

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE
DIMENSIONAL DA MADEIRA DE *Eucalyptus
grandis* Hill ex. Maiden APÓS ACETILAÇÃO**

DÉBORA DE FARIA FERREIRA GOMES

2005

59070

050429

DÉBORA DE FARIA FERREIRA GOMES

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DIMENSIONAL DA MADEIRA DE
Eucalyptus grandis Hill ex. Maiden APÓS ACETILAÇÃO**

Dissertação apresentada à universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Curso de Mestrado em Engenharia Florestal, área de Concentração em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de "Mestre".

Orientador

Prof. Dr. José Reinaldo Moreira da Silva

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2005

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos
Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Gomes, Débora de Faria Ferreira

Avaliação da estabilidade dimensional da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill
ex. Maiden após a acetilação / Débora de Faria Ferreira Gomes. -- Lavras :
UFLA, 2005.

55 p. : il.

Orientador: José Reinaldo Moreira Silva.

Dissertação (Mestrado) – UFLA.

Bibliografia.

1. Modificação química. 2. Acetilação. 3. Redução da
retratibilidade. 4. FT-IR. 5. Eucalipto. I. Universidade Federal de Lavras.
II. Título.

CDD-634.97342
-674.13

DÉBORA DE FARIA FERREIRA GOMES

**AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DIMENSIONAL DA MADEIRA DE
Eucalyptus grandis Hill ex. Maiden APÓS ACETILAÇÃO**

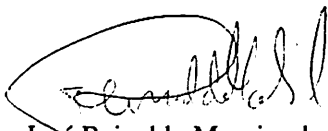
Dissertação apresentada à universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Curso de Mestrado em Engenharia Florestal, área de Concentração em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de “Mestre”.

Aprovada em 07 de fevereiro 2005

Profa. Dra. Maria Lucia Bianchi - UFLA

Prof. Dr. Mario César Guerreiro - UFLA

Prof. Dr. José Tarcísio Lima - UFLA



Prof. Dr. José Reinaldo Moreira da Silva – UFLA

(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

Esse trabalho é dedicado de forma muito especial à Maria Lucia Bianchi.

A minha mãe Lúcia Helena
Que esperou minha ausência...
Que soube me ensinar o que é o amor...
Que sempre se preocupou com minha formação...
Que me ensinou o respeito, a dedicação, a coragem e a não desistir nunca...
Por querer sempre o melhor para mim...
Reconheço todo o seu amor e dedicação...
Sua *Picola* te ama muito!!!

Ao meu amor Ricardo Lourenço Cardoso
Que soube respeitar minha ausência...
Que me acalmou tantas vezes...
Que acreditou em mim...
Com quem quero viver...
Te amo muito!!!

**Por serem tão importantes para mim e por amá-los tanto,
ofereço esse trabalho a vocês!!!**

AGRADECIMENTOS

À Maria Lucia Bianchi, pela orientação, pela facilidade de mostrar que as coisas não são impossíveis, nem de se aprender nem de realizar, por explicar facilmente de maneira clara, calma e objetiva o que fazer, por me acalmar várias vezes, e, é claro, por me ouvir falar durante horas... Por ter sido amiga, entusiasmada, divertida, meiga... Enfim, Malu, quando eu crescer quero ser como você!!!

Ao professor Mario César Guerreiro, pelos valiosos conhecimentos passados, pela inestimável ajuda e pela paciência e calma. Agradeço também por ter trazido a Malu para Lavras... O que seria de mim sem ela?!

Ao professor Paulo Fernando Trugilho, pela co-orientação, sugestões, ensinamentos e valiosa ajuda. Muito obrigada!!!

Ao professor José Reinaldo Moreira da Silva pela orientação e ensinamentos.

Ao Kristian Yuri, que percebeu minha inquietação nas épocas difíceis, me levou para passear, me deu bronca e muito carinho. Exigiu minha companhia e eu a dele. Muito Obrigada!!!

À mais que amiga Simone Soraya Brito Costa pelos inesquecíveis momentos vividos. Pelo carinho, muitas risadas, amizade, passeios, viagens, muitas cervejas tomadas, por me ouvir falar 20 minutos, pela alegria e experiências divididas... Aprendi muita coisa com você sobre amizade, respeito, psicologia... Que o tempo e a distância não nos faça esquecer dos bons momentos! MUITÍSSIMO obrigada!!!

À mais que amiga Tatiana Silva Borges. *Caracas!!! Você não tem noção* do quanto vou sentir saudades da pessoa mais alegre, divertida, animada e amiga *do Brasil!!!* Pela preocupação, carinho, amizade durante tantos anos!!! Por fazer minha estadia em Lavras ser melhor ainda. Por me receber no seu sítio... Foi bom demais!!! Muito obrigada pela sua amizade!!!

À grande amiga Cíntia Padilha. Pelo carinho, amizade, preocupação... Pelos bons momentos que tivemos no Jura e por aí... Por termos dividido alguns momentos difíceis... Muito obrigada!!!

À grande amiga Gleyce Campos Dutra. Pelos momentos de alegria e tristeza divididos... Pelas muitas festas, churrascos e bagunças... Muito obrigada!!!

Ao grande e inesquecível amigo Edmilson. Pelo carinho, amizade e bagunças!!! Por ser uma pessoa boa, alegre, divertida e carismática... O mundo seria muito melhor se houvessem vários Edmilsons!!! Vou sentir muitas saudades de você!!

À distante amiga Nádia pela amizade ... À minha "prima" Daniela, pelos bons momentos... Aos amigos Nélio (iêiêiê) e Bodinho pelos muitos momentos divertidos!!!

Aos amigos desde a graduação Celiana (Celizeth), Marcela, Xisto, Maria e Luis Antônio (Totonho) por mais 2 anos de amizade!!!

Aos amigos da Tecnologia da Madeira Clair, Beto, Juninho, Paulo, Fran e Soraya pelos muitos momentos divididos!!!

À Roseane, Sheila, Teresinha, Meire, Chica e Hernani por me socorrerem nas horas de apuros... Muito obrigada!!!

À Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Ciências Florestais, em especial à Tecnologia da Madeira pela oportunidade... À CAPES pela concessão da bolsa.

À todos aqueles que conheci nesse período.... Não me esquecerei de vocês...

MUITO OBRIGADA!!!

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE ESQUEMAS.....	iv
LISTA DE EQUAÇÕES.....	v
RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	3
2.1 Características da madeira.....	3
2.2 Composição química da madeira.....	3
2.2.1 Celulose.....	3
2.2.2 Lignina.....	5
2.2.3 Hemiceluloses.....	6
2.2.4 Constituintes menores.....	7
2.3 Características indesejáveis da madeira.....	8
2.3.1 Retratibilidade.....	8
2.3.2 Degradação biológica.....	10
2.3.3 Degradação por radiação ultravioleta.....	11
2.4 Melhoria de algumas características indesejáveis por meio da modificação química da madeira.....	12
2.4.1 Redução da degradação biológica.....	12
2.4.2 Redução da retratibilidade.....	12
2.5 Requisitos para a reação de modificação química da madeira.....	12
2.5.1 Penetração.....	13
2.5.2 Condições das reações.....	13
2.6 Tratamentos de modificação química.....	14
2.6.1 Tratamentos que utilizam o grupo aldeído.....	15
2.6.2 Tratamentos que geram éteres.....	17
2.6.3 Tratamentos que geram ésteres.....	19
2.6.4 Tratamentos que utilizam isocianatos.....	21
2.7 Modificação química em escala industrial.....	22
2.8 Evidência da reação química.....	23
2.8.1 Mudança no volume como consequência da reação.....	23
2.8.2 Permanência do grupo reagente após a reação.....	24
2.8.3 Evidência por meio da espectroscopia na região do infravermelho.....	25
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	28
3.1 Material.....	28
3.2. Amostragem.....	28
3.3 Obtenção das massas, volumes e dimensões lineares das amostras.....	29

3.4 Pré-tratamento.....	29
3.5 Acetilação.....	29
3.5.1 Impregnação da madeira com anidrido acético.....	30
3.5.2 Reação da madeira com anidrido acético.....	30
3.6. Avaliação da madeira após a acetilação.....	30
3.7 Avaliação da acetilação pelo espectro de FT-IR das amostras.....	32
3.7.1 Preparo das amostras.....	32
3.7.2 Obtenção dos espectros de FT-IR.....	32
3.8 Avaliação experimental.....	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1 Propriedades físicas.....	34
4.1.1 Densidade básica da madeira.....	34
4.1.2 Contrações lineares e volumétrica da madeira.....	35
4.2 Avaliação da madeira acetilada.....	37
4.2.1 Ganho em massa (WPG).....	37
4.2.2 Eficiência do tratamento ou redução da expansão (ASE).....	39
4.2.3 Grau de estabilidade da eficiência do tratamento ou redução da expansão (ASE).....	41
4.3 Avaliação por meio dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	43
4.3.1 Posição de amostragem radial.....	44
4.3.2 Tipo de acetilação.....	45
4.3.3 Interação entre posição de amostragem radial e tipo de acetilação.....	46
4.3.4 Profundidade de amostragem.....	48
5 CONCLUSÕES.....	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Valores médios para as características ligadas à retratibilidade em clones de <i>Eucalyptus grandis</i> Hill ex. Maiden, em função da região medula-casca.....	10
TABELA 2	Variações no volume de <i>Southern Pine</i> após a reação com anidrido acético.....	24
TABELA 3	Coefficiente de expansão volumétrica (S) e redução da expansão (ASE) determinada pelo método de imersão/secagem.....	25
TABELA 4	Bandas de absorção de FT-IR da madeira não acetilada e acetilada.....	26
TABELA 5	Resumo da análise de variância para a densidade básica da madeira de <i>Eucalyptus grandis</i>	34
TABELA 6	Comparação múltipla das médias da densidade básica da madeira, em função da posição de amostragem radial.....	35
TABELA 7	Resumo da análise de variância para as contrações volumétrica, tangencial e radial da madeira, antes do tipo de acetilação.....	36
TABELA 8	Comparação múltipla das médias e coeficientes de variação (%) para as propriedades físicas da madeira, em função da posição de amostragem radial.....	36
TABELA 9	Resumo da análise de variância para o ganho em massa (WPG), em %, da madeira acetilada.....	37
TABELA 10	Comparação múltipla das médias para o desdobramento da interação dos fatores posição de amostragem radial e tipo de acetilação para os valores, em %, de ganho em massa (WPG).....	38
TABELA 11	Resumo da análise de variância para a eficiência do tratamento (ASE), em %, da madeira acetilada.....	39
TABELA 12	Comparação múltipla das médias para a eficiência do tratamento (ASE) e ganho em massa (WPG), em função das posições de amostragem radial.....	40
TABELA 13	Comparação múltipla dos valores médios da interação dos fatores posição de amostragem radial e tipo de acetilação para a eficiência do tratamento (ASE), em %, da madeira acetilada.....	40
TABELA 14	Comparação múltipla dos valores médios da interação dos fatores tipo de acetilação e posição de amostragem radial para a eficiência do tratamento (ASE), em %, da madeira	41

TABELA 15	Valores médios para o coeficiente de expansão para amostras tratadas e controle e a redução na expansão, em %, em função de quatro ciclos de imersão em água e secagem.....	42
TABELA 16	Valores médios para a eficiência do tratamento (ASE), e ganho em massa (WPG), em %, em função de quatro ciclos de imersão em água e secagem.....	42
TABELA 17	Resumo da análise de variância para as áreas sob as bandas do acetato.....	44
TABELA 18	Dispersão dos valores médios das áreas sob as bandas do acetato avaliadas, em função da posição de amostragem radial.....	45
TABELA 19	Valores médios das áreas sob as bandas do acetato, em função do tipo de acetilação analisado.....	45
TABELA 20	Comparação múltipla para o desdobramento da interação com os fatores posição de amostragem radial e tempos de acetilação de 6 horas, com e sem extração, na área sob a banda do acetato em 1.220 cm^{-1}	46
TABELA 21	Comparação múltipla para o desdobramento da interação com os fatores posição de amostragem radial central e tipos de acetilação, na área sob a banda do acetato em 1.220 cm^{-1}	47
TABELA 22	Resumo da análise de variância para as áreas sob as bandas do acetato. em função da variação na profundidade de amostragem.....	48

