

Avaliação colorimétrica de partículas de *Pinus taeda*
submetidas a diferentes métodos de acetilaçãoColorimetric evaluation of *Pinus taeda* particles
submitted to different acetylation methodsVinicius Gomes de Castro¹, Umberto Klock², Setsuo Iwakiri³ e Graciela Ines Bolzon Muniz³**Resumo**

O objetivo deste trabalho foi o de avaliar e comparar as mudanças das características colorimétricas de partículas de *Pinus taeda* quando submetidas a quatro métodos distintos de acetilação, todas utilizando anidrido acético. Os tratamentos utilizados foram: M1 – partículas acetiladas em autoclave a 1 atm por 3 horas; M2 – partículas acetiladas em estufa a 120°C por 20 horas; M3 – partículas do tratamento M2 foram novamente saturadas e aquecidas a 120°C por mais 3 horas; M4 – partículas submersas em anidrido acético em refluxo por 3 horas a uma temperatura de 120°C. Os graus de acetilação encontrados para os tratamentos foram respectivamente: 10,68, 21,29, 24,32 e 9,09%. A eficiência da acetilação foi comprovada por análise do Infravermelho Próximo (NIR). Em comparação com todos os tratamentos utilizados, o tratamento M3 foi o qual apresentou o maior ganho de peso e uma maior acetilação nas ligninas e hemiceluloses. Segundo o sistema CIELAB 1976, o tratamento M1 foi o que apresentou menor alteração de cor enquanto que M2 e M3 sofreram um maior escurecimento na madeira. Sendo o tratamento M3 é o mais recomendável para produção de painéis que passarão por processo de revestimento ou pintura.

Palavras-chave: Acetilação, CIELAB, NIR**Abstract**

This paper aimed at evaluating and comparing colorimetric characteristics of *Pinus taeda* particles submitted to four methods of acetylation with acetic anhydride. The treatments were: M1 – The samples were acetylated by steam autoclave at 1 atm for 3 hours; M2 – Particles were acetylated in stove for 20 hours at 120°C; M3 – Part of the M2 samples were saturated once again with acetic anhydride and heated for extra 3 hours at 120°C; M4 – The particles were submersed in acetic anhydride for 3 hours at 120°C in constant reflux. The acetylation degree found for the treatments were respectively: 10.68; 21.29; 24.32 and 9.09%. The efficiency of the acetylation was confirmed by analysis of the NIR spectra. M3, which had the higher WPG, also presented the higher acetylation of lignin and hemicelluloses when compared to the other treatments. According to the International Commission on Illumination system, M1 presented the lower color change, while particles of M2 and M3 became considerably darker. The M3 treatment is recommended for board manufactures that will be painted or refinished.

Keywords: Acetylation, CIELAB, NIR**INTRODUÇÃO**

A cor é uma sensação percebida pelos olhos do observador causada pela ação da luz. Ela é um elemento relevante para qualquer produto, uma vez que ajuda sua percepção e significação. O consumidor de madeira é inicialmente atraído pelo aspecto visual, cor e desenho e é comum a indicação ou o uso de uma espécie considerando apenas estes parâmetros (CAMARGOS; GONÇALEZ, 2001).

A cor da madeira depende dos seus componentes químicos e sua interação com a luz sendo também determinada por dois grupos de estruturas químicas: cromóforos e auxocromos. Os cromóforos são grupos insaturados covalentes responsáveis pela absorção eletrônica e os auxocromos são grupos saturados que, quando ligados a um cromóforo, intensifica a coloração possibilitando a absorção de luz.

Na madeira, um importante exemplo de auxocromos são os grupos hidroxilas (-OH)

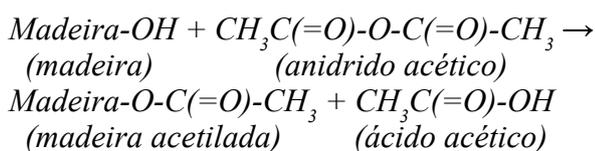
¹Engenheiro Florestal, Doutorando em Engenharia Florestais. UFPR – Universidade Federal do Paraná. Av. Lothário Meissner 3400, J. Botânico, 80035-050 - Curitiba – PR. e-mail: vinnie.castro@gmail.com

²Professor Associado. UFPR – Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Av. Lothário Meissner 3400, J. Botânico, 80035-050 - Curitiba – PR. E-mail: klockuer@ufpr.br

