

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL**

**Henrique Weber Dalla Costa**

**FUNCIONALIZAÇÃO DA MADEIRA DE EUCALIPTO**

Santa Maria, RS  
2022

**Henrique Weber Dalla Costa**

**FUNCIONALIZAÇÃO DA MADEIRA DE EUCALIPTO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Florestal**.

**Orientador: Prof. Dr. Darci Alberto Gatto**  
**Coorientadora: Prof. Dra Cristiane Pedrazzi**

Santa Maria, RS  
2022

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Finance Code 001

Dalla Costa, Henrique Weber  
FUNCIONALIZAÇÃO DA MADEIRA DE EUCALIPTO / Henrique  
Weber Dalla Costa.- 2022.  
82 p.; 30 cm

Orientador: Darci Alberto Gatto  
Coorientadora: Cristiane Pedrazzi  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Florestal, RS, 2022

1. Sustentabilidade 2. Modificação da lignina 3.  
Radiação UV 4. Silanização I. Gatto, Darci Alberto II.  
Pedrazzi, Cristiane III. Título.

Sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFSM. Dados fornecidos pelo autor(a). Sob supervisão da Direção da Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central. Bibliotecária responsável Paula Schoenfeldt Patta CRB 10/1728.

Declaro, HENRIQUE WEBER DALLA COSTA, para os devidos fins e sob as penas da lei, que a pesquisa constante neste trabalho de conclusão de curso (Tese) foi por mim elaborada e que as informações necessárias objeto de consulta em literatura e outras fontes estão devidamente referenciadas. Declaro, ainda, que este trabalho ou parte dele não foi apresentado anteriormente para obtenção de qualquer outro grau acadêmico, estando ciente de que a inveracidade da presente declaração poderá resultar na anulação da titulação pela Universidade, entre outras consequências legais.

**Henrique Weber Dalla Costa**

**FUNCIONALIZAÇÃO DA MADEIRA DE EUCALIPTO**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Florestal**.

**Aprovado em 27 de setembro de 2022:**

---

**Darci Alberto Gatto, Dr. (UFSM) – Videoconferência**  
(Presidente/Orientador)

---

**André Luiz Missio, Dr. (UFPEl) – Videoconferência**

---

**Claudia Marcia Gomes, Dra. (UFRB) – Videoconferência**

---

**Rômulo Trevisan, Dr. (UFSM) – Videoconferência**

---

**Elder Eloy, Dr. (UFSM) – Videoconferência**

Santa Maria, RS  
2022

*Aos meus queridos pais, Genésio e Loraine,  
meu irmão, Lucas,*

*e minha esposa Ana Maria,*

*Eu dedico.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, proteção e bênçãos recebidas.

Aos meus pais, Genésio e Loraine, e meu irmão Lucas, pelo amor incondicional, apoio, compreensão e exemplos de vida.

À minha esposa Ana Maria por todo carinho, amor, encorajamento e apoio.

A toda minha família, em especial aos meus tios Andréa e Gonzalo, pelos aconselhamentos e suporte em toda essa caminhada.

Aos professores Darci Alberto Gatto, e Cristiane Pedrazzi, pela oportunidade, ensinamentos e orientação.

Aos professores Luciano Denardi e Rômulo Trevisan pela amizade, confiança, ensinamentos e incentivo desde a graduação.

Aos membros da banca pelo aceite e valiosas contribuições.

Aos membros do LPF 88, pela amizade, companheirismo e troca de conhecimentos.

Aos membros do grupo Ciência da Madeira (UFPel – Pelotas/RS) e membros do LTPF (UFSC – Frederico Westphalen/RS) pela receptividade, amizade, intercâmbio de ideias e auxílio.

Aos técnicos de laboratório pela contribuição no preparo das amostras e manuseio de equipamentos.

Aos meus queridos amigos e a todos professores, técnicos, familiares que de alguma forma me acompanharam e ajudaram nessa jornada.

Muito obrigado!

