e preservação da madeira**. Mossoró: EdUFERSA, 108 p. 2018.

CAULFIELD, D.F. The effect of cellulose on the structure of water. **In:** Fibre-water interactions in paper-making. Clowes and Sons Ltd.: London, 1978.

CHAI, Y.; LIU, J.; WANG, Z.; ZHAO, Y. Acetylated poplar wood. **BioResources**, v. 12, n. 1, p. 912-922, 2017.

CHRISTIANSEN, A.W. Effect of overdrying of yellow-poplar veneer on physical properties and bonding. **Holz Roh- Werkstoff**, v. 52, p. 139-149, 1994.

COSSOLINO L.C.; PEREIRA A.H. A. Amortecimento: classificação e métodos de determinação. Informativo Técnico-Científico ITC04-Amortecimento/ATCP, ATCP Engenharia Física, São Carlos, SP, 14 p., 2010.

COSTA, J. A.; GONÇALEZ, J. C.; CAMARGOS, J. A.; GOMES, I. A. S. Fotodegradação de duas espécies de madeiras tropicais: jatobá (*Hymenaea courbaril*) e tauari (*Couratari oblongifolia*) submetidas à radiação ultravioleta. **Cerne**, v. 17, n. 1, p. 133-139, 2011.

CRUZ, M.M.S. **Estudo da molhabilidade da madeira de pinho pela resina ureia-formaldeído**. 2006, 200 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2006.

DENT, R.W. A multiplayer theory for gas sorption. Part 1: Sorption of a single gas. **Textile Research Journal**, v. 47, n. 2, p. 145-152, 1977.

DINWOODIE, J.M. **Timber: its nature and behaviour**, 2nd ed. E. and F.N. Spon, London, UK. 2000.

DONG, Y. et al. Improvement of water resistance, dimensional stability, and mechanical properties of poplar wood by rosin impregnation. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 74, n. 2, p. 177-184, 2016.

DREHER, W.A.; GOLDSTEIN, I.S.; CRAMER, G.R. Mechanical properties of acetylated wood. **Forest Product Journal**, v. 14, p. 66-68, 1964.

DUNDAR, T.; AKBULUT, T.; KORKUT, S. The effects of some manufacturing factors on surface roughness of sliced Makoré (*Tieghemella heckelii* Pierre Ex A. Chev.) and rotary-cut eech (*Fagus orientalis* L.) veneers. **Building and Environment**, v. 43, p. 469-474, 2008.

D'ALMEIDA, M.L.O.; KOGA, M.E.T.; FERREIRA, D.C.; PIGOZZO, R.J. Composição química da madeira e matérias-primas fibrosas. **In: Celulose SENAI (SP)**. São Paulo: SENAI, 2013. Cap.1, p.11-58.

EFANOV, M.V. Transformations of aspen wood and its principal components by o-acylation. **Chemistry of Natural Compounds**, v. 37, n. 5, p. 482-485, 2001.

ESTEVES, B.; VIDEIRA, R.; PEREIRA, H. Chemistry and ecotoxicity of heat-treated pine wood extractives. **Wood Science and Technology**, v. 45, p. 661-676, 2011.

EVANS, A.R.; LIMP-FOSTER, M.; KELLEY, M.R. Going APE over ref-1. **Mutation Research**, v. 461, n. 2, p. 83-108, 2000.

FAVARO, J.S.C. **Estudos da polpação kraft, branqueamento e refino de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla***. 2015. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, SP, 2015.

FEIST, W. C.; ROWELL, R. M.; BARBOUR, R. J. Outdoor wood weathering and protection. **Archaeological Wood: Properties, Chemistry and Preservation**, p. 263-298, 1990.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, 613p. 1984.

FODOR, F.; NÉMETH, R.; LANKVELD, C.; HOFMANN, T. Effect of acetylation on the chemical composition of hornbeam (*Carpinus betulus* L.) in relation with the physical and mechanical properties. **Wood Material Science & Engineering**, v. 13, n. 5, p. 271-278. 2017. <https://doi.org/10.1080/17480272.2017.1316773>

FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood Handbook: Wood as an Engineering Material**. Forest Products Society, Madison, Wisconsin, 1999.

FRIHART, C.R. Adhesive interaction with wood. **In: FUNDAMENTALS OF COMPOSITE PROCESSING PROCEEDINGS OF A WORKSHOP**, Nov 5-6, Madison, WI. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-149. USDA, For. Serv., For. Prod. Lab. p. 29-53. 2010.

FUQUA, M.A; HUO, L.; ULVEN, A. Natural fiber reinforced composites. **Polymer Reviews**, v. 52, n. 3, p. 259-320, 2012.

GARCIA, J.A. **Fibras papeleras**. 1. ed. Barcelona: Ediciones UPC, 243p., 2007.

GÉRARDIN, P. New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood: a review. **Annals of Forest Science**, v. 73, p. 559-570, 2016.

GINDL, M.; REITERER, G.; SINN, S.E. Effects of surface ageing on wettability, surface chemistry, and adhesion of wood. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 62, p. 273-280, 2004.

GOLDSTEIN, I.S.; JEROSKI, E.B.; LUND, A.E.; NIELSON, J.F.; WEAVER, J.W. Acetylation of wood in lumber thickness. **Forest Products Journal**, v. 11, p. 363-370, 1961.

GOMES, D.F.; SILVA, F.J.R.M.; BIANCHI, M.L.; TRUGILHO, P.F. Estabilidade dimensional da madeira acetilada de eucalipto. **Scientia Florestalis**, n. 70, p. 125-130, 2006.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de Eucalyptus do Brasil. **Revista Árvore**, v. 29, n.1, p. 129-137, 2005.

GOODELL, B., ZHU, Y., KIM, S., KAFLEE, K., EASTWOOD, D., DANIEL, G., JELLISON, J., YOSHIDA, M., GROOM, L., PINGALI, S.V. Modification of the nanostructure of lignocellulose cell walls via a non-enzymatic lignocellulose deconstruction system in brown rot wood decay fungi. **Biotechnol. Biofuels** 10 (179), 2007.

GOUVEIA, F. N. **Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétrica de madeiras tropicais**. 2008. 130 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2008.

GRACE, A. F.; YEKEEN, O. O.; OLALEKAN, O. S. Decay Resistance of the Acetylated Tropical Hardwood Species. **Journal of Forest and Environmental Science**, v. 36, n. 3, p. 225-232, 2020.

HAQUE, M.N.; HILL, C.A.S. Chemical modification, wood flour and fibre with acetic anhydride. **Journal of the Institute of Wood Science**, v.15, n. 3, p. 109-115, 2000.

HILL, C. **Wood modification**: Chemical, thermal, and other processes. Chichester, England: John Wiley and Sons. 2006.

HILL, C.A.S. **Why does acetylation protect wood from microbiological attack?** Wood Material Science & Engineering: 2009.

HILL, C.A.S.; HILLIER, J. **The kinetics of anhydride modification reactions of wood**. Experimental results and theoretical modelling. International Research Group on Wood Preservation, Doc. No. IRG/WP/98-40125. 1998.