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Esquema dos tipos de ligações que podem ocorrer nos tratamentos de modificação química. Em 1-a1, parede celular não tratada, em 1-a2, parede celular não tratada expandindo devido à interação com moléculas de água; 1-b, ligação cruzada; 1-c, substituição do grupo hidroxílico por um composto hidrofóbico; 1-d, <i>bulking</i> ; 1-e, formação de polímero ou elevada massa adquirida na parede celular.....	15
FIGURA 2	Esquema da amostragem radial dos corpos-de-prova.....	29
FIGURA 3	Esquema das profundidades de amostragem no plano transversal.....	32
FIGURA 4	Esquema da reflectância total atenuada (ATR) com amostra.....	33
FIGURA 5	Espectro de FT-IR dos pontos médios das amostras não tratadas e tratadas. Em que 1, referente à absorção em 1.740 cm^{-1} (C=O), 2 referente a 1.367 cm^{-1} (C-H) e 3 referente a 1.220 cm^{-1} (C-H), do grupo acetato.....	43

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1	Estrutura da celulose, em destaque a unidade de celobiose.....	4
ESQUEMA 2	Estrutura parcial da lignina.....	6
ESQUEMA 3	Algumas unidades de açúcares que compõe as hemiceluloses.....	7
ESQUEMA 4	Degradação da lignina causada por radiação ultravioleta.....	11
ESQUEMA 5	Estrutura dos aldeídos acíclico (etanal) e cíclico aromático (aldeído benzóico).....	16
ESQUEMA 6	Reação entre formaldeído e grupos hidroxílicos da madeira, em que M = madeira.	17
ESQUEMA 7	Estrutura dos éteres simples (éter etílico), misto (metil etil éter), acíclico (metílico) e aromático (éter fenílico)...	18
ESQUEMA 8	Reação entre epóxidos e grupos hidroxílicos da madeira, em que M = madeira.....	19
ESQUEMA 9	Reação entre anidrido acético e grupos hidroxílicos da madeira.....	20
ESQUEMA 10	Reação entre isocianatos e grupos hidroxílicos da madeira.....	22
ESQUEMA 11	Reação entre o gás ceteno e grupos hidroxílicos da madeira.....	23

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1	Coeficiente de expansão volumétrica (S).....	31
EQUAÇÃO 2	Redução da expansão ou eficiência do tratamento (ASE)	31
EQUAÇÃO 3	Ganho em massa (WPG).....	31

RESUMO

GOMES, Débora de Faria Ferreira. **Avaliação da estabilidade dimensional da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden após a acetilação.** 2005. 55 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

O tratamento a ser realizado na modificação química da madeira depende do uso final do produto e das condições ambientais em que estarão expostas. Após o tratamento químico, faz-se necessária uma avaliação do material para que fique evidente a modificação química ocorrida. Esse trabalho teve como objetivo fazer a acetilação da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden e avaliar o material após o tratamento. Para tanto, os experimentos foram conduzidos avaliando-se três fatores: posição de amostragem radial na tora, extração com solvente orgânico e tempo de acetilação. Foram analisados corpos-de-prova de dimensões 20x20x5 mm (radial:tangencial:longitudinal). Foram obtidas a densidade básica e as contrações lineares e volumétricas. Após a caracterização física, foi realizada extração com tolueno:acetona:metanol (4:1:1). As amostras foram impregnadas com anidrido acético a vácuo até completa saturação e a reação foi conduzida em banho de óleo a 120°C por 6 e 12 horas. Foram obtidos os coeficientes de expansão volumétrica (S), eficiência do tratamento (ASE), ganho em massa (WPG) e grau de estabilidade da ASE. Realizou-se também a avaliação dos espectros de FT-IR, em seções de madeira de 14 µm retiradas em micrótomo, retiradas a 0%, 25% e 50% no sentido longitudinal dos corpos-de-prova a fim de obter informações sobre a penetração do reagente. Nos espectros foram obtidas as áreas sob as bandas do acetato, em 1.740, 1.367 e 1.220 cm⁻¹ para análise estatística. As propriedades físicas, o ganho em massa (WPG), a eficiência do tratamento (ASE) apresentaram padrão de distribuição crescente da medula para a casca. Os espectros de FT-IR detectaram as bandas referentes ao acetato nas amostras acetiladas, entretanto não houve diferença significativa a 5% de probabilidade nas áreas sob as bandas do acetato nos fatores avaliados. Os tratamentos avaliados apresentaram estabilidade após quatro ciclos de imersão em água e secagem em todas as posições de amostragem radial avaliadas.

Palavras-chave: modificação química, acetilação, redução da retratibilidade, FT-IR, eucalipto.

Comitê Orientador: José Reinaldo Moreira da Silva – UFLA (Orientador) e Maria Lucia Bianchi e Paulo Fernando Trugilho – UFLA (Co-orientadores).

ABSTRACT

GOMES, Débora de Faria Ferreira. **Evaluation of the dimensional stability of the wood of *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden after acetylation.** Lavras: UFLA, 2005. 55 p. Dissertation - Master in Wood Science and Technology)

The treatment to be performed in the chemical modification of wood depends upon both end use of the product and the environmental conditions that it will be exposed. After chemical treatment, an evaluation of the material is necessary for the occurred chemical modification to become evident. The objective of this work was to do the acetylation of *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden wood and evaluate the material after treatment. So, the experiments were conducted by evaluating three factors: position of the radial sampling in the log, extraction by organic solvent and acetylation time. Samples of 20x20x5 mm dimensions (radial: tangential: longitudinal) were tested. Basic density and the linear and volumetric shrinkages were obtained. After characterization physical properties, extraction with toluene: acetone: methanol (4:1:1) was accomplished. The samples were impregnated under vacuum with acetic anhydride until the complete saturation. The reaction was conducted in oil bath at 120°C for 6 and 12 hours. The volumetric swelling coefficient (S), efficiency of the treatment (ASE), weight per gain (WPG) and S and ASE determined by water-soaking method were obtained. Also the evaluation of the FT-IR spectra was assessed on the 14 µm wood slices cut in the microthom at 0%, 25% and 50% in the longitudinal direction of the samples in order to obtain information about the acetate bands. In the spectra, the areas under the acetate bands were obtained, in 1.740, 1.367 and 1.220 cm⁻¹ for statistical analysis. The physical properties, the weight per gain (WPG), and efficiency of the treatment (ASE) showed a pattern of growing distribution from the pith to the bark. The FT-IR spectra detected the bands related to the acetate in the acetylated samples, nevertheless, there were no significant differences at the level of 5% of probability in the areas under the acetate bands for the factors evaluated. The evaluated treatments presented stability after four cycles of water-soaking and drying in all the evaluated positions of radial sampling.

Key words: chemical modification, acetylation, shrinkage reduction, FT-IR, *Eucalyptus*

Guidance Committee: José Reinaldo Moreira da Silva – UFLA (Adviser) and Maria Lúcia Bianchi as and Paulo Fernando Trugilho - UFLA (Co-advisers)

1 INTRODUÇÃO

As desvantagens associadas ao uso da madeira estão relacionadas à natureza hidrofílica dos constituintes existentes na parede celular. A presença de grupos hidroxílicos resulta em mudanças nas propriedades mecânicas, físicas e dimensionais, em função da umidade relativa e propiciam a degradação biológica da madeira.

Com o desenvolvimento de produtos que causam melhoria das características da madeira, tornou-se possível mudar a estrutura química dos polímeros presentes na parede celular. Após essa modificação, a madeira pode ser mais adequada a um determinado uso final.

A modificação química pode ser definida como uma reação química entre uma parte reativa de um componente da madeira e um reagente químico, com ou sem catalisador químico, para formar uma ligação covalente entre os dois. É sabido que os grupos mais reativos da madeira são os hidroxílicos presentes na celulose, hemiceluloses e lignina (Rowell, 1983).

O tratamento de modificação química da madeira é usado para melhorar as características indesejáveis, tais como a retratibilidade e a degradabilidade causada por fungos e bactérias, por luz ultravioleta ou por agentes químicos, propiciando uma maior durabilidade e conseqüente qualidade ao material.

Há vários meios para verificar se a modificação química da madeira ocorreu, se ela é suficiente para prolongar a vida útil da madeira e até que ponto essa durabilidade se mantém estável.

A espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é um método seguro para se analisar a madeira modificada. A absorção da luz infravermelha é característica de um material e depende da natureza química dos grupos presentes. Dessa forma, os espectros obtidos contêm

informações sobre as moléculas envolvidas e podem, conseqüentemente, ser usados para que se obtenha dados sobre a estrutura molecular e a composição da madeira (Schwanninger et al., 2004).

O objetivo deste trabalho é avaliar a redução da instabilidade dimensional da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill. ex. Maiden, após a modificação química por acetilação. Na avaliação da madeira acetilada foram utilizados os parâmetros ganho em massa (WPG), eficiência do tratamento ou redução da expansão (ASE) e grau de estabilidade da ASE. Foi avaliada também a evidência da acetilação por meio do infravermelho com transformada de Fourier FT-IR.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Características da madeira

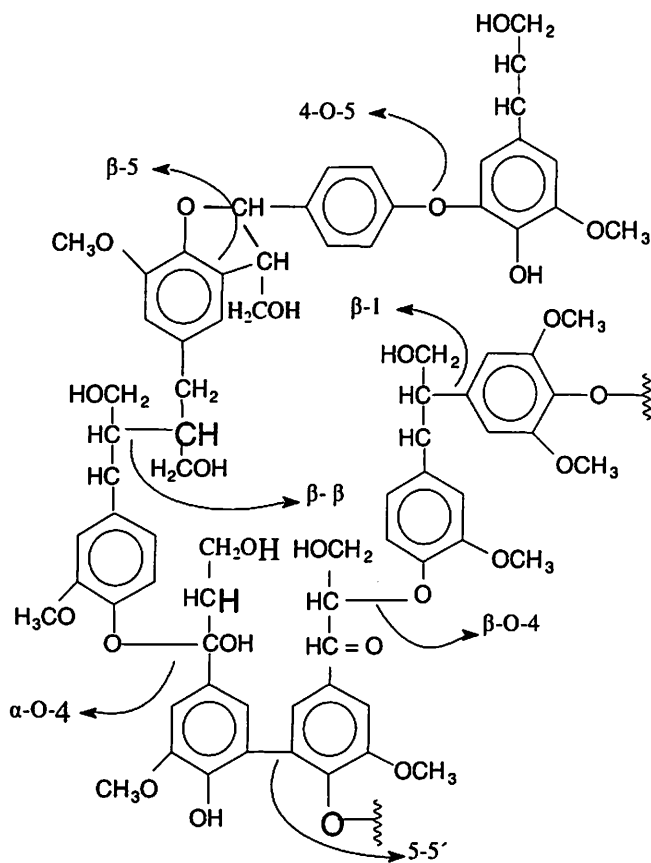
A madeira é um polímero tridimensional composto basicamente de celulose, hemiceluloses, lignina e uma menor quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos. Esses constituintes são responsáveis pela maioria de suas propriedades químicas e físicas (Browing, 1963). A qualidade da madeira pode ser definida como a combinação de características físicas, químicas, anatômicas e estruturais da árvore ou de suas partes, que levam a um máximo de aproveitamento e melhor utilização. Essa qualidade pode ser analisada sob vários aspectos, existindo muitos parâmetros para caracterizá-la. Assim, a composição do lenho, a estrutura e a organização de seus elementos constituintes são fatores que determinam as propriedades da madeira e sua aptidão para o uso comercial (Burger & Richter, 1991).