*“A persistência é o caminho do êxito”*

Charles Chaplin

## RESUMO

### FUNCIONALIZAÇÃO DA MADEIRA DE EUCALIPTO

AUTOR: Henrique Weber Dalla Costa

ORIENTADOR: Darci Alberto Gatto

Nos últimos anos, em um cenário marcado pela preocupação ambiental e anseio pela sustentabilidade, a madeira se destacou como um material ambientalmente correto de elevada qualidade. Isso se deve ao fato de a madeira ser renovável, não tóxica, biodegradável e possuir uma estrutura polimérica organizada. Diante disso, pesquisadores demonstraram a possibilidade de adição de funcionalidades à madeira, por meio de modificações físico-químicas, contudo tais processos são onerosos, utilizam reagentes tóxicos e geram resíduos líquidos. Normalmente os estudos de funcionalização da madeira são conduzidos com madeira de pau-balsa, em virtude da sua estrutura anatômica que facilita as modificações da parede celular e a impregnação dos reagentes. Entretanto, a funcionalização de espécies com madeira de média densidade, como as do gênero *Eucalyptus* ainda é um desafio. Portanto, o objetivo do presente estudo é funcionalizar a madeira de eucalipto por meio de processos ambientalmente corretos, com baixo consumo energético e ausência de geração de resíduos. Para tal foi aplicada uma técnica de modificação da lignina por oxidação fotocatalítica assistida por radiação ultravioleta e deposição química de vapor de metiltrimetoxisilano (silanização com MTMS), que resultou em dois produtos distintos sem a geração de resíduos, de forma rápida e com baixo custo. O primeiro produto obtido foi a madeira fotônica de coloração esbranquiçada com retenção de lignina superior a 70% e elevados valores de luminosidade ( $L > 93$ ), características desejáveis para aplicações em materiais e dispositivos que visem o gerenciamento de propriedades ópticas. O segundo produto é um material à base de madeira que combina hidrofobicidade com elevada refletância na região do visível. A sua capacidade de absorção da energia irradiada na faixa de 300 a 700 nanômetros foi reduzida em até 70% e o ângulo de contato foi superior a  $110^\circ$ , portanto, pode ser aplicado para o resfriamento radiativo e aumento da eficiência energética de construções. A pesquisa desenvolvida na presente tese tem destaque pelo emprego e melhoria da técnica de modificação da lignina e degradação dos seus grupos cromóforos, bem como, por desenvolver um novo produto que combina duas novas funcionalidades à madeira de forma a não gerar resíduos e sem utilização de produtos químicos tóxicos. Portanto, está alinhada com a fronteira do conhecimento na área de funcionalização da madeira com o objetivo de desenvolver novos produtos ambientalmente sustentáveis.

**Palavras-chave:** Sustentabilidade. Modificação da lignina. Radiação UV. Silanização. Resfriamento passivo.



## ABSTRACT

### FUNCTIONALIZATION OF *EUCALYPTUS* WOOD

AUTHOR: Henrique Weber Dalla Costa

ADVISOR: Darci Alberto Gatto

In recent years, under a scenario characterized by environmental concern and a desire for sustainability, wood has been highlighted as an environmentally friendly material of high quality. This is because wood is renewable, non-toxic, biodegradable, and has an organized polymeric structure. In light of this, researchers have demonstrated the possibility of adding functionality to wood through physical-chemical modifications, however such processes are expensive, use toxic reagents, and waste liquids. Usually, wood functionalization studies are conducted with balsa wood, due to its anatomical structure that facilitates cell wall modifications and reagent impregnation. However, the functionalization of wood species with medium density wood, such as those of the *Eucalyptus* genus, is still a challenge. Therefore, the aim of this study is to functionalize eucalyptus wood through environmentally friendly processes, with low energy consumption and no waste generation. To this purpose, a lignin modification technique was applied by photocatalytic oxidation assisted by ultraviolet radiation and chemical vapor deposition of methyltrimethoxysilane (silanization with MTMS), which resulted in two distinct products without waste production, quickly and at low cost. The first product obtained was whitish colored photonic wood with lignin retention higher than 70% and high luminosity values ( $L > 93$ ), suitable for applications in materials and devices aimed at managing optical properties. The second product is a wood-based material that combines hydrophobicity with high reflectance in the visible range. Its ability to absorb radiated energy in the 300 to 700 nanometer range was reduced by up to 70% and the contact angle was greater than  $110^\circ$ , so it can be applied for radiative cooling and increasing the energy efficiency of buildings. The research developed in this thesis is highlighted by the use and improvement of the lignin modification technique and degradation of its chromophoric groups, as well as, by developing a new product that combines two new functionalities to wood in a waste free way and without using toxic chemicals. Therefore, it is aligned with the knowledge frontier around wood functionalization with the aim of developing new environmentally sustainable products.