HILL, C.A.S.; ORMONDROYD, G. Dimensional changes in Corsican pine (*Pinus nigra* Arnold) modified with acetic anhydride measured using a helium pycnometer. **Holz Forschung**, v. 58, p. 544-547. 2004.

HILL, C.A.S.; PAPADOPOULOS, A.N. The pyridine-catalyzed acylation of pine sapwood and phenolic model compounds with carboxylic acid anhydrides. Determination of activation energies and entropy of activation. **Holz Forschung**, v. 56, n. 2, p. 150-156, 2002.

HOMAN, W.J.; BONGERS, F. Influence of up-scaling processes on degree and gradient of acetylation in Spruce and Beech. **In**: Final workshop cost action e22 environmental optimization of wood protection, Estoril, 2004. Proceedings. Estoril: International Research Group on Wood Protection, 2004.

HOMAN, W.; TJEERDSMA, B.; BECKERS, E.; JORISSEN, A. Structural and other properties of modified wood. **In**: World Conference on Timber Engineering. 2000.

HON, D. Weathering of wood in structural use. **In**: Environmental degradation of engineering in aggressive environments. Proceedings of 2nd international conference on environmental degradation of engineering materials. Va Polytech Inst, Lab for the Study of Environ Degrad. of Eng Mater, Blacksburg, Va, USA, p. 519-529, 518, 1981.

HUANG, X.; KOCAEFE, D.; KOCAEFE, Y.; BOLUK, Y.; PICHETTE, A. Changes in wettability of heat-treated wood due to artificial weathering. **Wood Science and Technology**, v. 46, p. 1215-1237, 2012.

HUNT, C. G.; ZELINKA, S. L.; FRIHART, C. R.; LORENZ, L.; YELLE, D.; GLEBER, S. C. Acetylation increases relative humidity threshold for ion transport in wood cell walls—A means to understanding decay resistance. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 133, p. 230-237, 2018.

JONES, D.; HILL, C.A.S. Wood modification: A brief overview of the technology. **In**: Proceedings of the 5th COST E34 International Workshop, SERNEK, M. (ed.), Bled, Slovenia, 6-7 Sept. 2007, p. 1-9. 2007.

JORISSEN, A.; BONGERS, F.; KATTENBROEK, B.; HOMAN, W. The influence of acetylation of Radiata pine in structural sizes on its strength properties. **In**: Militz H, Hill CAS (eds) The Second European Conference on Wood Modification. Go'ttingen, Germany, 2005.

KANG, H.-Y.; KANG, C.-W.; HONG, S.-H.; MATSUMURA, J. () Effect of heat treatment on the acoustic properties of a wooden xylophone keyboard. **Journal- Faculty of Agriculture Kyushu University** **61(1):157-163**. 2016 (DOI: 10.5109/1564098)

KATAOKA, Y.; KIGUCHI, M. Depth profiling of photo-induced degradation in wood by FT-IR microspectroscopy. **Journal Wood Science**, v. 47, n. 4, p. 325-327, 2001.

KOLLMANN, F.F.; CÔTÉ, W.A. **Principles of Wood Science and Technology**. Heidelberg, New York: Springer Verlag Berlin. 1968.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S **Química da Madeira**. 3. ed. rev. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2005.

LARSSON, P. **Acetylation of solid wood**. 1988, número de páginas. PhD thesis. Department of Forest Products and Chemical Engineering Chalmers, University of Technology, Göteborg, Germany, 1988.

LARSSON, B., P. Benchmarking and state of the art for modified wood. SP Technical Research Institute of Sweden Box 857, 501 15 Borås, Sweden. 2013.

LARSSON, B.P.; SIMONSON, R.A. study of strength, hardness and deformation of acetylated Scandinavian softwoods. **Holz als Rohund Werkstoff**, v. 52, n. 2, p. 83-86, 1994.

LARSSON, P.; TILLMANN, A. M. Acetylation of lignocellulosic materials. **In: The International Group on Wood Preservation**, Document No. IRG/WP/3516, 1989.

LI, M.Y.; CHENG, S.C.; LI, D.; WANG, S.N.; HUANG, A.M.; SUN, S.Q. Structural characterization of steam-heat treated *Tectona grandis* wood analysed by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy. **Chinese Chemical Letters**, v. 26, p. 221-225, 2015.

LI, J.Z.; FURUNO, T.; KATOH, S. Dimensional stability and flame resistance of silicate acetylated and propionylated wood composites. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 20, n. 4, p. 441-453, 2000.

LI, J. Z.; FURUNO, T.; ZHOU, W. R.; REN, Q.; HAN, X.Z; ZHAO, J. P. Properties of acetylated wood prepared at low temperature in the presence of catalysts. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 29, p. 241-250, 2009.

LIN, S.Y.; KRINGSTAD, K. P. Photosensitive groups in lignin and lignin model compounds, **Tappi**, v.53, p.658-663, 1970.

LINO, A. G. **Composição química e estrutural da lignina e lipídios do bagaço e palha da cana-de-açúcar**. 2015, 97 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2015.

LOPES, J. O. **Caracterização físico-química e molhabilidade da superfície da madeira juvenil de teca modificada termicamente**. 2018, 127 p. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais) - Instituto De Florestas, Universidade Federal Rural Do Rio De Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro, 2018.

MARTINS, T.F.R.M. **Dimensionamento de Estruturas em Madeira: coberturas e Pavimentos**. 2010, 165 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil (Estruturas)) – Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2010.

MANTANIS, G.I.; YOUNG, R.A. Wetting of wood. **Wood Science and Technology**, v. 31, p. 339-353, 1997.

MARRA, A.A. **Technology of wood bonding**. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 453 p.

MARTINS, S. B.; SANTOS, C. M.; GONÇALEZ, J. C.; CAMARGOS, J. A. Envelhecimento artificial acelerado por radiação ultravioleta de madeiras de *Eucalyptus benthamii* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **Floresta**, v. 41, n. 1, p. 87-96, 2011.

MATSUDA, H. Chemical modification of solid wood. **In**: HON. D. N. S.; SHIRAISHI. N. (Ed.). Chemical modification of lignocellulosic materials. New York: Marcel Dekker. p. 159-184. 1996.

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.**, v. 62, p. 164-168, 2004.

MOHEBBY, B.; MILITZ, H. Microbial attack of acetylated wood in field soil trials. **Int. Biodeter. Biodegr.** 64, 41–50 , 2010.

MOLNÁR, S.; PESZLEN, I.; PAUKÓ, A. **Faanatómia**. Budapest: Szaktudás Kiadó Ház, 2007.

MOREIRA, E.L.; FAZION, H.; RIBEIRO, E.S. Variação dos teores de extrativos de três espécies florestais. **Biodiversidade**, v. 15, n. 2, p. 163, 2016.

MELO, J.E.; SIQUEIRA, M.J. Correlação entre propriedades físicas e mecânicas de madeiras da Amazônia. **In**: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 4., São Carlos, SP, 1992. **Anais...** São Carlos, USP, EESC, SET, LaMEM, v, 1, p.67-76. 1992.