As variações da madeira podem ser atribuídas às variações entre espécies, embora existam variações significativas dentro de uma mesma espécie. Essas diferenças podem ser atribuídas ao efeito ambiental do local onde o vegetal cresce e à localização da amostra no tronco (altura e distância da medula) e outros. Numa árvore, a composição varia com a altura do tronco e com a distância a partir da medula, em direção à casca. Além disso, há diferenças significativas entre cerne e alborno e entre lenho juvenil e adulto (Zobel & Talbert, 1984).

2.2 Composição química da madeira

2.2.1 Celulose

Dentre os vários componentes da madeira, a celulose é a matéria-prima mais abundante. Segundo Browing (1963), a celulose é um polissacarídeo



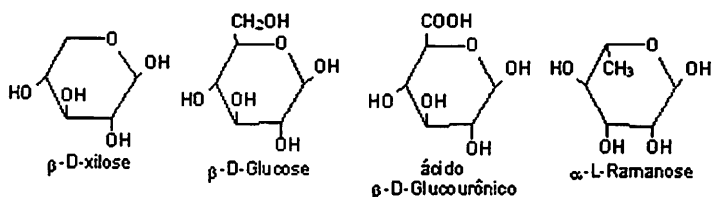
Fonte: Browing, 1963

ESQUEMA 2. Estrutura parcial da lignina.

2.2.3 Hemiceluloses

As hemiceluloses diferem da celulose, por serem compostas por várias unidades de diferentes açúcares, formando cadeias moleculares curtas e bastante ramificadas. As hemiceluloses são totalmente amorfas e, portanto, menos resistentes por ataque de agentes químicos (Browning, 1963). Trata-se de uma

mistura de polissacarídeos de baixa massa molecular, associados à celulose e à lignina. Algumas unidades de açúcares que formam as hemiceluloses estão apresentadas no Esquema 3.



Fonte: Browing, 1963

ESQUEMA 3. Algumas unidades de açúcares que compõem as hemiceluloses

2.2.4 Constituintes menores

Os constituintes menores incluem compostos orgânicos e inorgânicos. Sua quantidade e composição dependem de diversos fatores como espécie, idade da planta e região de ocorrência. Os orgânicos pertencem a diferentes classes de compostos como ácidos graxos, ésteres, álcoois, esteróides e outros (Fengel & Wegener, 1991). Esses compostos são responsáveis por diversas características das plantas, tais como cor, cheiro, sabor, resistência ao apodrecimento e outros. Os compostos orgânicos solúveis, em solventes orgânicos ou em água, ou volatilizados a vapor são normalmente denominados extraíveis (Hillis, 1972).

Os compostos inorgânicos, chamados de cinzas, estão presentes em quantidades que variam de 1% a 10% na constituição da madeira. São constituídos, principalmente, de sulfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, potássio e magnésio, além de outros sais em quantidades menores (Fengel & Wegener, 1989).

2.3 Características indesejáveis da madeira

Os tecidos das madeiras são constituídos de muitos componentes químicos, os quais estão distribuídos de maneira desigual, como resultado da estrutura anatômica e que estão presentes numa mistura física bastante complexa. Conseqüentemente, a composição química da madeira afeta significativamente a qualidade de seus produtos (Hillis, 1972). Apesar de ser um material largamente utilizado pelo homem, a madeira apresenta algumas desvantagens como retratibilidade, degradação biológica, degradação por radiação ultravioleta e ataque por agentes químicos.

2.3.1 Retratibilidade

A madeira é um material higroscópico capaz de absorver e perder água para a atmosfera causando mudanças dimensionais conhecidas como retratibilidade. Essa variação é diferente para cada sentido longitudinal, radial e tangencial, caracterizando-a como um material anisotrópico (Tsoumis, 1969).

O aumento de volume ocorre quando se tem a inclusão de moléculas de água nos espaços submicroscópicos localizados entre as micelas, tendo como conseqüência o afastamento das mesmas. Para que haja a redução do volume deve ocorrer a saída de moléculas de água dos espaços mencionados, ocorrendo a aproximação das micelas (Skaar, 1988).

A variação da retratibilidade verificada nas três direções anatômicas tangencial, radial e longitudinal é de 16 a 20 : 10 : 1, respectivamente. A origem da diferença entre as direções longitudinais e transversais está relacionada às microfibrilas da parede celular. A parede celular é dividida em duas camadas: primária e secundária. A secundária é dividida nas camadas S_1 , S_2 e S_3 , nas quais as microfibrilas apresentam diferentes ângulos em relação ao eixo longitudinal da célula. O ângulo formado pelas microfibrilas da camada S_2 e o eixo longitudinal são menores que 30° e, em S_1 e S_3 , próximos a 90° . Como a camada

S₂ é mais espessa (5 a 100 vezes) que as demais, há predominância desta camada em relação à contração (Panshin & De Zeeuw, 1970).

Segundo Durlo & Marchiori (1992) a diferença na retratibilidade existente entre as direções transversais baseia-se nas seguintes teorias:

- a) Teoria da restrição oferecida pelos raios → os tecidos radiais estão dispostos horizontalmente e contraem menos na direção do comprimento dos raios que os tecidos longitudinais. Isso se deve à menor contração das células na direção de seu comprimento, já que as microfibrilas de celulose encontram-se orientadas nesta direção.
- b) Teoria da interação entre lenho outonal e primaveril → o lenho tardio, com células de paredes mais espessas, apresenta maior retratibilidade que o lenho inicial. Como o sentido radial possui menos lenho tardio por unidade de comprimento, essa direção apresenta menor retratibilidade que o tangencial.
- c) Modificações nos alinhamentos das microfibrilas → a direção radial apresenta maior ângulo microfibrilar, favorecendo a retratibilidade na direção tangencial.

Na Tabela 1 encontram-se os valores médios da retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden, aos 24 anos de idade, em diferentes regiões transversais. Observa-se uma tendência crescente das contrações na direção medula-casca (Silva, 2002).

TABELA 1. Valores médios para as características ligadas à retratibilidade em clones de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden, em função da região medula-casca.

Propriedade física	Posições radiais		
	Central	Intermediária	Externa
Radial total (%)	4,8	6,1	6,7
Tangencial total (%)	9,4	11,0	10,6
Volumétrica total (%)	13,5	15,8	16,5
Coefficiente de anisotropia	2,00	1,84	1,62
Densidade (g/cm ³)	0,38	0,43	0,51

Fonte: Silva, 2002

Central = próximo à medula

Intermediária = intermediária entre casca e medula

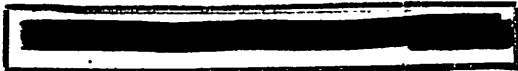
Externa = próximo à casca

Ainda analisando a Tabela 1, nota-se que existe uma relação direta entre a densidade e as contrações. O lenho juvenil, localizado próximo à medula, é formado de células que se diferenciaram antes que atingissem tamanhos característicos da espécie. Elas apresentam menor comprimento, menor espessura na parede celular da fibra e maior lume. Assim, nessa posição, tem-se uma menor presença de massa lenhosa que pode interagir com a água, resultando em menor retratibilidade (Tsoumis, 1991).

2.3.2 Degradação biológica

De acordo com Rowell (1990), a madeira é degradada biologicamente porque os organismos reconhecem os carboidratos presentes na parede celular e têm um sistema enzimático muito específico capaz de hidrolisá-los e digerir suas unidades.

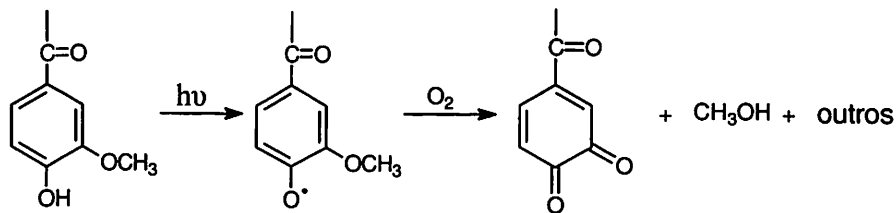
Os principais responsáveis pela biodegradação da madeira são os *Basidiomicetos*. Estes são usualmente classificados como fungos da podridão



parda ou branca. Os fungos que causam a podridão parda degradam primeiro a celulose, deixando a madeira com uma coloração marrom atribuída à predominância de lignina. Já os que causam a podridão branca atacam a celulose e a lignina, podendo causar enormes defeitos (Preston & Jin, 1991).

2.3.3 Degradação por radiação ultravioleta

Quando exposta à radiação ultravioleta, a lignina é o principal componente da madeira a sofrer degradação. Isso se deve à presença de estruturas aromáticas que absorvem os fótons da luz ultravioleta (Esquema 4). A absorção dessa energia causa quebra das ligações, degradando a lignina e causando separação das fibras. Assim, a integridade estrutural da madeira é perdida (Hill et al., 2001).



Fonte: Hill et al., 2001

ESQUEMA 4. Degradação da lignina causada por radiação ultravioleta

2.4 Melhoria de algumas características indesejáveis por meio da modificação química da madeira

As degradações da madeira ocorrem nos constituintes químicos presentes na parede celular. Seria possível reduzir tais degradações por meio da modificação química desses polímeros.

2.4.1 Redução da degradação biológica

Os grupos hidroxílicos são os locais biológico-enzimáticos da reação de degradação biológica. Se estes grupos forem substituídos por grupos menos reativos, torna-se possível melhorar a resistência biológica da madeira (Matsuda, 1996; Takahashi, 1996).

2.4.2 Redução da retratibilidade

Por meio da modificação química, pode-se reduzir a tendência da madeira em sofrer variações dimensionais com as alterações de umidade. Isso se deve ao fato que as hidroxilas estariam ligadas a outros componentes, não estando assim disponíveis para interação com a água (Rowell, 1983).

De acordo com Rowell (1983) e Norimoto (1996), a quantidade de água adsorvida pela madeira modificada é inversamente proporcional à quantidade de grupos hidroxílicos bloqueados. No processo de modificação química, o aumento na massa seca de madeira após o tratamento é:

- proporcional ao volume de composto químico adicionado;
- próximo à massa verde do material antes do tratamento.

2.5 Requisitos para a reação de modificação química da madeira

A penetração do reagente e as condições da reação devem ser consideradas para que ocorra a modificação química eficiente da madeira (Rowell, 1983).

2.5.1 Penetração

A capacidade de penetração e reação varia de acordo com o reagente utilizado, podendo ser necessário acrescentar um catalisador químico ou solvente à reação (Rowell, 1983).

De acordo com Homan & Bongers (2004), a penetração do reagente na madeira apresenta três etapas.

- 1) penetração do reagente na cavidade celular. Essa etapa varia de acordo com a estrutura da célula de cada espécie;
- 2) o reagente sai da cavidade e passa para a parede celular. O tamanho das moléculas que podem passar varia em função da dimensão da cavidade celular;
- 3) as moléculas se ligam aos constituintes químicos da parede. Nessa etapa, o tamanho e a natureza das moléculas são fatores fundamentais para que ocorra a ligação.

Hill et al. (2004) trataram o lenho inicial de *Pinus nigra* com anidrido acético e observaram a permeabilidade da madeira antes e após o tratamento. Foi observada uma redução na permeabilidade da parede celular com o aumento do nível de substituição dos grupos hidroxílicos. Entretanto, essa redução não foi significativa e permitiu que outras substituições ocorressem.