**Keywords:** Sustainability. Lignin modification. UV radiation. Silanization. Passive cooling.

## LISTA DE FIGURAS

### APRESENTAÇÃO

FIGURA 1 – Corte transversal do tronco de uma árvore .....	18
FIGURA 2 – Representação da anatomia da madeira de folhosa e de conífera .....	19
FIGURA 3 – Esquema da ultraestrutura da parede celular com suas diferentes camadas.....	20
FIGURA 4 – Cadeia de celulose formada pela condensação de unidade de glicose .....	22
FIGURA 5 – Representação da estrutura de uma hemicelulose (xilana) .....	23
FIGURA 6 – Esquema da estrutura da lignina formada por unidades de fenilpropano .....	24
FIGURA 7 – Grupos cromóforos presentes na lignina .....	25

### ARTIGO 1

FIGURA 1 – Comparação de médias pelo teste Scott-Knott para a massa específica aparente a 12% da madeira de seis espécies do gênero Eucalyptus .....	38
FIGURA 2 – Variação no ângulo de contato da madeira de seis espécies do gênero Eucalyptus em função do tempo .....	39

### ARTIGO 2

FIGURA 1 – Aspecto visual das madeiras com e sem modificação da lignina .....	54
FIGURA 2 – Espectros de FT-IR da madeira in natura e modificada .....	56

### ARTIGO 3

FIGURA 1 – Refletância da madeira modificada com e sem silanização na região do visível .....	69
FIGURA 2 – Espectros de FT-IR da madeira modificada com e sem silanização ....	71
FIGURA 3 – Ângulo de contato da madeira modificada com e sem silanização em função do tempo .....	72
FIGURA 4 – Teor de umidade de equilíbrio da madeira modificada com e sem silanização em função do tempo .....	73

## LISTA DE TABELAS

### ARTIGO 1

TABELA 1 – Resumo estatístico da análise química via úmida da madeira de seis espécies de eucalipto .....	41
TABELA 2 – Resumo estatístico dos parâmetros colorimétricos de seis espécies do gênero Eucalyptus .....	42

### ARTIGO 2

TABELA 1 – Resumo estatístico dos teores de extrativos e de lignina da madeira in natura e modificada .....	55
TABELA 2 – Resumo estatístico dos parâmetros colorimétricos luminosidade (L) e coordenadas cromáticas (a* e b*) da madeira in natura e modificada .....	57
TABELA 3 – Resumo estatístico da massa específica básica (pbásica), do módulo de ruptura (MOR) e do módulo de elasticidade (MOE) da madeira in natura e modificada .....	58

### ARTIGO 3

TABELA 1 – Resumo estatístico dos parâmetros colorimétricos luminosidade (L) e coordenadas cromáticas (a* e b*) da madeira modificada com e sem silanização ...	68
---	----

## SUMÁRIO

<b>1 APRESENTAÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1 INTRODUÇÃO GERAL .....	15
1.2 OBJETIVOS .....	17
<b>1.2.1 Objetivo geral</b> .....	<b>17</b>
<b>1.2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>17</b>
1.3 REVISÃO DE LITERATURA .....	18
<b>1.3.1 Caracterização da madeira</b> .....	<b>18</b>
<b>1.3.2 Modificação e funcionalização da madeira</b> .....	<b>26</b>
<b>2 ARTIGO 1 – CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA DE SEIS ESPÉCIES DE EUCALIPTO DIRECIONADA À PROCESSOS DE FUNCIONALIZAÇÃO</b> .....	<b>33</b>
RESUMO.....	33
INTRODUÇÃO .....	34
MATERIAL E MÉTODOS .....	35
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
CONCLUSÃO.....	43
AGRADECIMENTOS .....	43
REFERÊNCIAS.....	43
APÊNDICES.....	47
<b>3 ARTIGO 2 – OBTENÇÃO DE MADEIRA FOTÔNICA ASSISTIDA POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA</b> .....	<b>49</b>
RESUMO.....	49
INTRODUÇÃO .....	50
MATERIAL E MÉTODOS .....	51
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
CONCLUSÃO.....	58
AGRADECIMENTOS .....	59
REFERÊNCIAS.....	59
APÊNDICES.....	62
<b>4 ARTIGO 3 – MATERIAL HIDROFÓBICO DE RESFRIAMENTO RADIATIVO À BASE DE MADEIRA</b> .....	<b>64</b>
RESUMO.....	64

INTRODUÇÃO .....	65
MATERIAL E MÉTODOS .....	66
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	68
CONCLUSÃO.....	73
AGRADECIMENTOS .....	73
REFERÊNCIAS.....	74
APÊNDICES .....	76
<b>5 DISCUSSÃO GERAL .....</b>	<b>77</b>
<b>6 CONCLUSÃO GERAL .....</b>	<b>78</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>79</b>

## 1 APRESENTAÇÃO

A tese foi elaborada na forma de artigos científicos integrados visando a sua futura publicação em periódicos científicos da área e a fim de destacar os principais resultados de cada fase da pesquisa. Inicialmente, no presente capítulo, aspectos gerais da pesquisa são exibidos na Introdução Geral, bem como são descritos os objetivos da tese e uma Revisão de Literatura é apresentada a fim de embasar o leitor acerca do tema discorrido.