³Professor Titular. UFPR – Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Av. Lothário Meissner 3400, J. Botânico, 80035-050 - Curitiba – PR, setsuo@ufpr.br, gmunize@ufpr.br

(SANDOVAL-TORRES et al., 2010), porém são estas mesmas hidroxilas responsáveis pelo comportamento higroscópico da madeira, capaz de absorver ou perder água para a atmosfera, afetando diretamente a estabilidade dimensional do material. Isso ocorre graças à natureza hidrofílica dos constituintes da parede celular, onde as hidroxilas polares presentes na celulose, hemiceluloses e lignina podem se ligar a moléculas de água (GOMES et al., 2006). A instabilidade dimensional resultante desse processo é um dos fatores restritivos na utilização da madeira e seus produtos derivados.

A modificação química da madeira é uma possibilidade para melhorar sua estabilidade dimensional, sendo a acetilação o processo mais estudado de modificação (SANDER et al., 2003). O uso do anidrido acético está entre os métodos mais simples, seguros e baratos de acetilação de material lignocelulósico (LISPERGUER et al., 2007). Este tipo de reação ocorreu pela primeira vez em 1928, na Alemanha. Desde então diversas pesquisas foram realizadas utilizando o anidrido acético, em estado líquido ou gasoso e com a adição de diferentes tipos de catalisadores. Sendo que atualmente a maioria dos processos de acetilação ocorre com o reagente em forma líquida e sem catalisador (ROWELL et al., 2009). A reação resulta na modificação dos grupos hidrófilos da parede celular da madeira com a formação residual de ácido acético (SIMONSON; ROWELL, 2000).



Qualquer mudança na química da parede celular da madeira resulta em mudanças nas propriedades físicas. Normalmente há uma alteração na cor associada à acetilação, que pode variar de imperceptível à brutal. Em madeiras claras como *Pinus* há um escurecimento da madeira, enquanto que em madeiras mais escuras, como a Cerejeira, pode haver um clareamento. (ROWELL, 1996)

Mas como determinar e quantificar um efeito de alteração na cor se a própria classificação de um padrão de cor na madeira ainda é feito de forma subjetiva? É necessária a aplicação de métodos capazes de discernir alterações de cores cientificamente e de modo preciso.

A colorimetria é a descrição de cada elemento da composição de uma cor, numericamente por meio de aparelhos. Entre os sistemas mais

utilizados, podemos citar o CIELAB (Comissão Internacional de Iluminantes) 1976, que é obtido através de coordenadas cromáticas L* (luminosidade ou claridade), a* e b* (tonalidade ou matiz), C* (saturação ou cromaticidade) e h (ângulo de tinta). (GOUVEIA, 2008; MORI et al., 2004).

O presente trabalho teve como objetivo avaliar as variações das características colorimétricas da madeira de *Pinus taeda*, resultante do processo de modificação química conduzido por diferentes metodologias de acetilação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Obtenção das partículas

Foram utilizadas nesta pesquisa partículas de madeira de *Pinus taeda* geradas em um picador de disco, com dimensões médias de 50mm de comprimento, largura de 25mm e espessura de 0,60mm. Em seguida, foram secas em estufa aquecida a 100°C por 24 horas e acondicionadas em uma câmara climática à temperatura de 20±3°C e umidade relativa de 65±5%.

Acetilação

Foram testadas 5 diferentes metodologias para a acetilação das partículas:

Método 1 (M1): As partículas foram submersas em anidrido acético e colocadas em uma autoclave eletrônica por 3 horas a uma pressão de 1 atm. Após este procedimento as mesmas foram lavadas com água corrente para retirada do ácido acético, subproduto da reação, e por fim as partículas foram secas em estufa por 20 horas a 100°C.

Método 2 (M2): As partículas foram submersas em anidrido acético e submetidas a uma estufa aquecida a 120°C por 20 horas. As partículas foram lavadas em água corrente e secas em estufa aquecida a 100°C.

Método 3 (M3): Parte das partículas produzidas pelo método 2 foram novamente submersas em anidrido acético e retornaram a estufa aquecida a 120°C por mais 3 horas. Após esse período foram lavadas em água corrente e secas.

Método 4 (M4): As partículas foram submersas em anidrido acético, aquecidas a 120°C e mantidas em refluxo por 3 horas. Em seguida, foram lavadas em água corrente e secas em estufa a 100°C por 20 horas.