2.5.2 Condições das reações

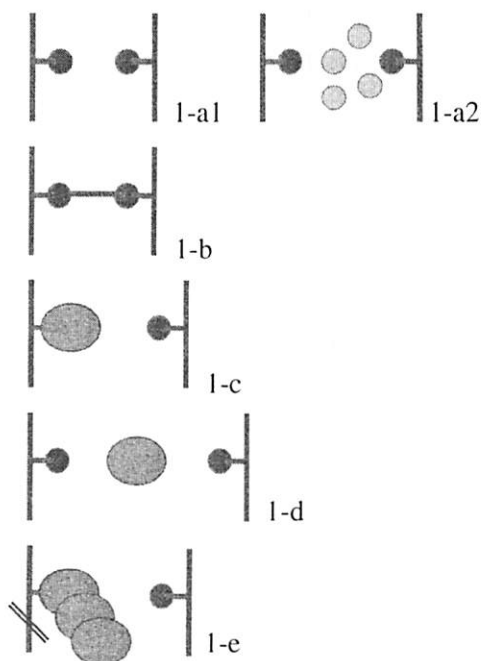
As condições para as reações devem ser suaves e suficientes para que as características da madeira sejam mantidas (Rowell, 2001). A temperatura requerida para a reação não deve ultrapassar 120°C para evitar degradação nos constituintes da madeira (Rowell, 1983).

A madeira a ser tratada deve conter umidade abaixo de 5%. Isso se deve ao 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. Isto é, o reagente reagirá com as hidroxilas da

água ao invés das hidroxilas presentes nos constituintes da parede celular (Rowell, 1990).

2.6 Tratamentos de modificação química

Na Figura 1 estão esquematizados os tipos de ligações que ocorrem entre os grupos hidroxílicos e o reagente, para os tratamentos de modificação química da madeira. Na Figura 1-a1 estão esquematizados a microfibrila e o grupo hidroxílico de uma amostra sem tratamento; em 1-a2, percebe-se o afastamento das micelas devido à inclusão de moléculas de água. A Figura 1-b esquematiza a ligação cruzada em que os grupos hidroxílicos das microfibrilas estão interligados, indisponibilizando esses sítios para se ligarem à molécula de água. Nesse caso, não ocorre afastamento das microfibrilas. Na Figura 1-c ocorre a substituição de grupos hidroxílicos por grupos hidrofóbicos, como o acetato. Nesse caso, tem-se o afastamento das mesmas na mesma proporção que ocorre quando se tem a entrada de água na amostra não tratada (Figura 1-a2). Na Figura 1-d, ocorre o *bulking*, com a entrada de um composto químico nas cavidades. Esse composto causa um maior afastamento das microfibrilas do que as observadas na Figura 1-a2. Na Figura 1-e, tem-se a formação de um polímero, no caso de epóxidos, ou altos ganhos em massa, no caso de isocianatos, que podem causar o rompimento das microfibrilas.



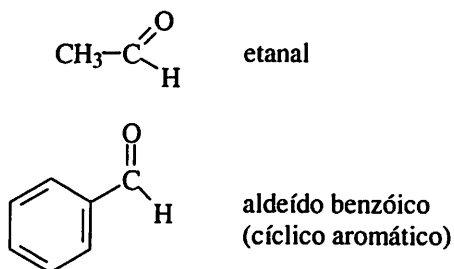
Fonte: Adaptação de Norimoto (1996).

FIGURA 1. Esquema dos tipos de ligações que podem ocorrer nos tratamentos de modificação química. Em 1-a1, parede celular não tratada, em 1-a2, parede celular não tratada expandindo devido à interação com moléculas de água; 1-b, ligação cruzada; 1-c, substituição do grupo hidroxílico por um composto hidrofóbico; 1-d, *bulking*; 1-e, formação de polímero ou elevada massa adquirida na parede celular.

2.6.1 Tratamentos que utilizam o grupo aldeído

Os aldeídos são largamente encontrados na natureza, aparecendo em fragrâncias, corantes, hormônios e açúcares. São compostos extremamente úteis em síntese orgânica, uma vez que podem ser transformados nas mais variadas classes de compostos (Barbosa, 1998). De acordo com Aichinger (1980) o grupo

carbonila dos aldeídos é primário, ou seja, o oxigênio está sempre ligado a um carbono primário. Os aldeídos podem ser classificados em acíclicos e cíclicos (Esquema 5):

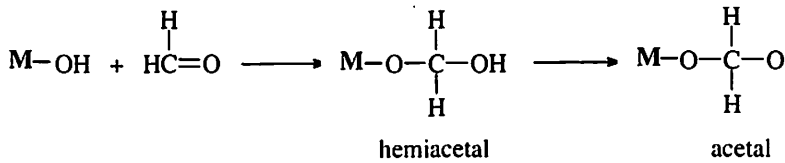


Fonte: Aichinger, 1980

ESQUEMA 5. Estrutura dos aldeídos acíclico (etanal) e cíclico aromático (aldeído benzóico).

O formaldeído, também conhecido como metanal ou aldeído fórmico, é solúvel em água e álcool etílico (Aichinger, 1980).

A reação entre os grupos hidroxílicos da madeira e o formaldeído ocorre com dois grupos hidroxílicos, chamada de ligação cruzada (Esquema 6). Segundo Rowell (1990), uma molécula de formaldeído reage com um grupo hidroxílico da lignina, celulose ou hemiceluloses, formando um hemiacetal. Esse hemiacetal é muito instável e reativo, e forma uma ligação cruzada com outro grupo hidroxílico da madeira para formar um acetal.



Fonte: Rowell, 1983

ESQUEMA 6. Reação entre formaldeído e grupos hidroxílicos da madeira, em que M = madeira.

De acordo com Rowell (1983), na ligação cruzada, os grupos funcionais, podem ser combinados para formar ligações cruzadas a partir de hidroxilas favoravelmente posicionadas. Os dois grupos hidroxílicos podem ser naturais de:

- hidroxilas de diferentes açúcares;
- hidroxilas entre duas cadeias de diferentes celulososes;
- hidroxilas de diferentes ligninas;
- interações entre hidroxilas de celulososes, hemicelulososes e lignina.

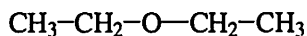
A possibilidade de formação de crosslinking é grande e teoricamente todas são possíveis.

As propriedades mecânicas da madeira tratada com formaldeído são reduzidas. A perda da resistência é diretamente proporcional à redução na expansão ou eficiência do tratamento (ASE). Assim, para uma redução na expansão (ASE) de 60%, tem-se uma perda equivalente de 60% na resistência (Tarkow & Stamm, 1953).

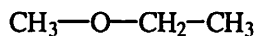
2.6.2 Tratamentos que geram éteres

Os éteres são compostos que apresentam um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbono (Esquema 7). São excelentes solventes para usos em

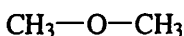
extrações, possuem ponto de ebulição relativamente baixo, são imiscíveis em água e pouco reativos (Allinger, 1978).



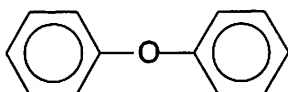
éter etílico (simples)



metil etil éter (misto)



éter metílico (acíclico)



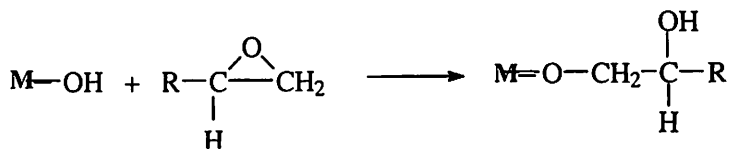
éter fenílico (aromático)

Fonte: Allinger, 1978

ESQUEMA 7. Estrutura dos éteres simples (éter etílico), misto (metil etil éter), acíclico (éter metílico) e aromático (éter fenílico)

Na eterificação da madeira ocorre a formação de ligações éter entre o reagente e os constituintes da madeira (Norimoto & Gril, 1993).

Os éteres que contiverem anéis de três membros são chamados de epóxidos, dos quais o mais simples é o óxido de etileno. Esse composto pode ser utilizado para promover a modificação química da madeira por meio da eterificação. A reação entre epóxidos e os grupos hidroxílicos da madeira pode ser catalisada por ácidos ou bases (Esquema 8).



Fonte: Rowell, 1983

ESQUEMA 8. Reação entre epóxidos e grupos hidroxílicos da madeira, em que M = madeira.

Segundo Rowell (1983), após a reação inicial com o grupo hidroxílico da parede da célula, começa a formação do polímero. A formação desse polímero pode causar ruptura da parede devido à alta massa adquirida. Para valores de ganho em massa (WPG) acima de 30%, a eficiência do tratamento (ASE) começa a ser reduzida. Essa redução ocorre devido ao rompimento da parede celular, aumentando a absorção e fazendo com que o volume seco da madeira tratada seja maior que o volume verde da madeira não tratada.

2.6.3 Tratamentos geram ésteres

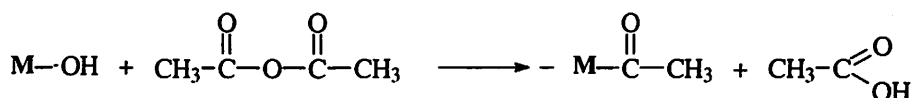
Na esterificação da madeira ocorre a formação de ligações éster entre o reagente e os constituintes da madeira (Norimoto & Gril, 1993). Dentre os reagentes mais aplicados, encontram-se os anidridos.

Os ésteres são produtos de reações de entre ácidos carboxílicos e álcoois. A reação de esterificação ocorre entre o OH do ácido carboxílico e o H da hidroxila do álcool (Allinger, 1978).

Um dos métodos mais promissores de modificação química é a esterificação da madeira. Neste, o mais estudado é a acetilação com anidrido acético sem a presença de catalisador químico (Homan & Bongers, 2004). Os anidridos de ácidos são compostos que não formam pontes de hidrogênio (Allinger, 1978).

Na reação com anidrido acético, os grupos hidroxílicos presentes nos constituintes da parede celular são convertidos a grupos acetato que apresentam característica hidrofóbica. Essa substituição de grupos hidroxílicos por grupos acetato faz com que a madeira esteja em permanente estado de expansão (Homan et al., 2000 e Stamm, 1964).

Segundo Rowell (1983) trata-se de uma reação simples na qual o anidrido acético reage com os grupos hidroxílicos da madeira, gerando como subproduto o ácido acético (Esquema 9).



Fonte: Rowell, 1983

ESQUEMA 9. Reação entre anidrido acético e grupos hidroxílicos da madeira, em que M = madeira.

De acordo com Rowell (1995), o grupo acetato incorporado à parede celular é capaz de igualar o volume seco após a reação ao seu estado verde antes da reação. Nesse tratamento não ocorre polimerização.

Conforme descrito por Brelid (2002), diferentes métodos têm sido estudados para remover os resíduos químicos após a reação completa de acetilação. A forma como esses resíduos serão removidos influencia no teor de grupos acetato e evita o desperdício de reagentes. Se, após a reação, o material for saturado em água e seco a 90°C ocorre uma redução dos grupos acetato em relação a apenas secar a essa mesma temperatura. Isso se deve à ocorrência de hidrólise das ligações éster em condições ácidas.

Segundo Rowell (1983), para ganhos em massa (WPG) de 20% a 25% tem-se uma redução da expansão (ASE) de 70%. A madeira acetilada é mais densa que a não tratada e ocorrem alterações na cor e no brilho do material. Essa variação na cor depende das condições da reação e dos catalisadores.

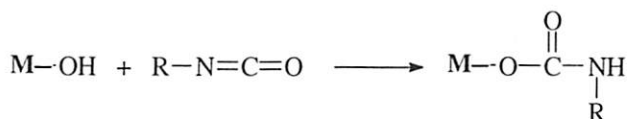
A acetilação da madeira diminui a degradação fotoquímica. Comparando madeiras tratadas e não tratadas, Ohkoshi (2002) verificou que a degradação da lignina é reduzida após a acetilação. O autor destaca ainda que, como existe uma alta correlação entre a degradação da lignina e a alteração da cor na madeira, a madeira quimicamente modificada apresenta uma maior estabilidade em sua coloração. O mesmo resultado foi encontrado por Chang & Chang (2001), quando painéis de madeira esterificados apresentaram redução na degradação da lignina.