O primeiro artigo apresenta uma caracterização de madeiras de eucalipto com a finalidade de selecionar as espécies mais indicadas para realizar os procedimentos de funcionalização. Para tal, foram analisadas propriedades físicas, químicas e de superfície da madeira de seis espécies do gênero *Eucalyptus*.

No artigo 2, uma técnica de modificação da lignina por oxidação fotocatalítica é executada nas madeiras de eucalipto e pau balsa com objetivo de obter madeira fotônica. As madeiras obtidas foram caracterizadas quimicamente pelos teores de lignina e extrativos, e obtidos seus respectivos espectros no infravermelho. Os parâmetros colorimétricos foram determinados no espaço CIELab e o desempenho mecânico foi avaliado em ensaio de flexão estática.

Os conhecimentos adquiridos na execução da metodologia proposta no artigo 2 foram fundamentais para o desenvolvimento de um novo material a partir da madeira de eucalipto, com elevada hidrofobicidade e refletância na região espectral do visível, conforme apresentado no artigo 3.

Por fim, uma breve discussão dos resultados e achados científicos dos artigos são descritos no item Discussão e as considerações finais e recomendações de novas pesquisas são apresentadas no item Conclusão Geral.

## 1.1 INTRODUÇÃO GERAL

Há milhões de anos a madeira é empregada em construções dos mais diversos tipos, desde pequenas residências até grandes templos e pontes. Infelizmente, o papel da madeira como material construtivo perdeu espaço para os tijolos, aço e concreto, em virtude da associação desses materiais com qualidade e durabilidade superiores (WIMMERS, 2017). Dessa forma, a madeira tornou-se um material refutado, relacionado à pobreza, fragilidade e baixa qualidade.

Nos últimos anos, em um cenário marcado pela preocupação ambiental e anseio pela sustentabilidade, a madeira voltou a ter visibilidade como um material construtivo ambientalmente correto de elevada qualidade. Isso se deve ao fato de a madeira ser renovável, não tóxica, biodegradável, por realizar o sequestro de dióxido de carbono da atmosfera (através do crescimento da árvore) e armazenar carbono (AKPAN et al., 2021; WACHTER et al., 2021). De forma antagônica, a produção de tijolo, aço e concreto demanda elevado consumo de energia elétrica, emite poluentes atmosféricos perigosos e degrada solos e recurso hídricos.

Neste contexto, a crescente consciência ecológica vem influenciando a preferência do consumidor a produtos ambientalmente corretos (SILVA et al., 2019), assim como tem direcionado as pesquisas ao desenvolvimento de processos e produtos sustentáveis.

Dessa forma, pesquisadores estudaram a modificação da madeira por meio de tratamentos químicos, tratamentos térmicos, tratamentos por processos biológicos visando o aumento da sua vida útil, melhoria da estabilidade dimensional e maior resistência aos microrganismos xilófagos e aos agentes intemperizadores (SANDBERG et al., 2017).

Recentemente, pesquisadores demonstraram a possibilidade de adição de funcionalidades à madeira, por meio de modificações físico-químicas que otimizem a sua estrutura hierárquica (AKPAN et al., 2021).

Normalmente os estudos de funcionalização da madeira são conduzidos com madeira de pau-balsa, em virtude da sua estrutura anatômica, caracterizada por vasos de grandes dimensões e parede celular delgada, e conseqüente baixa massa específica, características que facilitam as modificações da parede celular e a impregnação de reagentes. No entanto, a funcionalização de espécies com madeira de média densidade, como as do gênero *Eucalyptus*, ainda é um desafio.

No Brasil, a utilização de madeira de eucalipto é abrangente no setor florestal, principalmente como biomassa para produção de polpa celulósica e geração de energia, entretanto novos usos desse gênero podem aumentar a rentabilidade dos produtores e fortalecer o setor florestal.