Para cada metodologia foram determinados o ganho de peso (WPG) e a velocidade de reação (R) através das equações (1) e (2)

$$WPG = (W_A + W_p)/W_p \times 100 \quad (1)$$

Sendo: W_A o peso seco da madeira após acetilação e W_p o peso da madeira antes da acetilação.

$$R = WPG/t \quad (2)$$

Sendo: t o tempo de reação em horas

Espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)

A eficiência da acetilação foi medida com um espectrofotômetro modelo Tensor 37 da Bruker software espectroscópico OPUS versão 6.0, que opera na faixa de infravermelho próximo, entre 4000 e 10000 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} e 64 varreduras por leitura. Foram coletados 50 espectros para cada tratamento composto por 10 partículas acetiladas tendo como comparativo o espectro da madeira não-tratada como *background*.

Medição da cor

Para a determinação e quantificação da alteração de cor das partículas após os processos de acetilação, utilizou-se o método CIELAB 1976 com o uso do espectrofotocolorímetro modelo CM-5, fabricado pela empresa Konica Minolta, com o ângulo do observador de 10°.

A medição da cor foi feita na seção tangencial das partículas, sendo realizadas 10 medições em diferentes pontos da amostra e tendo um total de 100 medições por tratamento. Os parâmetros colorimétricos obtidos foram: L^* (luminosidade), a^* (coordenada do eixo vermelho-verde) e b^* (coordenada do eixo azul-amarelo). Para o cálculo dos parâmetros C (saturação) e h^* (ângulo de tinta), foram utilizadas as equações (3) e (4).

$$C = (a^{*2} + b^{*2})/2 \quad (3)$$

$$h^* = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (4)$$

Para mesurar as alterações na cor da madeira após acetilação, foi utilizada a equação (5)

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (5)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta o grau de acetilação (WPG) e velocidade de reação (R) encontradas para cada tratamento.

Pode-se observar que todos os tratamentos apresentaram um ganho de peso considerável, o que confirma a eficiência do processo de acetilação. Contudo a modificação química ocorreu em

diferentes níveis. Os tratamentos M2 e M3 tiveram um ganho de peso acima de 20%, que segundo Rowell (2006), indica uma acetilação mais eficiente na lamela média da parede celular quando comparada com a camada S_2 . Contudo, estes tratamentos apresentaram uma velocidade de reação (R) mais lenta. Na prática, a baixa velocidade de reação indica um gasto maior de energia, o que pode vir a ser uma limitação econômica para a aplicação do processo em escala comercial.

Tabela 1. Grau de acetilação (WPG) e velocidade de reação (R) para partículas acetiladas com diferentes metodologias

Table 1. Weight percentage gain (WPG) and reaction rate (R) of the particles produced by different methodologies.

Tratamento	WPG (%)	R (WPG/h)
M1	10,68	3,6
M2	21,29	1,3
M3	24,32	1,3
M4	9,09	3,0

Por sua vez, o tratamento M1 apresentou ganho de peso acima de 10%, que indica um grau de acetilação semelhante para a lamela média e a camada S_2 da parede celular (ROWELL, 2006), e uma velocidade de reação mais eficiente.

A Figura 1 e Tabela 2 mostram os espectros de infravermelho próximo (NIR) dos quatro tipos de tratamento e as faixas do comprimento de onda a serem analisadas respectivamente.

A absorvância nos comprimentos de onda 7003, 6722, 6460 e 6281 cm^{-1} indicam os grupos hidroxilas que não sofreram acetilação na celulose.

A acetilação ocorre prioritariamente na região amorfa (7003 cm^{-1}) em detrimento da região cristalina da celulose. O tratamento M2 foi o que apresentou a maior eficiência na acetilação da celulose enquanto que o tratamento M4 foi o menos eficaz. O comprimento de onda 5981 cm^{-1} representa o primeiro overtone de estiramento do CH de estruturas aromáticas devido à lignina, enquanto que o de 5800 cm^{-1} indica o primeiro overtone do estiramento do CH de furanose e piranose devido as hemiceluloses. Pode-se observar um maior pico para essas faixas de comprimento de onda no tratamento M3, indicando uma maior eficiência na acetilação da lignina e das hemiceluloses, embora os picos sejam evidentes também nos demais tratamentos. Este comportamento pode ainda ser comprovado pela maior absorvância do M3 na faixa 4281 cm^{-1} , que indica a reação do grupo acetil nas hemiceluloses.