Ganhos em massa (WPG) de 20% causam “bulking” na parede celular da madeira, principalmente na camada S₃ da parede secundária e uma redução nas dimensões do lume (Evans et al., 2000).

2.6.4. Tratamentos que utilizam isocianatos

Os isocianatos apresentam um átomo de carbono que é parte de um grupo imino e de um grupo carbonila. São compostos que reagem rapidamente com a água (Allinger, 1978).

A reação entre os grupos hidroxílicos da madeira e os isocianatos, encontra-se descrita no Esquema 10.



Fonte: Rowell, 1983

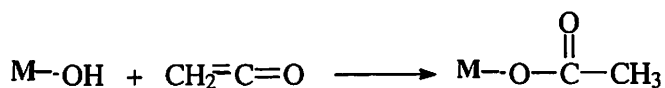
ESQUEMA 10. Reação entre isocianatos e grupos hidroxílicos da madeira, em que M = madeira.

Para o gênero *Pinus*, os valores máximos obtidos para uma redução da expansão (ASE) em 60% foram encontrados para ganho em massa (WPG) de 25% a 30%. Acima desses valores, a ASE decresce, pelo devido aos altos níveis de compostos químicos na parede celular causarem rachaduras, aumentando a absorção de água e causando a expansão (Rowell, 1983).

2.7 Modificação química em escala industrial

Do ponto de vista da aplicação industrial desses reagentes na madeira, a toxicidade e a corrosividade são os fatores mais importantes na seleção de um produto químico. O produto final da reação não pode ser tóxico nem carcinogênico. Isso pode ser um fator de complicação, pois a maioria das substâncias, ao reagir com os grupos hidroxílicos da madeira, forma polímeros tóxicos. Nos experimentos em laboratórios o alto custo dos reagentes não é um fator restritivo, mas, para um processo de maior escala, isso pode inviabilizar sua implantação (Rowell, 1983).

Simonson & Rowell (2000) desenvolveram uma planta piloto, a fim de produzir fibras acetiladas em escala industrial, utilizando gás ceteno. Esse gás não forma ácido acético como subproduto (Esquema 11):



Fonte: Rowell, 1983

ESQUEMA 11. Reação entre gás ceteno e grupos hidroxílicos da madeira, em que M = madeira

Entretanto, em 1996, esse mesmo autor afirma que, na reação de acetilação com o gás ceteno, se obtém valor muito baixo de ganho em massa. A umidade de equilíbrio higroscópico do material é reduzida, já que ocorre a substituição dos grupos hidroxílicos por grupos acetato, sendo a maior redução obtida em torno de 20% de ganho em massa (WPG). Extrapolando esses dados, Rowell (1996a) afirma que, para que não houvesse variação de umidade na madeira, seriam necessários 30% de ganho em massa (WPG).

2.8 Evidência da reação química

Segundo Rowell (1983), três critérios têm sido usados para evidenciar a reação química que ocorre entre a parede celular e os reagentes utilizados na modificação química.

2.8.1 Mudança no volume como consequência da reação

De acordo com dados apresentados por Rowell (1990), a madeira *Southern Pine* apresenta alterações de volume em torno de 10%. Após acetilada com anidrido acético, seu volume seco é próximo ao volume verde antes do tratamento (Tabela 2). Embora essa forte evidência do composto químico ter sido adicionada à parede celular, esses resultados não confirmam a ligação química entre o composto e a parede.

TABELA 2. Variações no volume de *Southern Pine* após a reação com anidrido acético.

Madeira não acetilada			WPG	Madeira acetilada		
Vv	Vs	$\frac{\Delta V_1 (\%)}{V_s - V_v}$		Vs'	$\frac{\Delta V_2 (\%)}{V_{s'} - V_s}$	$\frac{\Delta V_3 (\%)}{V_v - V_{s'}}$
		Vs		Vs'	Vv	
38,2	34,6	-9,6	13,9	37,7	9,0	-1,3
39,2	35,2	-10,2	17,5	38,2	8,5	-2,5
39,5	35,6	-9,9	19,5	39,2	10,1	-0,7
38,5	34,9	-10,1	22,8	38,8	11,2	0,8

Fonte: Rowell (1990)

Vv = volume verde antes da acetilação (g/cm³)

Vs = volume seco antes da acetilação (g/cm³)

Vs' = volume seco após a acetilação (g/cm³)

ΔV_1 = umidade presente na madeira antes da acetilação (%)

ΔV_2 = aumento no volume seco da madeira devido à inclusão de grupos acetato (%)

ΔV_3 = relação entre volume verde antes da acetilação e seco após a acetilação (%)

2.8.2 Permanência do grupo reagente após a reação

O tratamento de acetilação proporciona fixação dos grupos acetato de forma que esses não sejam lixiviados em condições ambientais normais. Entretanto, as ligações éster, responsáveis pela ligação dos grupos acetato com a madeira, são hidrolisadas quando a madeira tratada é submetida a ciclos de imersão em água e secagem causando lixiviação dos grupos acetato (Hill & Mallon, 1999; Stamm, 1964).

Segundo Rowell (1983), para se avaliar o grau de fixação dos grupos acetato, a madeira é submetida a ciclos de imersão/secagem e seus valores de eficiência do tratamento (ASE) obtidos ao final de cada ciclo conforme apresentado na Tabela 3. Conforme os dados apresentados, percebe-se que os valores de redução da expansão apresentaram pouca variação. Essa pouca

variação evidencia que os grupos acetatos mantiveram sua ligação com os grupos hidroxílicos da madeira após 4 ciclos de imersão/secagem.

TABELA 3. Coeficiente de expansão volumétrica (S) e redução da expansão (ASE) determinada pelo método de imersão/secagem.

WPG	1º ciclo		2º ciclo		3º ciclo		4º ciclo	
	S	ASE	S	ASE	S	ASE	S	ASE
...	13,8	...	13,3	...	13,6	...	13,3	...
16,3	5,1	63,0	5,1	61,7	5,3	61,0	5,3	60,2
22,5	4,1	70,3	3,8	71,4	4,0	70,6	4,1	69,2

Fonte: Rowell (1983)

WPG = Ganho em massa.

Amostra que não apresenta valor para ganho em massa (WPG) nem para eficiência do tratamento (ASE) não foi tratada

Minato et al. (2003) destacam que o fator que mais contribui para a manutenção dos valores de ASE no teste de ciclos de imersão em água e secagem, é o “bulking”. Isso ocorre porque ele diminui a higroscopicidade, reduzindo a retratibilidade.

2.8.3 Evidência por meio de espectroscopia na região do infravermelho

De acordo com Cotrim et al. (1999), a espectroscopia no infravermelho tem sido amplamente utilizada na caracterização de madeiras. Várias pesquisas foram feitas para identificar espécies por meio da determinação de seus componentes utilizando os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Trata-se de uma técnica analítica não destrutiva e segura para se usar em madeiras.

O conjunto das absorbâncias nos vários comprimentos de onda para um composto é chamado de espectro de absorção e varia de composto para

3 MATERIAL E MÉTODOS

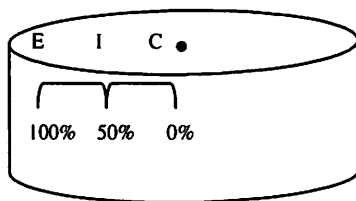
3.1 Material

Neste trabalho utilizou-se uma árvore proveniente de um plantio experimental estabelecido em 1979, que se localizava no Campus da Universidade Federal de Lavras. A madeira utilizada foi de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden. A altura comercial da árvore era 22 metros e o diâmetro a 1,30 m de altura era 23 cm.

A cidade de Lavras localiza-se no sul do estado de Minas Gerais, a 900 metros de altitude. A latitude é de 21°14' S e a longitude 45°00' W. Apresenta clima do tipo Cwa segundo a classificação de Koppen. A temperatura média anual é de 19,4°C, sendo a média máxima de 26,1°C e a média da mínima de 14,8°C. A precipitação média anual é de 1.529,7 mm (Brasil, 1992). A umidade de equilíbrio higroscópico em 2002 obtida pelo método Hailwood e Hardin de 13,79%.

3.2 Amostragem

Da árvore foi retirado um torete de 40 centímetros a 1,30 m de altura (DAP). Do torete foram retirados os corpos-de-prova em 3 posições de amostragem radial: na região próxima à medula (Central-C), a 50% (Intermediária-I) e a 100% (Externa-E) do raio (Figura 2) no Laboratório de Usinagem da Madeira da UFLA Foram retirados 16 corpos-de-prova em cada posição radial, sendo quatro corpos utilizados para cada tratamento. A dimensão de cada amostra foi de 20x20x5 mm.



Fonte: Pesquisa de campo

FIGURA 2: Esquema da amostragem radial dos corpos-de-prova.

3.3 Obtenção das massas, volumes e dimensões lineares das amostras

Das amostras foram obtidas as massas, em balança de sensibilidade de 0,0001g e as dimensões lineares radiais e tangenciais mediante o uso do micrômetro. O volume foi obtido pelo método da massa deslocada por imersão no mercúrio. Essas medidas foram realizadas primeiramente nas amostras saturadas em água e depois nas amostras secas em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, até massa constante.

3.4 Pré-tratamento

Foi feita a acetilação utilizando amostras com extrativos e amostras livres de extrativos. Na remoção dos extrativos em soxlet, utilizou-se uma mistura de tolueno:acetona:metanol (4:1:1), por 5 horas de extração.

3.5 Acetilação

A acetilação com anidrido acético envolveu duas etapas: impregnação e reação, que serão descritas isoladamente a seguir.

3.5.1 Impregnação da madeira com anidrido acético

Antes da impregnação da madeira com o anidrido acético, as amostras foram secas em estufa a vácuo a 40°C até que adquirissem massa constante. Posteriormente, foram mergulhadas em anidrido acético em um béquer. O conjunto foi inserido em um recipiente, ao qual foi aplicado vácuo até que as amostras estivessem completamente saturadas. A saturação dos corpos-de-prova foi verificada quando estes submergiam no fundo do béquer contendo o anidrido acético.

3.5.2 Reação da madeira com anidrido acético

O béquer contendo a amostra já saturada e submersa em anidrido acético foi colocado em banho de óleo mineral a temperaturas de 120°C por 6 ou 12 horas. Após a reação, foi realizada nova extração com tolueno:acetona:metanol (4:1:1) por 5 horas, para que se retirassem resíduos de anidrido acético e de ácido acético formado durante a reação. O material foi então lavado com acetona e, em seguida, retornou para a estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$, até massa constante. Os novos valores da massa, dimensões e volume para a madeira acetilada foram obtidos de acordo com o procedimento descrito anteriormente.

3.6. Avaliação da madeira após a acetilação

Os valores de expansão volumétrica (S), redução da expansão ou resultado da eficiência do tratamento (ASE) e ganho em massa (WPG) foram obtidos conforme equações citadas por Stamm (1964), nas Equações 1 e 2 e pelos autores Mallon & Hill (2002) e Khalil et al. (2001), na Equação 3:

$$S = \left(\frac{V_2 - V_1}{V_1} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

S = Coeficiente de expansão volumétrica (%).

V1 = Volume de madeira seca.

V2 = Volume de madeira úmida.

$$ASE = \left(\frac{S_2 - S_1}{S_1} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

ASE = Redução da expansão ou eficiência do tratamento (%).

S1 = Expansão volumétrica da madeira não tratada.

S2 = Expansão volumétrica da madeira tratada.

$$WPG (\%) = \left(\frac{MT - MnT}{MnT} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

WPG = ganho em massa (%).

MT = massa seca tratada

MnT = massa seca não tratada.

Para o grau de estabilidade da ASE, foram realizados quatro ciclos de imersão em água e secagem. Em cada ciclo, foram obtidos o coeficiente de

expansão volumétrica (S) para amostras acetiladas e controle, a eficiência do tipo de acetilação (ASE) e o ganho em massa (WPG) para amostras acetiladas.