Portanto, o objetivo geral do presente estudo é selecionar as espécies de eucalipto mais propícias para realizar a funcionalização da madeira e obtenção de produtos inovadores por meio de processos ambientalmente corretos, com baixo consumo energético, ausência de geração de resíduos perigosos, que ao final da vida útil seja atóxica ao ambiente.



## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

O presente estudo tem por objetivo geral funcionalizar a madeira de eucalipto por meio de processos fotoquímicos ambientalmente corretos para obter novos produtos à base de madeira.

### 1.2.2 Objetivos específicos

- Selecionar madeiras de espécies do gênero *Eucalyptus* para realizar processos de funcionalização;
- Modificar os polímeros estruturais da madeira, por meio de reações fotoquímicas controladas, para obter uma madeira fotônica;
- Amplificar a capacidade de resfriamento radiativo da madeira de eucalipto;
- Adicionar a madeira funcionalizada de eucalipto a característica de hidrofobicidade.

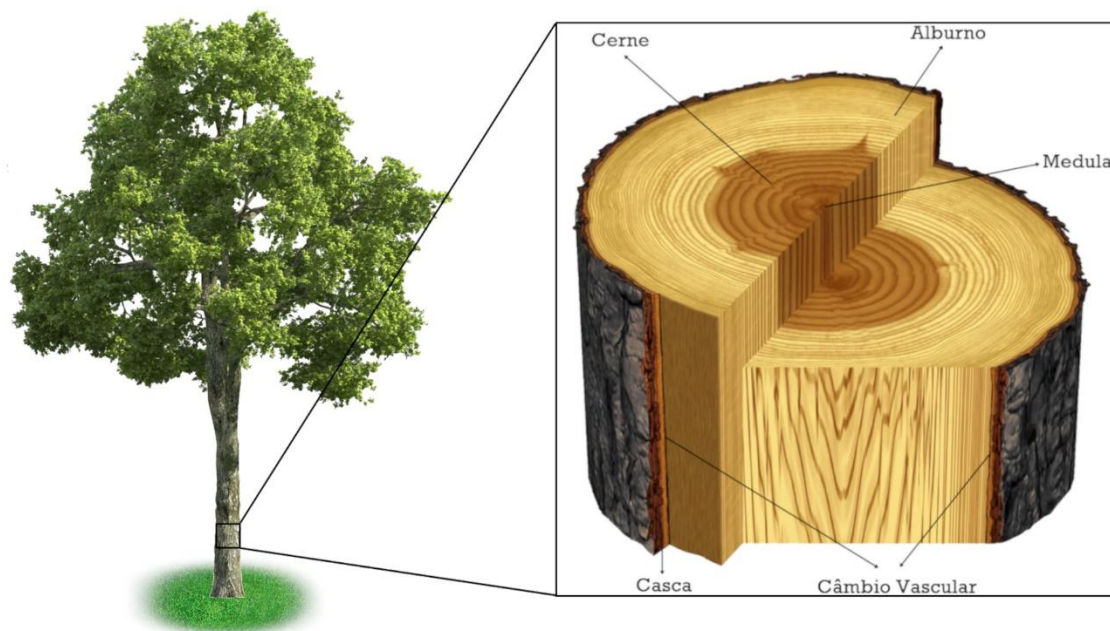
## 1.3 REVISÃO DE LITERATURA

### 1.3.1 Caracterização da madeira

A madeira, também conhecida como xilema secundário, pode ser definida como uma complexa estrutura biológica composta por polímeros lignocelulósicos e diferentes tipos de células que atuam conjuntamente a fim de suprir as necessidades de uma planta viva (WIEDENHOEFT, 2010; CHEN et al., 2020). Portanto, é um material orgânico proveniente do crescimento secundário da planta, ou seja, do aumento da espessura resultante da atividade dos meristemas laterais (RAVEN et al., 1996).

A árvore cresce em circunferência pela divisão das células iniciais fusiformes (verticalmente alongadas) e iniciais radiais (horizontalmente alongadas) presentes na região do câmbio vascular, resultando na formação do alburno, na porção mais externa do tronco, responsável por realizar as funções vitais da planta, enquanto a região interna do tronco – circundante à medula – fisiologicamente inativa, é denominada de cerne (Figura 1) (RAVEN et al., 1996; ALMEIDA et al., 2020).

Figura 1 – Corte transversal do tronco de uma árvore.