MILLER, E.R.; BOXALL, J. The effectiveness of end-grain sealers in improving paint performance on softwood joinery. **Holz als Roh und Werkstoff**, v. 42, n. 1, p. 27-34, 1984.

MILITZ, H. Die Verbesserung des Schwind- und Quellverhaltens und der Dauerhaftigkeit von Holz mittels Behandlung mit unkatalysiertem Essigsäureanhydrid. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 49, p. 147-152, 1991.

MILITZ, H.; HILL, C. **Wood Modification: Processes, Properties and Commercialization**. Germany, 2005. 404 p.

MINATO, K.; TAKAZAWA, R.; OGURA, K. Dependence of reaction kinetics and physical and mechanical properties on the reaction systems of acetylation. II: physical and mechanical properties. **Journal Wood Science**, v. 49, p. 519-524, 2003.

NÉMETH, R., GOHÉR, G., HOFMANN, T. and RÁKOSA, R. Physical, mechanical and colour properties of acetylated poplar and robinia wood. **In:** Proceedings of the 6th IUFRO Symposium Wood Structure and Properties. KÚDELA, J.; LAGANA, R. (eds.), 10, Zvolen: Arbora Publishers, p. 231, 2010.

NOGUCHI, T.; OBATAYA, E.; ANDO, K. Effects of aging on the vibrational properties of wood. **Journal of Cultural Heritage**, v. 13, n. 3, S21–S25, 2012.

NORIMOTO, M.; GRIL, J. Structure and properties of chemically treated wood. **In:** Recent developments in materials science. Elsevier: Tokyo, p. 135- 144, 1993.

NUOPPONEN, M.; WIKBERG, H.; VUORINEN, T.; MAUNU, S.L; JAMSA, S.; VIITANIEMI, P. Heat treated softwood exposed to weathering. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91 p. 2128-2134, 2004.

NZOKOU, P.; KAMDEM, D. P.; TEMIZ, A. Effect of accelerated weathering on discoloration and roughness of finished ash wood surfaces in comparison with red oak and hard maple. *Prog. Org. Coat*, v. 71, p. 350-354, 2011. OHKOSHI, M.; KATO, A. 13C-NMR analysis of acetyl groups in acetylated wood II. Acetyl groups in lignin. **Makuza Gakkaishi**, v. 43, n. 4, 364-369, 1997.

OSS, C.J. van **Interfacial forces in aqueous media**. New York: Marcel Dekker, 1994. 440p.

PAPADOPOULOS, A.N.; HILL, C.A.S. The biological effectiveness of wood modified with linear chain carboxylic acid anhydrides against *Coniophora patina*. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 60, p. 329-332, 2002.

PAPADOPOULOS, A.N.; POUGIOULA, G. Mechanical behavior of pine wood chemically modified with a homologous series of linear chain carboxylic acid anhydrides. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 6147-6150, 2010.

PAPADOPOULOS, A. N.; TOUNTZIARAKIS, P. Toughness of pine wood chemically modified with acetic anhydride. **European Journal of Wood and Wood Products** 70: 399-400. 2012.

PEREIRA, P.A. de C. et al. Efficiency of used oil engine as preservative of Amazonian woods submitted to xylophagous termites. **Ciência da Madeira**, v. 6, n. 3, p. 176-182, 2015.

PETTERSON, R. C. The chemical composition of wood. **In:** ROWELL, R. (ed). The chemistry of solid wood. Washington, American Chemical Society, 1984.

PIAO, C.; WINANDY, J.E.; SHUPE, T.F. From hydrophilicity to hydrophobicity: a critical review: part I. Wettability and surface behavior. **Wood and Fiber Science**, v. 42, 4, p. 490-510, 2010.

PLIURA, A; YU, Q.; ZHANG, S.Y.; MACKAY, J.; PERINET, P E BOUSQUET, J. Variation in wood density and shrinkage and their relationship to growth of selected young poplar hybrid crosses. **Forest Science**, v. 51, n. 5, p. 472-482, 2005.

PONNUCHAMY, V.; SANDAK, A.; SANDAK, J. Multiscale modelling investigation of wood modification with acetic anhydride. **Physical Chemistry Chemical Physics**. V. 22, P. 28448—28458. 2020. doi:10.1039/d0cp05165a

POPESCU, C. M.; POPESCU, M. C. A near infrared spectroscopic study of the structural modifications of lime (*Tilia cordata* Mill.) wood during hydro-thermal treatment. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 115, p. 227-233, 2013.

RAMSDEN, M.J.; BLAKE, F.S.R.; FEY, N.J. The effect of acetylation on the mechanical properties, hydrophobicity and dimensional stability of *Pinus sylvestris*. **Wood Science and Technology**, v. 31, n. 2, p. 97-104, 1997.

RAVEN, P.H.; EVERT, R. F.; GICHHORN, S. E. **Biologia vegetal**. 6. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 906p. 2001.

REINOSO, F. A. M. **Caracterização físico-química do bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado com sulfito alcalino, extração enzimática da hemicelulose e sacarificação dos polissacarídeos residuais**. 2017, 152p. Tese (Doutorado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP, 2017.

REITERER, A.; SINN, G. Fracture behaviour of modified spruce wood: a study using linear and non-linear fracture mechanics. **Holzforschung**, v. 56, n. 2, p. 191-198, 2002.

REZENDE, R.N. **Secagem de toras de clones de Eucalyptus empregados na produção de carvão**. 178f., 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2009.

ROSS, R. Forest Products Laboratory. **Wood handbook - wood as an engineering material**. General Technical Report FPL-GTR-282. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. 543p. 2021.

ROWELL, R.M. **Chemical modification of wood**: A review. Commonwealth Forestry Bureau, Oxford, England, v. 6, p. 363-382, 1983.

ROWELL, R.M. Chemical modification of wood. In: HON, D.N.S.; SHIRAISHI, N. (Ed.). **Wood and cellulosic chemistry**. New York: Marcel Dekker, p.703-756. 1990.

ROWELL, R.M. Acetylation of wood: A journey from analytical technique to commercial reality. **Forest Products Journal**, v. 56, n. 9, p. 4-12, 2006.

Rowell, R.M. **Handbook of wood chemistry and wood composites (2nd edn)**. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, USA, pp. 703. 2012.

ROWELL, R.M. Acetylation of wood - A review, **International Journal of Lignocellulosic Products**, v. 1, n. 1, p. 1-27, 2014.

ROWELL, R.M. Correlation between equilibrium moisture content and resistance to decay by brown-rot fungi on acetylated wood. **In**: Proceedings: 8th European conference on wood modification, Oct 26-27, Helsinki, Finland. 2015.