Tabela 2. Indicação das faixas de absorção do espectro NIR
Table 2. Indication of absorption bands of NIR spectrum

Pico	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Modos vibracionais	Transições harmônicas	Indicação
(a)	8834	Estiramento dos grupos CH aromáticos	2º harmônica	Lignina
(b)	8361	Estiramento dos grupos CH	2º harmônica	CH ₃
(c)	7003	Estiramento dos grupos OH	1º harmônica	Região amorfa;
(d)	6722	Estiramento dos grupos OH	1º harmônica	Região semi-cristalina;
(e)	6460	Estiramento dos grupos OH	1º harmônica	Região cristalina da celulose;
(f)	6281	Estiramento dos grupos OH	1º harmônica	Região cristalina da celulose;
(g)	5981	Estiramento dos grupos CH aromáticos	1º harmônica	Lignina
(h)	5800	Estiramento dos grupos CH, furanose e piranose	1º harmônica	Hemicelulose
(i)	5219	Estiramento e deformação dos grupos OH	Fundamental	H ₂ O
(j)	4808	Estiramento e deformação dos grupos OH	Fundamental	OH
(k)	4401	Estiramento e deformação dos grupos CH	Fundamental	CH ₃
(l)	4281	Estiramento e deformação dos grupos CH	Fundamental	Hemicelulose
(m)	4202	Deformação dos grupos OH	2º harmônica	OH

Fonte: Mitsui et al. (2007).

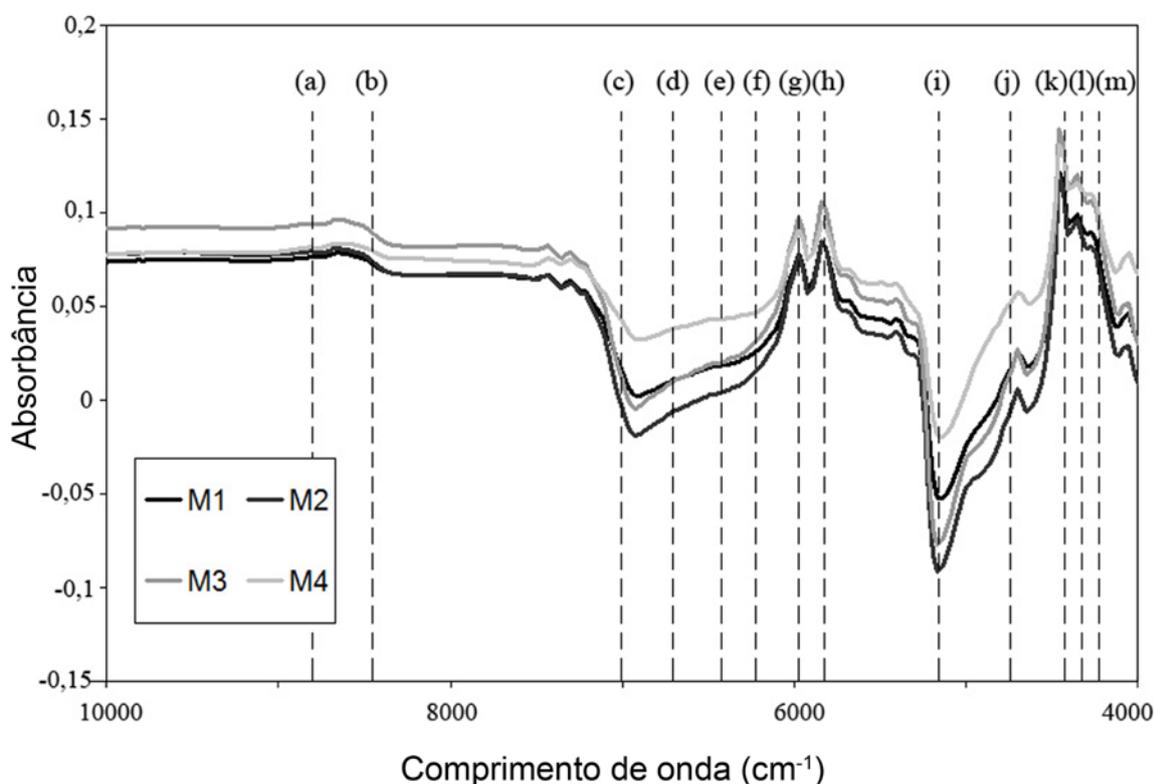


Figura 1. Espectros NIR de partículas acetiladas com diferentes metodologias
Figure 1. NIR spectra of acetylated particles using different methodologies

Os espectros de NIR confirmam que os tratamentos M2 e M3 apresentaram maiores graus de acetilação em relação aos tratamentos M1 e M4.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros colorimétricos médios das partículas sem tratamento químico e após a aplicação dos quatro tratamentos de acetilação.