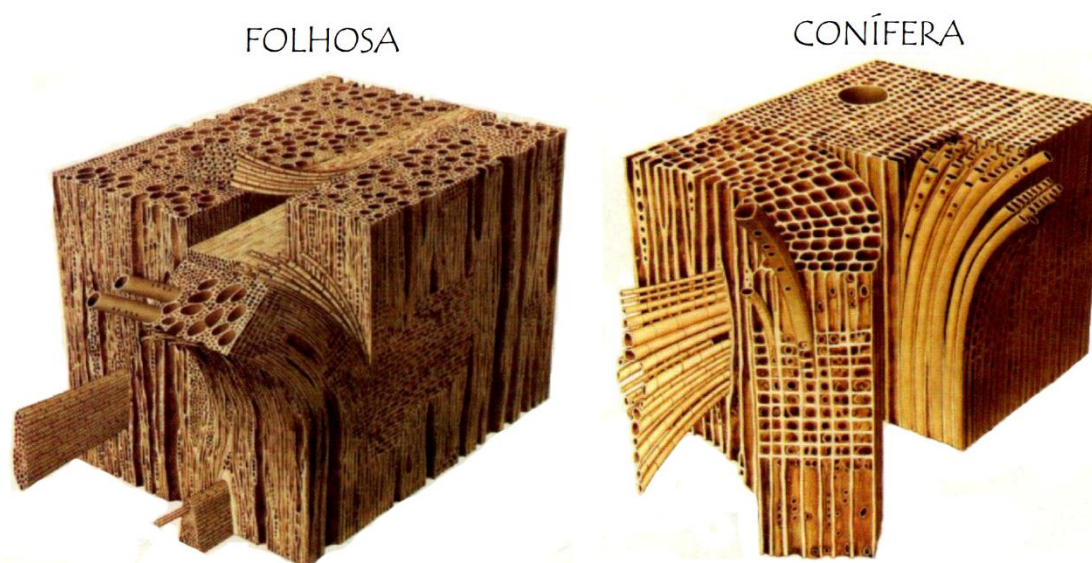
Fonte: Acervo do autor.

No processo de diferenciação do alburno em cerne – inativação de células – ocorre a deposição de substâncias orgânicas de baixa massa molecular (extrativos),

e migração de nutrientes e substâncias de reserva (ALMEIDA et al., 2020). Durante a formação do cerne pode ocorrer a formação tilos, ou seja, protuberâncias na forma de balões que obstruem, total ou parcialmente, o lume do vaso da madeira, tal fenômeno é mais comumente visualizado em madeiras de folhosas do que em madeiras de coníferas (RAVEN et al., 1996; SHMULSKY e JONES, 2011).

As madeiras são divididas em dois grandes grupos em função das suas diferenças anatômicas, o grupo das coníferas (softwood, ou madeira mole), e o das folhosas (hardwood, ou madeira dura). As coníferas possuem uma estrutura anatômica mais simples e uniforme, compostas essencialmente por traqueídeos (90-95% do volume) e raios. As folhosas, por sua vez, são mais complexas no tipo e arranjo das células que as compõem, sendo formadas por fibras (15-60%), elementos de vaso (20-60%), parênquima axial (0-24%) e raio (5-30%) (SHMULSKY e JONES, 2011). As diferenças da estrutura anatômica entre a madeira de folhosas e coníferas podem ser visualizadas na Figura 2.

Figura 2 – Representação da anatomia da madeira de folhosa e de conífera

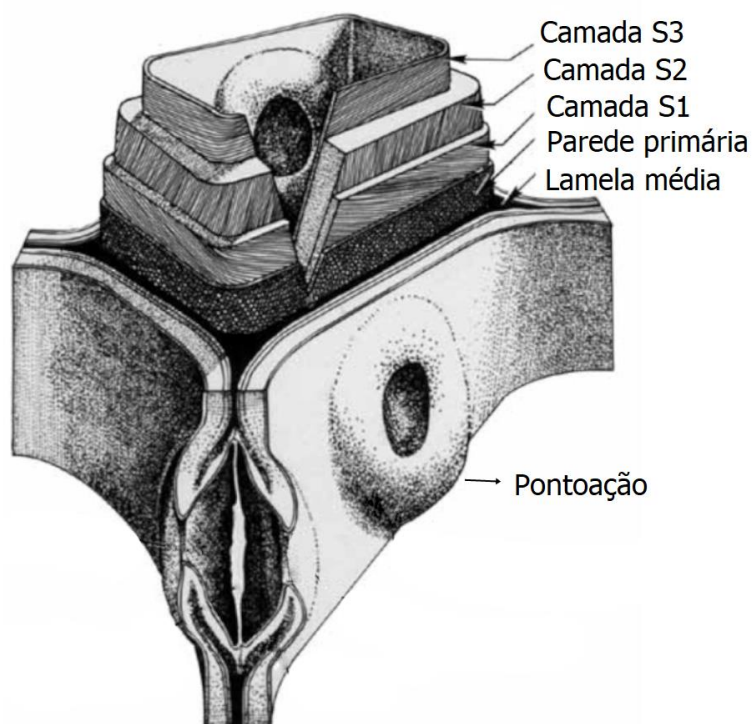


Fonte: Adaptado de Moglia et al. (2014).