- ROWELL, R.M. Dimensional stability and fungal durability of acetylated wood. **Drewno**, v. 59, n. 197, p. 139-150, 2016.
- ROWELL, R.M. Innovation in wood preservation. **Polymers**, v. 12, p. 1511, 2020.
- ROWELL, R.M.; BONGERS, F. Coating acetylated wood. **Coatings**, v. 5, p. 792-801, 2015.
- ROWELL, R.M., SIMONSEN, R., HESS, S., PLACKETT, D.V., CRONSHAW, D. and DUNNINGHAM, E. Acetyl distribution in acetylated whole wood and reactivity of isolated cell wall components to acetic anhydride. **Wood and Fiber Science**, 26(1), 11–18. 1994.
- ROWELL, R.M., YOUNGQUIST, J.A., ROWELL, J.S. and HYATT, J.A. Dimensional stability of aspen fiberboard made from acetylated fiber. **Wood and Fiber Science**, 23(4), 558–566. 1991.
- SADEGHIFAR, H.; DICKERSON, J.P.; ARGYROPOULOS, D.S. Quantitative 31P NMR analysis of solid wood offers an insight into the acetylation of its components. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 552-560, 2014.
- SANDER, C.; KOCH, G. Effects of acetylation and hydrothermal treatment on lignin as revealed by cellular UV-spectroscopy in Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst.) **Holzforschung**, v. 55, n. 2, p. 193-198, 2001.
- SARGENT, R. Evaluating dimensional stability in modified wood: An experimental comparison of test methods. **Forests**, v. 13, n. 4, 613, 2022.
- SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. **Lignins: Ocurrence, formation, structure and reactions**. Wiley Science, New York, NY, USA. 1971.
- SEGUNDINHO, P. G. A.; COSSOLINO, L. C.; PEREIRA, A. H. A.; CALIL JUNIOR, C. Aplicação do método de ensaio das frequências naturais de vibração para obtenção do módulo de elasticidade de peças estruturais de madeira. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.36, n.6, p.1155-1161, 2012. (DOI: 10.1590/S0100-67622012000600016).
- SETHY, A.K.; VINDEN, P.; TORGOVNIKOV, G.; MILITZ, H.; MAI, C.; KLOESER, L.; PRZEWLOKA, S. Catalytic acetylation of *Pinus radiata* (D. Don) with limited supply of acetic anhydride using conventional and microwave heating. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 32, n. 1, p. 1-11, 2012.
- SCHMIDT, O. **Wood and tree fungi: Biology, damage, protection, and use**. Berlin: Springer, 2006. 334p
- SILVA, R.; HARAGUCHI, S.K.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. Applications of lignocellulosic fibers in polymer chemistry and in composites. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2. ed. San Diego: Elsevier, 289 p. 1993.
- SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. 1. ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 1316p. 2006.

STAMM, A.J. **Wood and cellulose science**. The Ronald Press Co.: New York. 1964.

STAMM, M. **Polymer Surfaces and Surfaces**. 1^a ed, 339 p. Alemanha: Springer, 2008.

SCHEIKL, M.; DUNKY, M. Measurements of dynamic and static contact angles on wood for the determination of its surface tension and penetration of liquids into the wood surface. **Holzforshung**, v. 52, p. 89-94, 1998.

SHELDON, S.; GARDNER, D. Dynamic adhesive wettability of wood. **Wood and Fiber Science**, v. 33, n. 1, p. 58-68, 2001.

SRINIVAS, K.; PANDEY, K. K. Photodegradation of thermally modified wood. **J. Photochem. Photobiol.**, v. 117, p. 140-145, 2012.

STANGERLIN, D.M.; COSTA, A.F.; GARLET, A.; PASTORE, T.C.M. Molhabilidade da madeira de três espécies amazônicas submetidas a ensaios de apodrecimento acelerado. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 8, n. 2, p. 7, 2013.

SUN, B.; CHAI, Y.; LIU, J.; MILITZ, H. Acetylation of plantation softwood without catalysts or solvents. **Wood Research**, v. 64, n. 5, p. 799-810, 2019.

TARGA, L.A.; BALLARIN, A.W.; BIAGGIONI, M.A.M. Avaliação do módulo de elasticidade da madeira com uso de método não-destrutivo de vibração transversal. **Engenharia Agrícola**, v. 25, n. 2, p. 291-299, 2005.

TARKOW, H.; STAMM, A.J.; ERICKSON, E.C.O. **Acetylated wood**. Report, Forest Products Laboratory, USDA Forest Service. 1946.

TEIXEIRA, P.S.; SILVA, A.J.; FEITEIRA, J.F.S. Avaliação e comparação de características de amortecimento de sinais gerados de diferentes violões. **Cadernos UniFOA**, , n. 26, p. 17-30, 2014.

TELEMAN, A. Hemicelluloses and Pectins. **In: GELLERSTEDT, M.E.K.G.; HENRIKSSON, G.** Wood Chemistry and Wood Botechnology. Stockholm: De Gruyter, .v. 1, p. 102-120, 2009.

TIEMANN, H.D. **Wood Technology**. Second Edition, Pitman Publishing Company: New York City, 1944.

TORRES, B.B.M. **Filmes finos do ácido poli 3-tiofeno acético**. 2011, 108f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2011.

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood**: structure, properties, utilization. New York, Van Nostrand Reinold, 494 p. 1991.

VAN DER LUG, T.P.; BONGERS, F.; VOGTLÄNDER, J. Environmental impact of constructions made of acetylated wood. **In: Proceedings of the “WCTE 2016 - World Conference on Timber Engineering”**. Vienna (Austria) 22-25 Aug. 2016, p. 1-6, 2016.

WALINDER, M. **Wetting phenomena on wood: factors influencing measurements of wood wettability**. 2000, 70p. (Doctoral Thesis) - KTH-Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2000.

WÅLINDER, M.; SEGERHOLM, K.; LARSSON-BRELID, P.; WESTIN, M. Liquids and coatings wettability and penetrability of acetylated scots pine sapwood. **In:** Proceedings 5th European Conference on Wood Modification, Riga, Latvia, 381-388. 2010.

WALKER, J.C.F.; BUTTERFIELD, B.G.; LANGRISH, T.A.G.; HARRIS, J.M.; UPRICHARD, J.M. **Primary Wood Processing**. Chapman and Hall: London. 595p. 1993.

WENZEL, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial & Engineering Chemistry Research.**, v. 28, n. 8, 1936.

WILLIAMS, R.S. Weathering of Wood. **In:** ROWELL, R. M. (Ed.). Handbook of wood chemistry and wood composites. Florida: CRC Press, p. 139-185, 2010.

WINANDY, J.E.; ROWELL, R.M. **Chemistry of solid wood**. American Chemical Society Advances in Chemistry. Series N. 207, Washington: D.C., p. 211-255, 1996.

VERNOIS, M. Heat treatment of wood. Presentation at Heat Treatment Conference, Stockholm. 2000.

YOUNGQUIST, J.A.; KRZYSIK, A. ROWELL, R.M. Dimensional stability of acetylated aspen flakeboard. **Wood Fiber Science**, v. 8, p. 90-98, 1986.