A variação nos valores de L* confirma a tendência relatada na literatura de escurecimento da madeira naturalmente clara do *Pinus taeda* após o processo de acetilação. A madeira modificada quimicamente apresentou um ΔL^* negativo quando o WPG foi acima de 20%. A tonali-

dade mais escura também pode ser evidenciada com a diminuição do ângulo de tinta (h^*) nas partículas acetiladas.

Não houve variação nas tonalidades vermelhas (a^*) quando comparadas com a testemunha. Embora seja possível observar que as partículas com maiores graus de acetilação (M2 e M3) são mais avermelhadas do que as com WPG menor do que 20% (M1 e M4). Contudo, é importante lembrar que as partículas dos tratamentos M2 e M3 foram submetidas a mais de 20 horas de estufa com temperatura elevada. Del Menezzi et al. (2009) observaram um com-

portamento similar para esta variável quando partículas da mesma espécie foram submetidas a tratamentos térmicos a 190°C.

Já quando analisa-se as tonalidades amarelas (b^*), pode-se observar que as partículas acetiladas em refluxo (M4), foram as únicas que sofreram alteração positiva, ou seja, tornaram-se mais amareladas. O tratamento M4 também foi o único que apresentou um comportamento diferente ao apresentar uma maior saturação (C) e maior luminosidade (L^*). A diferença de luminosidade também pode ser confirmada com o espectro do NIR, onde M4 apresenta maior valor de absorvância entre a faixa de 10000 e 7200 cm^{-1} , segundo Mitsui et al. (2009), o escurecimento da madeira acarreta em uma diminuição de absorvância nestes comprimentos de onda.

A tabela 4 indica os coeficientes de variação colorimétricos entre os tratamentos e a madeira não-acetilada.

Pode ser observado que a menor variação ocorreu quando as partículas foram acetiladas sob pressão. Por outro lado, a maior variação na cor ocorreu quando as partículas foram submetidas a mais de 20 horas de estufa na temperatura de 120°C. Essa maior alteração colorimétrica pode ser explicada pelo fato do tratamento químico ser acompanhado por um tratamento térmico.

CONCLUSÃO

A madeira quimicamente modificada de *Pinus taeda* sofre mudanças no seu aspecto colorimétrico final de acordo com a metodologia aplicada no processo de acetilação. A escolha do tipo de acetilação deve estar ligada ao uso final do produto. Caso a aparência natural da madeira seja desejada, recomenda-se o uso de uma acetilação por autoclave, com uma alta velocidade de reação (R). Contudo caso a cor não seja importante, por exemplo quando a mesma será aplicada em fabricações de chapas revestidas, o uso de estufa em uma velocidade de reação mais lenta leva a uma acetilação mais eficiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAMARGOS, J. A. A.; GONÇALEZ, J. C. A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. *Brasil Florestal*, Brasília, v. 20, n.71, p. 30-41, 2001.
- DEL MENEZZI, C. H., S.; TAMASELLI, I.; OKINO, E. Y. A.; TEXEIRA, D. E.; SANTANA, M. A. E. Thermal modification of consolidated oriented strandboards: effects on dimensional stability, mechanical properties, chemical composition and surface color. *European Journal of Wood Products*, v. 67, n. 4, p. 383 – 396, 2009.

Tabela 3. Parâmetros colorimétricos das partículas de *Pinus taeda* antes e após diferentes métodos de acetilação
Table 3. Colorimetric parameters of *Pinus taeda* flakes before and after different methods of acetylation.