3.7 Avaliação da acetilação pelo espectro de FT-IR das amostras

3.7.1 Preparo das amostras

Foram obtidas lâminas de 14 μm de espessura no plano transversal a 0% a 25% e a 50% no sentido longitudinal dos corpos-de-prova (Figura 3), para avaliação da penetração do anidrido acético. As lâminas microscópicas foram obtidas no Laboratório de Anatomia e Microscopia da UFLA. Para isso, as amostras foram impregnadas a vácuo com óleo mineral nujol, a fim de possibilitar o corte no micrótomo.

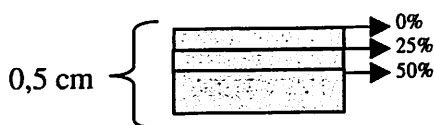


FIGURA 3. Esquema das profundidades de amostragem no plano transversal.

3.7.2 Obtenção dos espectros de FT-IR

Os espectros de absorvância foram obtidos por meio do aparelho de infravermelho Digilab série Excalibur, FTS 3000 com acessório de reflectância total atenuada (ATR) a 45° (Figura 4). Em cada amostragem do plano transversal foram realizadas três leituras em posições diferentes, a fim de se obter dados representativos para cada profundidade avaliada.

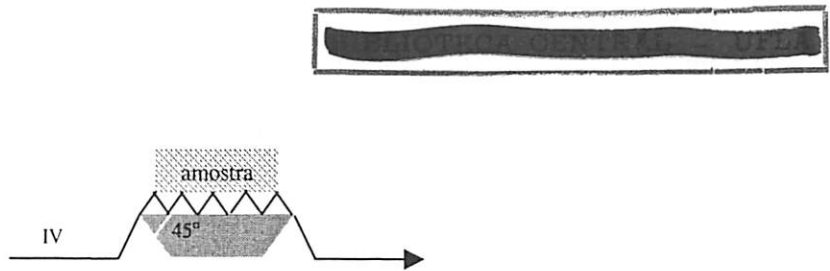


FIGURA 4. Esquema da reflectância total atenuada (ATR) com amostra.

3.8 Avaliação experimental

A avaliação experimental foi realizada utilizando-se o delineamento inteiramente casualizado disposto em esquema fatorial. A densidade básica e as contrações lineares e volumétricas da madeira foram analisadas com 4 repetições e 3 posições de amostragem radial. As medidas de ganho em massa e redução na expansão foram analisadas por meio de quatro repetições, nas quais foram avaliados os fatores posição de amostragem radial (3) e 4 tipos de acetilação, na madeira sem extração por 6 e 12 horas e na madeira com extração por 6 e 12 horas de acetilação. Para o grau de estabilidade da ASE, foram avaliados os mesmos fatores, entretanto, foram usadas 2 repetições. Nas análises do FT-IR utilizaram-se 3 repetições das áreas sob as bandas referentes ao acetato, cujos fatores foram: posição de amostragem radial (3), tipos de acetilação (4) e a interação entre esses fatores; também avaliou-se a profundidade de amostragem (3).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades físicas

As propriedades físicas analisadas neste trabalho foram: densidade básica e as contrações lineares totais (radiais e tangenciais) e contrações volumétricas totais.

4.1.1 Densidade básica da madeira

A Tabela 5 apresenta o resumo da análise de variância do delineamento inteiramente casualizado, para a densidade básica das amostras antes da acetilação. Observa-se que o efeito de posição de amostragem radial foi significativo, a 5% de probabilidade.

TABELA 5. Resumo da análise de variância para a densidade básica da madeira de *Eucalyptus grandis*.

Fontes de variação	GL	QM
Posição radial	2	0,043423 *
Resíduo	45	0,000717
Total	47	

CV = 4,77%

* significativo a 5% de probabilidade.

Os dados médios obtidos para a densidade básica nas três posições de amostragem radial encontram-se na Tabela 6. Pode-se observar uma tendência crescente dos valores no sentido medula-casca. Esses valores estão em conformidade com Silva (2002), Tsoumis (1991) e Oliveira & Silva (2002).

TABELA 6. Comparação múltipla das médias da densidade básica da madeira, em função da posição de amostragem radial.

Posição de amostragem radial	Densidade básica (g/cm ³)	
Externa	0,620	a
Intermediária	0,543	b
Central	0,520	b

Médias seguidas por mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Segundo Panshin & De Zeeuw (1970), a tendência apresentada na Tabela 6 é explicada pela presença de madeira juvenil, próximo à medula, e adulta, próximo à casca. As células juvenis são menores e apresentam paredes mais finas, o que propicia uma menor quantidade de massa nas posições interna e central. Os valores médios da densidade (0,561 g/cm³) foram superiores aos encontrados por Silveira (1999) e por Cruz et al (2003) onde foram obtidos 0,531 e 0,505 g/cm³ respectivamente.

4.1.2 Contrações lineares e volumétrica da madeira

Na Tabela 7 encontra-se o resumo da análise de variância para as contrações volumétrica, tangencial e radial das amostras antes da acetilação. Observa-se que, para todas as características avaliadas, o efeito da posição de amostragem radial foi significativo a 5% de probabilidade.

TABELA 7. Resumo da análise de variância para as contrações volumétrica, tangencial e radial da madeira, antes do tipo de acetilação.

Fonte de variação	GL	QM para as contrações		
		Volumétrica	Tangencial	Radial
Posição radial	2	18,10*	12,23*	2,33*
Resíduo	45	0,64	0,14	0,05
Total	47			

* significativo a 5% de probabilidade.

Os resultados médios encontrados para as contrações lineares e volumétricas da madeira, o teste de média e os respectivos coeficientes de variação estão apresentados na Tabela 8. Observa-se um efeito crescente no sentido medula-casca, acompanhando a variação da densidade básica. Resultados semelhantes foram encontrados por Tsoumis (1991) que verificou uma relação direta entre essas propriedades.

TABELA 8. Comparação múltipla das médias e coeficientes de variação (%) para as propriedades físicas da madeira, em função da posição de amostragem radial.

Posição Radial	Propriedade física		
	Contração volumétrica (%)	Contração Tangencial (%)	Contração Radial (%)
Externa	12,8 a	8,3 a	4,0 a
Intermediária	11,4 b	7,2 b	3,3 b
Central	10,8 b	6,6 c	3,4 b
CV (%)	6,9	5,1	6,2

CV = coeficiente de variação.

Médias seguidas por mesma letra nas colunas não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os valores médios para a contração volumétrica (11,6%) foram inferiores aos encontrados por Cruz et al. (2003) e Moura (2000), onde foram obtidos respectivamente 13,5% e 13,38%. A contração tangencial (7,4%) também foi inferior à encontrada por Cruz et al. (2003) e Caixeta (2000), onde foram obtidos respectivamente 8,9% e 9,8%. Para a contração radial (3,6%) também foram encontrados valores inferiores aos obtidos por Cruz et al. (2003) e Caixeta (2000), respectivamente 4,9% e 6,38%.

4.2 Avaliação da madeira acetilada

Neste trabalho foram avaliados o ganho em massa (WPG), a eficiência do tratamento ou redução da expansão (ASE) e o grau de estabilidade da ASE da madeira acetilada.

4.2.1 Ganho em massa (WPG)

Na Tabela 9 encontra-se o resumo da análise de variância para os valores de ganho em massa. Observa-se que as posições de amostragem radial, o tipo de acetilação e a interação entre esses fatores foram significativos a 5% de probabilidade.

TABELA 9. Resumo da análise de variância para o ganho em massa (WPG), em %, da madeira acetilada.

Fontes de variação	GL	QM
Posição radial (PR)	2	59,01 *
Tipo de acetilação (A)	3	5,76 *
PR x A	6	2,83 *
Resíduo	36	0,32
Total	47	

* significativo a 5% de probabilidade.

O desdobramento da interação apresentou diferença significativa a 5% de probabilidade pelo teste de Tukey, apenas para o desdobramento posição radial em cada tipo de acetilação avaliado, conforme Tabela 10

Tabela 10. Comparação múltipla das médias para o desdobramento da interação dos fatores posição de amostragem radial e tipo de acetilação para os valores, em %, de ganho em massa (WPG).

Posição Radial	Tipo de acetilação				Média
	Sem extração		Com extração		
	6 h	12 h	6 h	12 h	
Externa	15,16 a	16,26 a	13,27 a	14,86 a	14,87
Central	13,30 b	15,12 b	13,42 a	13,79 b	13,86
Intermediária	10,19 c	11,65 c	11,97 b	10,92 c	11,13
	Média geral				13,29

Médias seguidas por mesma letra nas colunas não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os menores valores médios para o ganho em massa (WPG) são encontrados na posição interna, com 11,13% e os maiores na posição externa, com 14,47%. De forma semelhante à densidade e às contrações, o ganho em massa também apresenta tendência crescente no sentido medula-casca. Com maior densidade, há maior presença de massa lenhosa, representada pelas paredes celulares que podem interagir com mais grupos acetato, ocasionando maior ganho em massa. Foram encontrados valores de WPG menores do que os encontrados por Rowell (1990), para o *Pinus taeda*, que foram de 13,9 a 22,8%. Os resultados foram semelhantes ao encontrado por Chauchan et al (2001), para *Hevea brasiliensis*, com WPG 13,8%. Entretanto, esses autores não analisaram a posição de amostragem radial.

4.2.2 Eficiência do tratamento ou redução da expansão (ASE)

Na Tabela 11 encontra-se o resumo da análise de variância para os valores de eficiência do tratamento (ASE). Observa-se que os fatores posição de amostragem radial, tipo de acetilação e a interação entre esses fatores foram significativos a 5% de probabilidade.

TABELA 11. Resumo da análise de variância para a eficiência tratamento (ASE), em %, da madeira acetilada.

Fontes de variação	GL	QM
Posição radial (PR)	2	138,39 **
Tipo de acetilação (T)	3	560,01 **
PR x T	6	40,92 *
Resíduo	36	18,26
Total	47	

** e * significativo a 1% e 10% de probabilidade respectivamente.

Conforme pode-se observar na Tabela 12, a eficiência do tratamento (ASE) e o ganho em massa (WPG) apresentam mesmo padrão de distribuição, aumentando no sentido medula-casca. Essa tendência está de acordo com Stamm (1964), que afirmou existir uma relação direta entre esses dois fatores. Nessa mesma tabela encontram-se os valores médios, em % e o teste de médias para a eficiência do tratamento (ASE) e ganho em massa (WPG), em função das posições de amostragem radial.

TABELA 12. Comparação múltipla das médias para a eficiência do tratamento (ASE) e ganho em massa (WPG), em função das posições de amostragem radial.

Posição Radial	ASE (%)	WPG (%)
Externa	56,13 a	14,89 a
Intermediária	54,28 a	13,91 b
Central	50,37 b	11,18 c
Média	53,59	13,29

Médias seguidas por mesma letra nas colunas não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Outra variável que apresenta influência sobre os valores de eficiência do tratamento é a interação entre as posições de amostragem radial e o tipo de acetilação (Tabela 13 e 14). Na Tabela 13, na qual estão as médias para o tipo de acetilação nas posições de amostragem radial e o teste de médias. Percebe-se que as diferenças a 5%, pelo teste de Tukey, ocorreram nas posições central e intermediária dentro de cada nível de tipo de acetilação. Nesses, o tratamento sem extração e 6 horas de acetilação apresentou as menores médias.

TABELA 13. Comparação múltipla dos valores médios da interação dos fatores posição de amostragem radial e tipo de acetilação para a eficiência do tratamento (ASE), em %, da madeira acetilada.