YUAN, Y.; LEE, T.R. Contact angle and wetting properties. **In:** BRACCO, G.; HOLST, B. (Eds.) Surface Science Techniques. Springer Series in Surface Sciences, v. 51, p. 3- 34, 2013.

ZABEL, R.A.; MORRELL, J.J. **Wood microbiology: decay and its prevention**. San Diego: Academic Press, 1992. 476p.

ZHAO, G.; NORIMOTO, M.; TANAKA, F.; YAMADA, T.; ROWELL, R.M. Structure and properties of acetylated wood. I. Changes in the degree of crystallinity and dielectric properties by acetylation. **Mokuzai Gakkaishi**, v. 33, p. 136-142, 1987.

ANEXOS

Anexo 1. Resultados do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov para madeira de pinus quanto ao inchamento volumétrico, tangencial e radial e umidade de equilíbrio e pontos de saturação das fibras.

Inchamento	Valor calculado	Casos	Valor tabelado	Teste de Hipótese
volumétrico	K-S d=0,08005	151	0,1113	rejeita H0
tangencial	K-S d=0,09322	154	0,1102	rejeita H0
radial	K-S d=0,09137	154	0,1102	rejeita H0
Umidade	Valor calculado			
UEH	K-S d=0,09331	148	0,1125	rejeita H0
Saturação das fibras	K-S d=0,05460	152	0,1110	rejeita H0

Anexo 2. Resultado da análise de variâncias para madeira de Pinus quanto ao inchamento volumétrico, tangencial e radial e umidade de equilíbrio e pontos de saturação das fibras.

Efeito	Inchamento						UE		PSF	
	Volume		Tangencial		Radial		F	p	F	p
	F	p	F	p	F	p				
Tempo- horas (1)	252,13	0,00	210,16	0,00	114,74	0,00	838,35	0,00	165,66	0,00
Temperatura -°C (2)	6,01	0,015	2,07	0,153	2,03	0,156	122,28	0,00	72,01	0,000
Método de Secagem (3)	0,03	0,966	0,11	0,898	0,53	0,592	0,91	0,407	7,69	0,001
1x2	0,62	0,434	2,07	0,153	0,18	0,668	7,24	0,008	0,00	0,949
1x3	2,40	0,094	2,95	0,056	0,98	0,378	24,51	0,000	3,33	0,039
2x3	3,85	0,024	2,60	0,077	1,45	0,237	10,54	0,000	0,19	0,824
1x2x3	0,46	0,630	0,56	0,574	0,80	0,453	9,11	0,000	1,20	0,304

Em que:

Anexo 3. Resultados do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov para madeira de marupá quanto ao inchamento volumétrico, tangencial e radial e umidade de equilíbrio e pontos de saturação das fibras.

Inchamento	Valor calculado	Casos	Valor tabelado	Teste de Hipótese
volumétrico	K-S d=0,04125	204	0,0958	rejeita H0
tangencial	K-S d=0,04166	204	0,0958	rejeita H0
radial	K-S d=0,05014	204	0,0958	rejeita H0
Umidade	Valor calculado			
UEH	K-S d=0,07791	202	0,0963	rejeita H0
Saturação das fibras	K-S d=0,04124	198	0,0972	rejeita H0

Anexo 4. Resultado da análise de variâncias para madeira de marupá quanto ao inchamento volumétrico, tangencial e radial e umidade de equilíbrio e pontos de saturação das fibras.

Efeito	Inchamento			UE	PSF
	Volume	Tangencial	Radial		

	F	p	F	p	F	p	F	p	F	p
Tempo- horas(1)	174,76	0,000	155,39	0,000	87,56	0,000	384,82	0,000	53,01	0,000
Temperatura -°C (2)	26,97	0,000	25,56	0,000	21,29	0,000	554,49	0,000	181,37	0,000
Método de Secagem (3)	1,86	0,159	3,09	0,048	1,13	0,325	14,71	0,000	6,03	0,003
1x2	15,79	0,000	10,44	0,001	12,43	0,001	0,19	0,663	4,39	0,037
1x3	3,82	0,024	4,26	0,015	0,71	0,495	1,81	0,166	13,34	0,000
2x3	1,27	0,282	1,48	0,229	0,01	0,992	0,55	0,580	1,02	0,363
1x2x3	1,19	0,307	1,74	0,178	0,96	0,383	1,71	0,183	6,99	0,001

Anexo 5. Resultado da análise de variâncias para madeira de pinus quanto densidade aparente, frequência de ressonância e decremento logarítmico.

Variável	Madeira de Pinus							
	WPG		Da		Fr		DI	
	F	p	F	p	F	p	F	p
Tempo- horas (1)	905,86	0,000	8,79	0,003	0,01	0,941	9,44	0,002
Temperatura -°C (2)	786,18	0,000	2,33	0,128	3,19	0,076	0,84	0,360
Método de Secagem (3)	5,12	0,007	2,01	0,137	3,39	0,036	2,82	0,062
1x2	233,68	0,000	0,17	0,677	2,04	0,155	0,05	0,819
1x3	8,09	0,000	0,04	0,959	2,43	0,091	0,75	0,473
2x3	3,13	0,046	0,34	0,711	0,40	0,672	0,72	0,488
1x2x3	1,15	0,320	0,41	0,663	0,45	0,636	1,13	0,324

Anexo 6. Resultado da análise de variâncias para madeira de marupá quanto densidade aparente, frequência de ressonância e decremento logarítmico

Variável	Madeira de Marupá							
	WPG		Da		Fr		DI	
	F	p	F	p	F	p	F	p
Tempo- horas(1)	0,34	0,710	0,50	0,608	8,68	0,000	0,88	0,419
Temperatura -°C (2)	541,75	0,000	13,14	0,000	0,28	0,599	5,41	0,021
Método de Secagem (3)	495,89	0,000	8,57	0,004	0,50	0,482	0,27	0,607
1x2	0,16	0,853	0,32	0,730	1,45	0,237	0,65	0,524
1x3	1,95	0,147	0,44	0,646	0,07	0,928	0,18	0,837
2x3	68,50	0,000	11,69	0,001	0,12	0,730	2,60	0,109
1x2x3	2,79	0,065	0,09	0,913	2,47	0,089	1,01	0,366

Anexo 7. Resultados do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov para madeira de marupá quanto a densidade aparente, frequência de ressonância, atenuação acústica, MOE e MOEd.