As madeiras do gênero *Eucalyptus* pertencentes ao grupo das folhosas e da família Myrtaceae, apresentam uma proporção, em volume, dos elementos anatômicos da seguinte forma: elementos de vaso (~20%), parênquima axial (~10%), raios (~10%) e fibras (~60%) (WILKES, 1988). Portanto, a maior parte do volume da madeira é composto por um único tipo de célula, a fibra, essa por sua vez

tem a função de sustentação da árvore e confere resistência à madeira. As fibras da madeira são células alongadas, ocas e fechadas nas suas extremidades, com parede celular dividida em três regiões principais: lamela média, parede primária e parede secundária, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3 – Esquema da ultraestrutura da parede celular com suas diferentes camadas



Fonte: Adaptado de Wiedenhoft (2010)

A lamela média por ser a camada mais externa da parede celular está em contato com as células circunvizinhas, portanto, desempenha a função de adesão das células formando um tecido (WIEDENHOEFT, 2010). A parede primária está localizada entre a lamela média e a parede secundária, é a primeira a ser constituída na formação da célula, é delgada e caracterizada por suas microfibrilas de celulose aleatoriamente ordenadas, com seus ângulos variando de  $0^\circ$  a  $90^\circ$  (HILL, 2006; WIEDENHOEFT, 2010).

A camada mais interna, junto ao lúmen celular, é denominada parede secundária e é subdividida em três partes: S1, S2 e S3, conforme a orientação das suas microfibrilas de celulose (HILL, 2006). A primeira porção a ser formada (S1) é caracterizada por ângulos de  $50^\circ$  a  $70^\circ$  entre o eixo axial e as microfibrilas; a segunda (S2) é a mais espessa e a mais importante camada, determinante das

propriedades macroscópicas da madeira, apresenta ângulo das microfibrilas entre 5° e 30°; por fim a terceira (S3), a com menor concentração de lignina e orientação das microfibrilas semelhante a S1, superior a 70° (WIEDENHOEFT, 2010).

Todas as camadas da parede celular são constituídas por multicamadas de microfibrilas (filamentos de cadeias de celulose ligadas por meio de pontes de Hidrogênio) emaranhadas numa rede de lignina e hemicelulose, contudo com variação na concentração de cada polímero (MORSING, 2000; HILL, 2006). A lignina é o principal componente da lamela média e vai decrescendo conforme se aproxima do lúmen celular, ao contrário da celulose, presente em maior concentração na parede secundária (SHMULSKY e JONES, 2011).

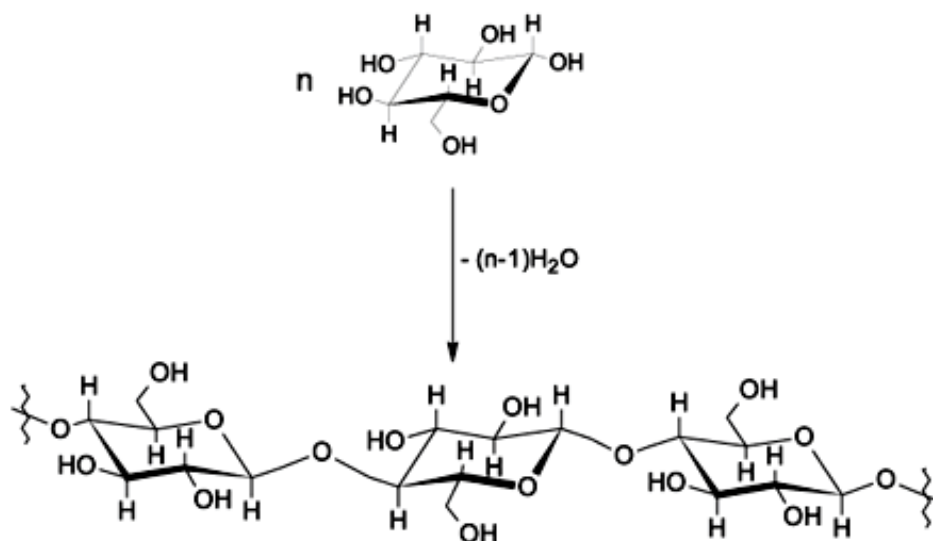
A celulose é o principal e mais abundante polímero encontrado na natureza e compreende aproximadamente 42% da massa seca da madeira (HILL, 2006; SHMULSKY e JONES, 2011). Ela é sintetizada em uma célula viva, a partir de um nucleotídeo de açúcar à base de glicose, por meio de complexos mecanismos que controlam o início da formação da cadeia celulósica, o seu alongamento e o término do processo de síntese (PENG et al., 2002).