Tipo de acetilação	Posição radial		
	Central	Intermediária	Externa
Sem extração / 12 h	60,69 a	64,79 a	62,71 a
Com extração / 6 h	52,28 ab	50,21 ab	60,07 a
Com extração / 12 h	47,99 ab	52,48 ab	52,00 a
Sem extração / 6 h	40,52 b	49,63 b	49,74 a

Letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Na Tabela 14 estão as médias para posições de amostragem radial nos tipos de acetilação e o teste de médias. Percebe-se que as diferenças a 5%, pelo teste de Tukey, ocorreram para os tratamentos de 6 horas de acetilação, onde as maiores médias foram encontradas na posição de amostragem radial externa.

TABELA 14. Comparação múltipla dos valores médios da interação dos fatores tipo de acetilação e posição de amostragem radial para a eficiência do tratamento (ASE), em %, da madeira acetilada.

Posição radial	Sem extração		Com extração	
	6 horas	12 horas	6 horas	12 horas
Externa	49,74 a	62,71 a	60,07 a	52,00 a
Intermediária	49,63 a	64,79 a	50,21 b	52,48 a
Central	40,52 b	60,69 a	52,28 b	47,99 a

Letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

4.2.3 Grau de estabilidade da eficiência do tratamento ou redução da expansão (ASE)

Na Tabela 15 estão apresentados os valores médios para o coeficiente de expansão volumétrica (S) para amostras tratadas nas três posições de amostragem radial avaliadas e para as amostras controle. Pode-se observar que os tratamentos foram eficientes para reduzir a expansão volumétrica variando de 64% na posição central a 70% na posição externa. Pode-se observar também que os tratamentos que apresentaram menores valores médios para os coeficientes de expansão volumétrica foram obtidos nos tratamentos de 12 horas de acetilação.

TABELA 15. Valores médios para o coeficiente de expansão para amostras tratadas e controle e a redução na expansão, em %, em função de quatro ciclos de imersão em água e secagem.

Tipo de acetilação	Posição Radial			Média
	Central	Intermediária	Externa	
Com extração/ 6 h	5,2	5,1	4,8	5,0
Com extração/ 12 h	4,1	4,1	4,8	4,3
Sem extração/ 6 h	4,7	4,1	5,3	4,7
Sem extração/ 12 h	4,0	3,8	4,3	4,0
Média	4,5	4,3	4,8	4,5
controle	12,6	13,8	15,8	14,1
Redução na expansão	64%	69%	70%	68%

A estabilidade observada na Tabela 16 evidencia que o acetato manteve sua ligação com os grupos hidroxílicos da madeira, após esta sofrer contração e expansão, uma vez que os valores de ASE sofreram baixas variações.

TABELA 16. Valores médios para a eficiência do tratamento (ASE), e ganho em massa (WPG), em %, em função de quatro ciclos de imersão em água e secagem.

Tipo de acetilação	Posição Radial			Média
	Central	Intermediária	Externa	
Com extração/ 6 h	60,9	63,2	70,1	64,7
Com extração/ 12 h	67,4	70,5	67,1	68,3
Sem extração/ 6 h	68,0	70,3	65,9	68,1
Sem extração/ 12 h	67,4	72,3	72,8	70,8
Média	65,9	69,1	69,0	68,0
WPG médio	13,9	15,2	11,3	13,5

4.3 Avaliação por meio dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) comprovaram a presença da acetilação por meio das bandas em 1.740 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação C=O, em 1.367 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-H e em 1.220 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-H, na amostra acetilada. Na Figura 5 encontram-se os espectros da madeira sem tipo de acetilação e com tipo de acetilação.

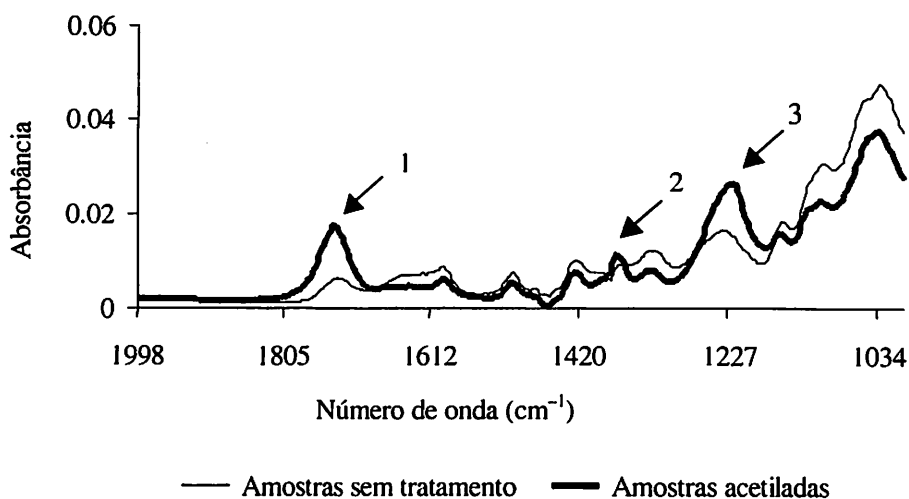


FIGURA 5. Espectro de FT-IR dos pontos médios das amostras não tratadas e tratadas. Em que 1, referente à absorção em 1.740 cm^{-1} (C=O), 2 referente a 1.367 cm^{-1} (C-H) e 3 referente a 1.220 cm^{-1} (C-H), do grupo acetato.

De acordo com Khalil et al. (2001), pode-se associar as áreas sob as bandas referentes ao grupo acetato com a quantidade desse produto presente na amostra após o tipo de acetilação. A seguir serão apresentadas as análises de variância para os fatores posição de amostragem radial, tipo de acetilação e suas interações e também para a profundidade de amostragem nas áreas sob as bandas do acetato.

4.3.1 Posição de amostragem radial

A Tabela 17 mostra o resumo da análise de variância para as áreas sob as bandas do acetato, em função da variação na posição de amostragem radial da madeira. Observa-se que não houve diferença significativa entre as posições radiais nas bandas do acetato. Esses resultados indicaram em todas as posições radiais amostradas existe a presença do acetato.

TABELA 17. Resumo da análise de variância para as áreas sob as bandas do acetato.

Fonte de variação	GL	QM das bandas do acetato		
		1.740 cm ⁻¹	1.367 cm ⁻¹	1.220 cm ⁻¹
Posição radial (PR)	2	0,0166 ^{ns}	0,0004 ^{ns}	0,2177 ^{ns}
Tipo acetilação (T)	3	0,1307 ^{ns}	0,0025 ^{ns}	0,1985 ^{ns}
PR x T		0,1208 ^{ns}	0,0024 ^{ns}	0,2359*
Resíduo	96	0,057	0,0014	0,0833
Total	107			

^{ns} não significativo a 5% de probabilidade.

Na Tabela 18 encontram-se os valores médios das áreas sob as bandas referentes ao acetato em cada posição de amostragem radial. Pode-se verificar uma semelhança entre os valores das posições central e intermediária, para as

bandas em 1.740 e 1.367 cm^{-1} . Em todas as bandas observa-se que as maiores médias foram encontradas na posição externa.

TABELA 18. Dispersão dos valores médios das áreas sob as bandas do acetato avaliadas, em função da posição de amostragem radial.

Número de onda (cm^{-1})	Posição de amostragem radial		
	Central	Intermediária	Externa
1.740	0,592	0,586	0,626
1.367	0,091	0,092	0,097
1.220	0,762	0,707	0,860

4.3.2 Tipo de acetilação

A Tabela 17 também apresenta o resumo da análise de variância para o tipo de acetilação avaliado em função da área sob as bandas do acetato. Observa-se que as bandas do acetato não detectaram diferença significativa, a 5% de probabilidade, entre os tipos de acetilação aplicados na madeira. Esses dados informam que, independente do tempo de acetilação e da presença ou não da extração, a acetilação ocorreu de forma semelhante. Na Tabela 19 encontram-se os valores médios nas áreas sob as bandas do acetato obtidos para os tipos de acetilação avaliados.

TABELA 19. Valores médios das áreas sob as bandas do acetato, em função do tipo de acetilação analisado.

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de acetilação			
	Com extração		Sem extração	
	6 horas	12 horas	6 horas	12 horas
1.740	0,581	0,684	0,519	0,621
1.367	0,089	0,105	0,083	0,095
1.220	0,705	0,842	0,701	0,860

Observa-se também na Tabela 19 que as maiores áreas são obtidas no tipo de acetilação de 12 horas em relação ao de 6 horas independente da ausência ou presença de extração, e que as áreas são maiores na presença de extração quando comparadas com a à ausência de extração.

4.3.3 Interação entre posição de amostragem radial e tipo de acetilação

Como apresentado na Tabela 17, a análise de variância para as áreas sob as bandas do acetato apresentou diferença significativa apenas para a banda em 1.220 cm^{-1} para a interação entre as 3 posições de amostragem radial e os 4 tipos de acetilação, tornando necessário seu desdobramento. O desdobramento do fator posição de amostragem radial dentro de cada nível de tipo de acetilação para a banda de 1.220 cm^{-1} encontra-se nas Tabela 20 e Tabela 21. Os valores provêm da média das repetições e das profundidades de amostragem.

TABELA 20. Comparação múltipla para o desdobramento da interação com os fatores posição de amostragem radial e tempos de acetilação de 6 horas, com e sem extração, na área sob a banda do acetato em 1.220 cm^{-1} .

Posição radial	Tipo de acetilação	
	Com extração / 6 h	Sem extração / 6 h
Externa	0,862 a	0,921 a
Intermediária	0,750 ab	0,521 b
Central	0,502 b	0,659 ab

Letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

TABELA 21. Comparação múltipla para o desdobramento da interação com os fatores posição de amostragem radial central e tipos de acetilação, na área sob a banda do acetato em 1.220 cm^{-1} .

Tipo de acetilação	Posição radial central	
Sem extração / 12h	1,047	a
Com extração / 12h	0,840	ab
Sem extração / 6h	0,659	b
Com extração / 6h	0,502	b

Letras minúsculas iguais nas colunas não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os dados apresentados na Tabela 20 mostram que as diferenças significativas a 5% de probabilidade na área sob a banda em 1.220 cm^{-1} , ocorreram quando foi avaliado o tempo de acetilação de 6 horas, onde as maiores áreas foram obtidas na posição radial externa. Já os dados apresentados na Tabela 21 mostram que as diferenças significativas a 5% de probabilidade, para essa mesma banda, ocorreram na posição de amostragem radial central, onde as maiores áreas foram obtidas nos tempos de 12 horas de acetilação. As diferenças obtidas na posição central ocorrem, possivelmente, devido à maior quantidade de extrativos nesta região, dificultando a penetração e a reação e também pelo fato dessa região ser constituída por madeira juvenil, com baixa permeabilidade.

4.3.4 Profundidade de amostragem

A Tabela 22 apresenta o resumo da análise de variância para a profundidade de amostragem da madeira, em função das áreas sob as bandas do acetato. Não houve diferença significativa a 5% de probabilidade entre as profundidades avaliadas. Dessa forma, pode-se assegurar que os tipos de acetilação utilizados, em todas as posições radiais, foram eficientes em penetrar

e reagir a 0,25 cm da espessura do corpo-de-prova. Esse fato revela que a acetilação foi bem sucedida ao longo de todo o comprimento das amostras, com penetração a partir dos planos, principalmente do transversal devido à disposição dos elementos anatômicos.

TABELA 22. Resumo da análise de variância para as áreas sob as bandas do acetato, em função da variação na profundidade de amostragem.