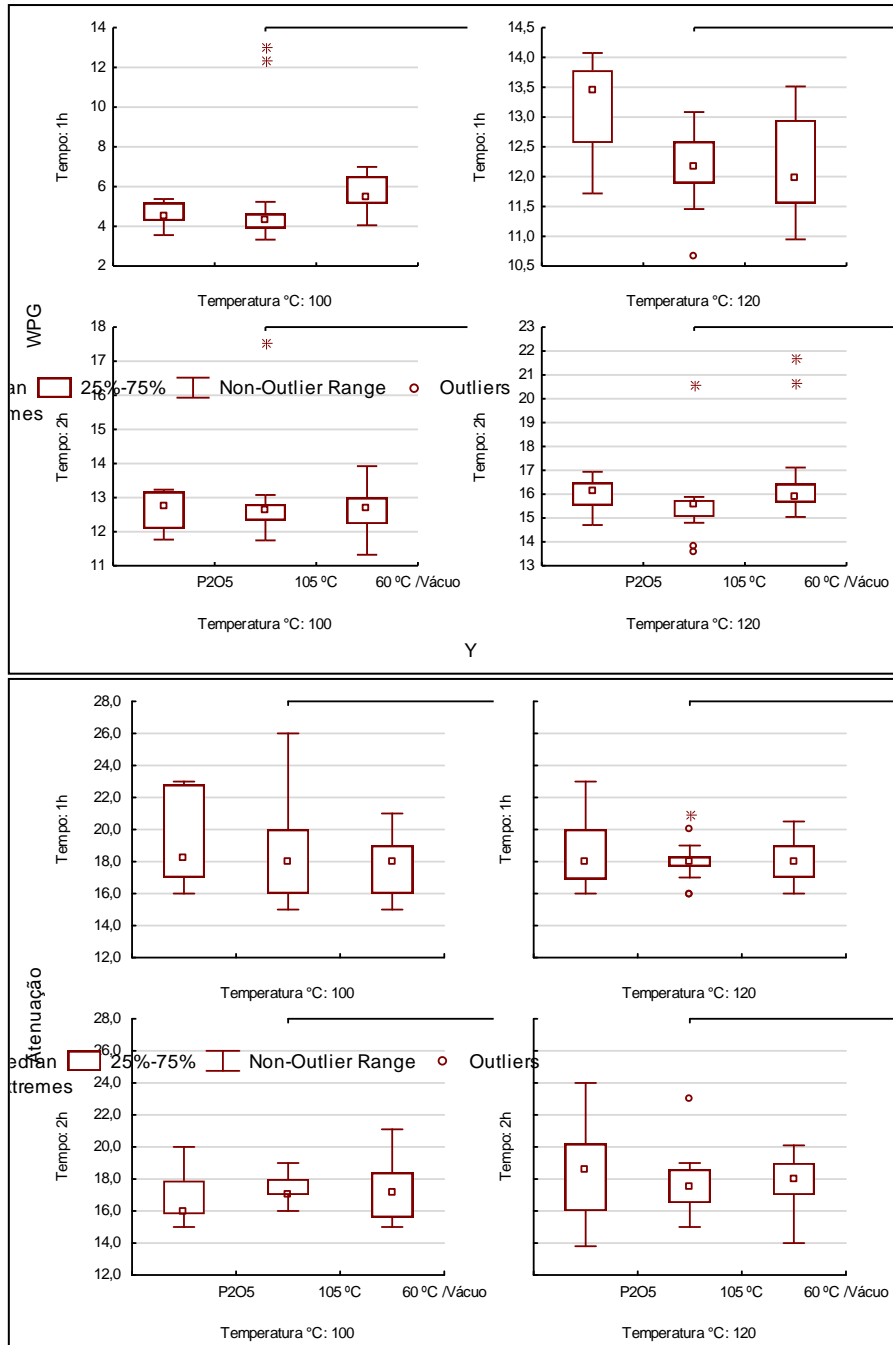
Inchamento	Valor calculado	Casos	Valor tabelado	Teste de Hipótese
WPG	0,2115	148	0,1125	rejeita H0
densidade	0,0801	148	0,1125	rejeita H0
frequencia	0,0932	148	0,1125	rejeita H0
atenuação	0,1347	148	0,1125	aceita-se H1
modulo dinâmico	0,0680	148	0,1125	rejeita H0

modulo estático	0,0818	148	0,1125	rejeita H0
modulo relativo	0,1209	148	0,1125	aceita-se H1

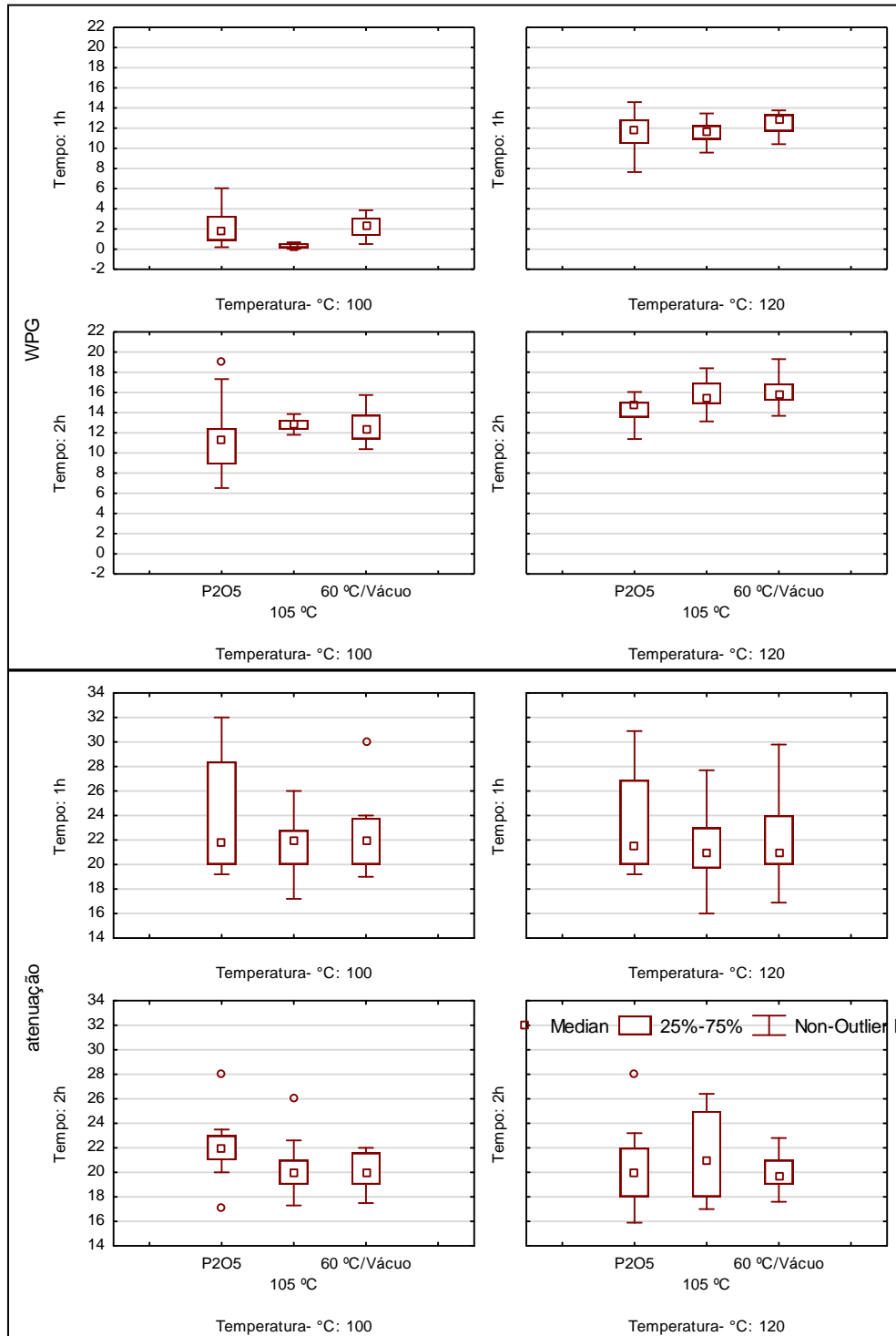
Anexo 8. Resultados do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov para madeira de pinus quanto a densidade aparente, frequência de ressonância, atenuação acústica, MOE e MOEd.