Tratamentos	Parâmetros colorimétricos				
	L^*	a^*	b^*	C	h^*
Testemunha	69,86 ^b (7,09)	7,46 ^{ab} (22,51)	27,98 ^b (11,04)	28,98 ^b (11,51)	75,22 ^b (3,08)
M1	69,32 ^b (4,45)	6,89 ^b (24,11)	28,05 ^b (10,97)	28,90 ^b (11,48)	76,38 ^a (3,02)
M2	59,16 ^c (12,58)	7,65 ^a (16,36)	26,26 ^c (9,91)	27,39 ^c (9,17)	73,64 ^c (4,41)
M3	61,50 ^d (9,95)	7,85 ^a (15,16)	27,89 ^b (8,43)	29,00 ^b (8,07)	74,23 ^{bc} (3,31)
M4	72,86 ^a (4,76)	6,89 ^b (32,19)	29,86 ^a (9,71)	30,69 ^a (10,61)	77,29 ^a (4,07)

Médias seguidas pela mesma letra, dentro da mesma coluna, não se diferenciam estatisticamente ao nível de 5% de probabilidade pelo teste de Tukey. Os valores dentro dos parênteses são relativos aos coeficientes de variação (%).

Tabela 4. Variações ocorridas entre parâmetros colorimétricos das partículas de *Pinus taeda* após diferentes métodos de acetilação em relação ao estado natural da madeira

Table 4. Variation between the colorimetric parameters of *Pinus taeda* flakes after different methods of acetylation and the natural wood condition.

	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE
M1	-0,54	-0,57	0,07	0,79
M2	-10,70	0,19	-1,71	10,84
M3	-8,36	0,38	-0,08	8,37
M4	3,00	-0,58	1,88	3,58

- GOMES, D. F. F., SILVA, J. R. M., BIANCHI, M. L. E. TRUGILHO, P. F. Avaliação da estabilidade dimensional da madeira acetilada de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden. **Scientia Florestalis**, Piracicaba, n. 70, p. 125-130, abr. 2006.
- GOUVEIA, F. N. **Aplicação de tratamentos térmicos para estabilização colorimétrica de madeiras tropicais**. 2008. 143 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
- LISPERGUER, J., DROGUETT, C., RUF, B., NUNEZ, M. The effect of Wood acetylation on thermal behavior of wood-polystyrene composites. **Journal of the Chilean Chemical Society**. Concepción, v. 52, n. 1, p. 1073-1075, 2007.
- MITSUI, K., INAGAKI, T., TSUCHIKAWA, S. Near infrared spectroscopy assay for thermal treatment of wood. In: EUROPEAN CONFERENCE ON WOOD MODIFICATION, 3., 2007, Cardiff. **Proceedings...** Gwynedd: B.C., Bangor University, 2007. p. 335 – 343.
- MORI, C. L. S. O.; MORI, F. A.; LIMA, J. T.; TRUGILHO, P. F.; OLIVEIRA, A. C. Influência das características tecnológicas na cor da madeira de Eucaliptos. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 14, n.2, p. 123-132, 2004.
- ROWELL, R. Acetylation of wood, journey from analytical technique to commercial reality. **Forest Products Journal**, Madison, v. 56, n.9, p. 4-12, 2006.
- ROWELL, R. Physical and mechanical properties of chemically modified wood. In: HON, D. **Chemical modification of lignocellulosic materials**. New York: Marcel Dekker. 1996. p. 295-310.
- ROWELL, R., IBACH, R. E., MCSWEENEY, J.; NILSSON, T. Understanding decay resistance, dimensional stability and strength changes in heat treated and acetylated wood. In: EUROPEAN CONFERENCE ON WOOD MODIFICATION, 4., 2009, Stockholm. **Proceedings...** Stockholm: SP Technical Research Institute of Sweden, 2009. p. 489-502.
- SANDER, C., BECKERS, E. P. J., MILITZ, H., VEENENDAAL, W. Analysis of acetylated wood by electron microscopy. **Wood Science and Technology**. New York, v. 37, n. 1, p. 39-46, abr. 2003.
- SANDOVAL-TORRES, S.; JOMAA, W.; MARC, E.; PUIGGALI, J. R. Causes of color changes in wood during drying. **Forestry Studies in China**, Beijing v. 12, n.4, p. 167-175, 2010.
- SIMONSON, R.; ROWELL, R. A new process for the continuous acetylation of lignocellulosic fiber. In: PACIFIC RIM BIO-BASED COMPOSITES SYMPOSIUM, 5., 2000, Camberra. **Proceedings...** Camberra: The Australian National University. 2000. p. 190-196.

Recebido em 11/01/2012
Aceito para publicação em 30/04/2013