Fonte de variação	GL	QM das bandas do acetato		
		1.740 cm ⁻¹	1.367 cm ⁻¹	1.220 cm ⁻¹
Profundidade de amostragem	2	0,0349 ^{ns}	0,0078 ^{ns}	0,0388 ^{ns}
Resíduo	105	0,0629	0,0015	0,0988
Total	107			

^{ns} não significativo a 5% de probabilidade.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que:

- a eficiência do tipo de acetilação ou redução da expansão volumétrica (ASE), o ganho em massa (WPG), a densidade básica e as contrações lineares e volumétricas apresentaram padrão de distribuição crescente no sentido medula-casca;
- todos os tipos de acetilação analisados em todas as posições de amostragem radial apresentaram estabilidade após quatro ciclos de imersão em água e secagem;
- os espectros de FT-IR detectaram as bandas do acetato em 1.740 cm^{-1} (C=O), 1.367 cm^{-1} (C-H) e 1.220 cm^{-1} (C-H), presentes nas amostras acetiladas;
- as áreas sob as bandas do acetato não apresentaram diferenças significativas entre as posições de amostragem radial, entretanto, os maiores valores foram encontrados na posição externa;
- as áreas sob as bandas do acetato não apresentaram diferença significativa entre os tipos de acetilação, entretanto os maiores valores foram encontrados para o tipo de acetilação com extração e tempo de acetilação de 12 horas e os menores para o tipo de acetilação sem extração e tempo de acetilação de 6 horas;
- quando analisada a interação entre posição de amostragem radial e tipo de acetilação, a única posição a apresentar diferença significativa é a central, na banda em 1.220 cm^{-1} . Nessa posição, os maiores valores de área sob as bandas do acetato são obtidas nos tempos de acetilação de 12 horas;
- não foi encontrada diferença significativa entre as profundidades de amostragem, evidenciando que houve reação até 50% do comprimento da amostra (0.25 cm).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEBAJO. M. O.; FROST. R. L. Infrared and ¹³C MAS nuclear magnetic resonance spectroscopic study of acetylation of cotton. **Spectrochimica Acta Part A**. Oxford. v. 60. n. 1/2. p. 449-453. Jan. 2004.
- AICHINGER. E. C. **Química 2: orgânica** São Paulo: EPU. 1980. v. 2. p.
- ALLINGER. N. L. et al. **Química orgânica**. Tradução: Ricardo Bicca de Alencastro e outros. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara. 1978. 961 p. Tradução de: Organic chemistry.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. **Normas climatológicas 1961-1990**. Brasília: MARA. 1992. 84 p.
- BROWING. B. L. **The chemistry of wood**. New York: Interscience. 1963. 574 p.
- BURGER. M. L.; RICHTER. H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel. 1991. 154 p.
- BRELID. P. L. The influence of post-treatments on acetyl content for removal of chemicals after acetylation. **Holz als Roh- und Werkstoff**. New York. v. 60. n. 2. p. 92-95. Apr. 2002.
- CAIXETA. R. P. **Propriedades da Madeira de *Eucalyptus*: classificação e seleção de genótipos utilizando marcador molecular e análise multivariada**. Lavras. Minas Gerais. 2000. 63p.
- CHANG. S. T.; CHANG. H. T. Comparisons of the photo stability of esterified wood. **Polymer Degradation and Stability**. Oxford. v. 71. n. 2. p. 261-266. 2001.
- CHAUCHAN. S. S.; AGGARWAL. P.; KARMARKAR. A.; PANDEY. K. K. moisture adsorption behavior of esterified rubber wood (*Hevea brasiliensis*). **Holz als Roh- und Werkstoff**. New York. v 59. n. 4. p. 250-253. Aug. 2001.
- COTRIM. A. R.; FERRAZ. A.; GONÇALVES. A. R.; SILVA. F. T.; BRU. R. E. Identifying the origin of lignin and monitoring their structural changes by

- mea of FTIR-PCA and -SIMCA. **Bioresouce Technology**. Oxford. v 68. n. 1. p. 29-34. Apr. 1999.
- CRUZ. C. R.; LIMA. J. T.; MUNIZ. G. I. B. Variações dentro das árvores e entre clones das propriedades físicas e mecânicas da madeira de híbridos de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**. n. 64. p. 33-47. 2003.
- DURLO, M.A.; MARCHIORI, J.N.C. **Tecnologia da madeira: Retratibilidade**. Santa Maria. CEPEF/FATEC. 1992. 33 p. (Série Técnica, 10).
- EVANS. P. D.; WALLIS. A. F. A.; OWEN. N. L. Weathering of chemically modified wood surfaces. Natural weathering of Scots pine acetylated to different weight gain. **Wood Science and Technology**. New York. v. 34. n. 2. p. 151-165. June 2000.
- FENGEL. D.; WEGENER. G. **Wood and cellulosic chemistry**. New York. 1991. p. 183-200.
- HILL. C. A. S.; CETIN. N. S.; QUINNEY. R. F.; DERBYSHIRE. H.; EWEN. R. J. An investigation of the potential for chemical modification and subsequent polymeric grafting as a mea of protecting wood against photo degradation. In: **Polymer Degradation and Stability**. Oxford. v. 72. n. 1. p. 133-139. 2001.
- HILL. C. A. S.; FORSTER. M. R. M.; FARAHANI. M. D. C.; HALE. G. A.; WILLIAMS. G. R. Na investigation of cell wall micro pore blocking as a possible mechanism for the decay resistance of anhydride modified wood. **International Biodeterioration & Biodegradation**. 2004.
- HILL. C. A. S.; KHALIL. H. P. S.; HALE. M. D. A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibers. **Industrial Crops and Products**. Amsterdam. v. 8. n. 1. p. 53-63. 1998.
- HILL. C. A. S.; MALLON. S. The chemical modification of scots pine with succinic anhydride or octenyl succinic anhydride. I. Dimensional Stabilization. **Holzforschung**. Berlin. v. 52. n. 4. p. 427-1999. 1999.
- HILLIS. W. E. Properties of eucalypt woods of importance to the pulp and paper industry. **Appita**. Carlton. v. 26. n. 2. p. 113-122. 1972.
- HOMAN. W. J.; BONGERS. F. Influence of up-scaling processes on degree and gradient of acetylation in SPRUCE AND BEECH. Final Workshop COST

Action E22 'Environmental optimization of wood protection'. Estoril. Portugal. 2004.

HOMAN. W. J.; TJEERDSMA. B. F.; BECKERS. E. P. J.; JORISSEN. A. Structural and other properties of modified wood. **Congress WCTE**. 2000. Whistler. Canadá.

INDRAYAN. Y.; YUSUF. S.; HADI. Y. S.; NANDIKA. D. ; IBACH. R. E. **Dry wood termite resistance of acetylated and polymerized tributyltin acrylate (TBTA) Indonesian and USA wood**. Sustainable Utilization of Forest Products: Socio-Economical and Ecological Management of Tropical Forests. In: **INTERNAATIONAL WOOD SCIENCE SYMPOSIUM**. 3.. 2000. Kyoto. Japan. 2000. **Proceedings....** Kyoto. Japan. 2000. p. 181-187.

KHALIL. H. P. S. A.; ISMAIL. H.; ROZMAN. H. D.; AHMAD. M. N. The effect of acetylation on interfacial strength between plant fibers and various matrices. **European Polymer Journal**. Oxford. v. 37. n. 5. p. 1037-1045. May 2002.

KOGA. M. E. T. **Celulose e Papel**. São Paulo. SP: IPT/SENAI. 1988. v. 1. p. 49-95.

MALLON. S.; HILL. C. A. S. Covalent bonding of wood through chemical activation. **International Journal of Adhesion & Adhesives**. Oxford. v 22. n. 6. p. p 465-469. Dec. 2002.

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

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 of Wood Science**. Tokyo. v. 49. n. 6. p. 519-524. 2003.

MOURA. M. C.O. **Variações em características de crescimento e da madeira em clones de *Eucalyptus***. Lavras. Minas Gerais. 2000. 63p.

NORIMOTO. M. Viscoelastic properties of chemically modified wood. In: HON. D. N. S.; SHIRAIISHI. N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials**. New York: Marcel Dekker. 1996. p. 311-330.

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

OHKOSHI, M. FTIR-PAS study of light-induced changes in the surface of acetylated or polyethylene glycol-impregnated wood. **Journal of Wood Science**. Tokyo. v. 48. n. 5. p. 394-401. 2002.

OLIVEIRA, J. T. S.; SILVA, J. C. Variação radial da retratibilidade e da densidade básica da madeira de *Eucalyptus saligna* Sm. **Revista Árvore**. v.27. n 3.2003. p. 381-385.

PANSHIN, A. J.; DE ZEEUW, C. **Textbook of wood technology**. New York. MC Graw-Hill Book. 1970. 705 p.

PRESTON, A. F.; JIN, L. **Wood-chemical interaction and their effect on preservative performance: the chemistry of wood preservation**. Cambridge. 1991. 314 p.

ROWELL, R. M. Chemical modification of wood: A review. **Commonwealth Forestry Bureau**. Oxford. England. v. 6. n. 12. 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. 1990 p. 703-756.

ROWELL, R. M. Chemical modification of agricultural fibers for property enhanced composites. In: OLESEN, O.; REXEN, F.; LARSEN, J. (Ed.). **Research in industrial application of non-food crops. I: plant fibers: Proceedings of a seminar**. Copenhagen. Dinamarca. 1995. p. 49-70.

ROWELL, R. M. Chemical modification of nonwood lignocellulosics. In: HON. D. N. S.; SHIRAISHI, N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials**. New York: Marcel Dekker. 1996. p. 229-246.

ROWELL, R. M. Performance driven composites from lignocellulosic resources. **International conference on science and technology of composite materials**. Mar del Plata. Argentina. 2001. p. 29-32.

ROWELL, R. M. Physical and mechanical properties of chemically modified wood. In: HON. D. N. S.; SHIRAISHI, N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials**. New York: Marcel Dekker. 1996. p. 295-310.

SCHWANNINGER. M.; RODRIGUES. J. C.; GIERLINGER. N.; CRABNER. M.; WIMMER. R.; GINDL. M.; GINDL. W.; HINTERSTOISSER. B. **Infrared spectroscopy and cluster analysis – tools for the differentiation of wood.** 2004.

SILVA. J. R. M. **Relações da usinabilidade e aderência do verniz com as propriedades fundamentais do *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden.** Curitiba. Paraná. 2002. 179 p.

SILVEIRA, V. **Comportamento de clones de *Eucalyptus* em diversos ambientes definidos pela qualidade de sítio e espaçamento.** Lavras. Minas Gerais. 1999. 124 p.

SIMOON. R.; ROWELL. R. M. A new process for the continuous acetylation of lignocelulosic fiber. In: PACIFIC RIM BIO-BASED COMPOSITES SYMPOSIUM. 5.. 2000. Canberra. Austrália. **Proceedings...** Canberra. Austrália. 2000. p. 190-196.

SKAAR. C. **Wood-water relation.** New York: Spring-Verlag. 1988.

SKOOG. D. A.; HOLLER. F. J.; NIEMAN. T. A. **Princípios de análise instrumental.** 2002. 628 p.

STAMM. A. J. **Wood and cellulose science.** New York: Ronald Press. 1964. 549 p.

TAKAHASHI. Munezoh. Biological properties of chemically modified wood. In: HON. D. N. S.; SHIRAISHI. N. (Ed.). **Chemical modification of lignocellulosic materials.** New York: Marcel Dekker. 1996. p. 229-246.

TARKOW. H.; STAMM. A. J. Effect of formaldehyde treatments upon the dimensional stabilization of wood. **Journal of the Forest Products Research Society.** Madison. v. 3. n. 1. p. 33-37. 1953.

TSOUMIS. G. **Science and technology of wood: structure. properties. utilization.** New York: Chapman & Hall. 1991. 494 p.

TSOUMIS. G. **Wood as raw material: source. structure. chemical composition. growth. degradation and identification.** Oxford: Pergamon Press. 1969. 276 p.

VINDEN. P.; BUTCHER. J. A. Wood Preservation: strategies for the Future. In: **The Chemistry of Wood Preservation**. Cambridge. 1991. 314 p.

VITAL. B. R.; DELLA LUCIA. R. M. Propriedades físicas e mecânicas da madeira de eucalipto. **Informe Agropecuário**. Belo Horizonte. v. 12. p. 71-73. set. 1986.

ZOBEL. B.; TALBERT. J. **Applied forest tree improvement**. New York. 1984. 505 p.