Inchamento	Valor calculado	Casos	Valor tabelado	Teste de Hipótese
WPG	0,20744	180	0,1020	aceita-se H1
densidade	0,05635	180	0,1020	rejeita H0
Frequência	0,09991	180	0,1020	rejeita H0
atenuação	0,16186	180	0,1020	aceita-se H1
modulo dinâmico	0,07075	180	0,1020	rejeita H0
modulo estático	0,10042	180	0,1020	rejeita H0
modulo relativo	0,05904	180	0,1020	rejeita H0

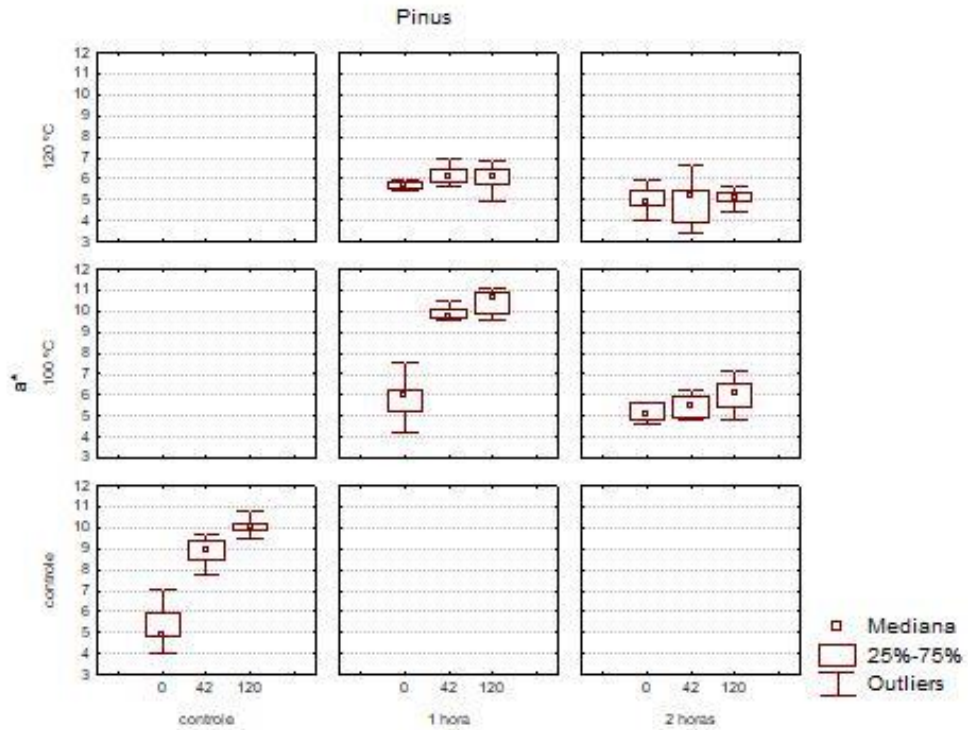
Anexo 9. Variação das medianas para WPG, e atenuação acústica para madeira de marupá.



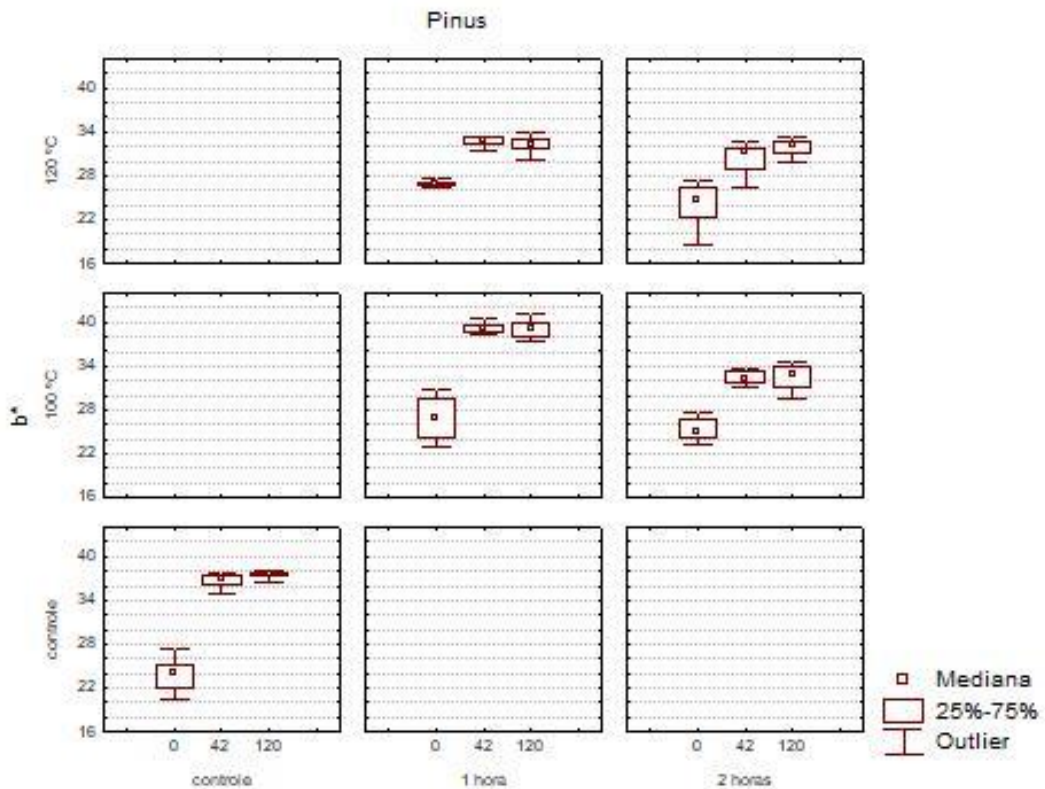
Anexo 10. Variação das medianas para WPG, e atenuação acústica para madeira de pinus.



Anexo 11. Variação das medianas para o parâmetro colorimétrico na coordenada a* das amostras de pinus submetidas aos diferentes tratamentos por acetilação sob efeito de diferentes tempos de exposição UV.

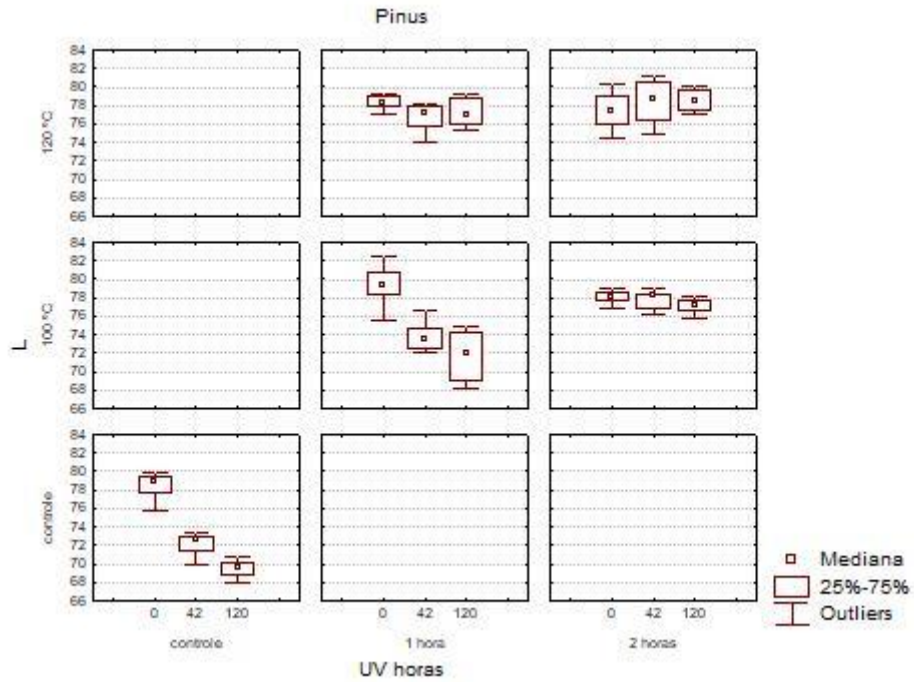


Anexo 12. Variação das medianas para o parâmetro colorimétrico na coordenada b* das amostras de pinus submetidas aos diferentes tratamentos por acetilação sob efeito de diferentes tempos de exposição UV.

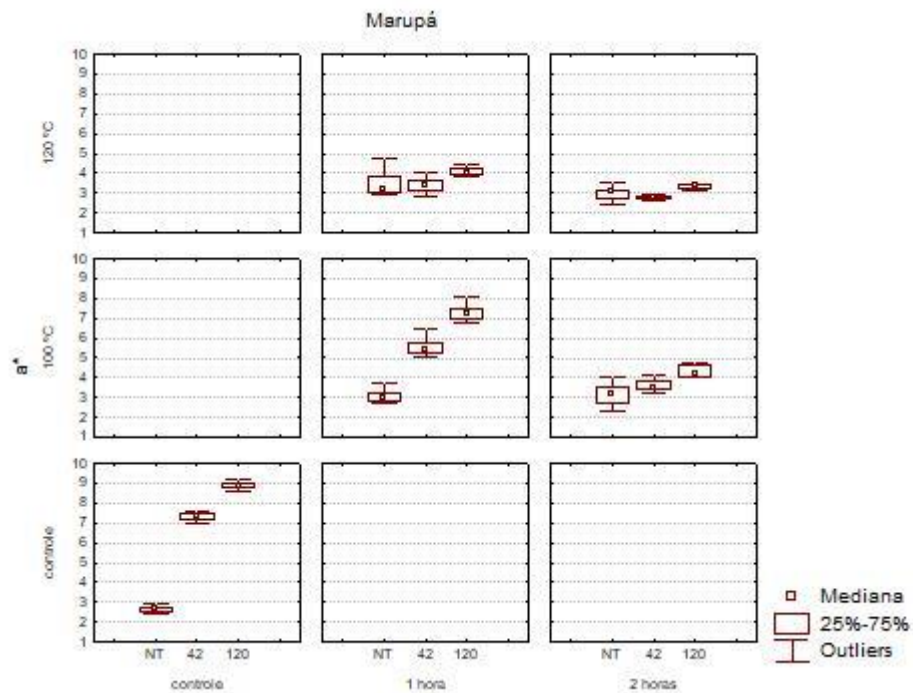


amostras de pinus submetidas aos diferentes tratamentos por acetilação sob efeito de diferentes tempos de exposição UV.

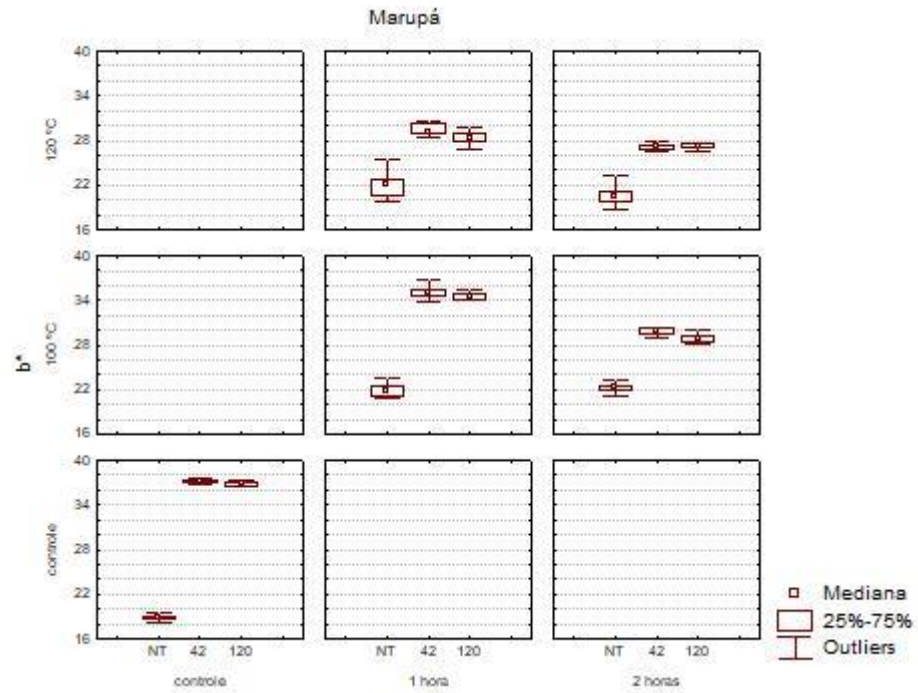
Anexo 13. Variação das medianas para o parâmetro colorimétrico na coordenada L* das amostras de pinus submetidas aos diferentes tratamentos por acetilação sob efeito de diferentes tempos de exposição UV.



Anexo 14. Variação das medianas para o parâmetro colorimétrico na coordenada a* das amostras de marupá submetidas aos diferentes tratamentos por acetilação sob efeito de diferentes tempos de exposição UV.



Anexo 15. Variação das medianas para o parâmetro colorimétrico na coordenada b* das amostras de marupá submetidas aos diferentes tratamentos por acetilação sob efeito de diferentes tempos de exposição UV.



Anexo 16. Variação das medianas para o parâmetro colorimétrico na coordenada a* das amostras de marupá submetidas aos diferentes tratamentos por acetilação sob efeito de diferentes tempos de exposição UV.