A formação da celulose ocorre pela condensação de unidades de glicose na ligação beta glicosídeo e rotação de uma das unidades em 180°, conforme Figura 4, portanto, a cada duas unidades de glicose alternadamente invertidas formam uma unidade de celobiose (HILL, 2006; SHMULSKY e JONES, 2011). A rotação alternada entre as unidades de β-D-glicose confere a cadeia celulósica o aspecto linear e alongado e a sua elevada resistência a tração (WIEDENHOEFT, 2010).

O número de repetições do monômero de glicose na cadeia celulósica é conhecido como o grau de polimerização (GP) e estimado, para a madeira, na ordem de 10<sup>4</sup>, portanto, a celulose pode ser descrita pela fórmula (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub>, onde “n” corresponde ao número de unidades de glicose (HILL, 2006; SHMULSKY e JONES, 2011).

Portanto, a celulose é um polímero (*poli*, muitos e *meros*, unidades de repetição) com cadeia linear, predominantemente cristalina com regiões amorfas, insolúvel em água, solventes orgânicos, ácidos e álcalis dissolvidos em temperatura ambiente (KLOCK et al., 2005). O resultado da elevada cristalinidade das microfibrilas de celulose é um polímero relativamente não reativo e termicamente estável (HILL, 2006).

Figura 4 – Cadeia de celulose formada pela condensação de unidade de glicose



Fonte: Adaptado de Morais et al. (2005)

Por outro lado, as hemiceluloses são moléculas menores e ramificadas, com cadeias menos organizadas que a celulose, portanto, reagem mais rapidamente com produtos químicos e são menos estáveis termicamente do que a celulose ou a lignina (KLOCK et al., 2005; HILL, 2006; WIEDENHOEFT, 2010).

As hemiceluloses, ou polioses, são polímeros de baixo peso molecular produzidos nas células em desenvolvimento pela ligação de diferentes unidades de açúcares, tais como xilose e arabinose (com cinco carbonos) e galactose e manose (com seis carbonos) em diferentes proporções (FENGEL e WEGENER, 1989), um exemplo de hemicelulose composta por unidades de xilose é apresentado na Figura 5.

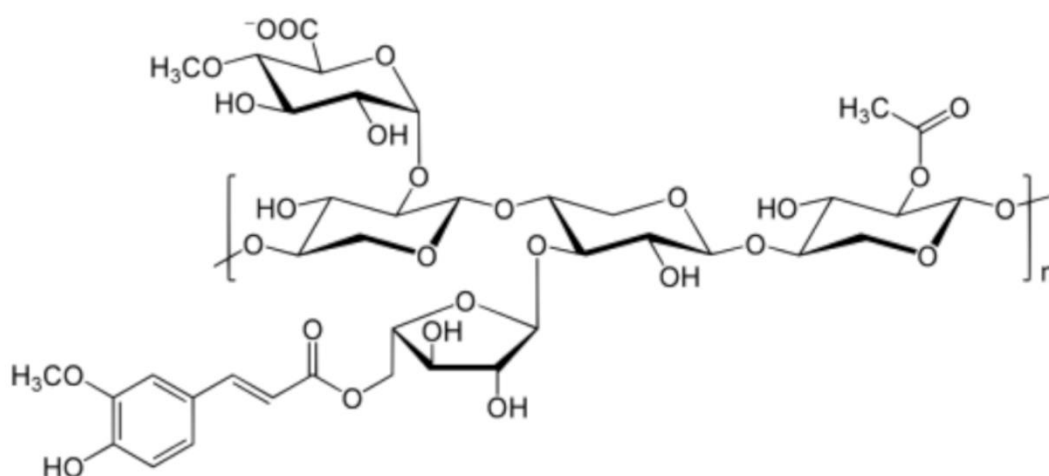
Em sua maioria, as hemiceluloses possuem cadeia ramificada e amorfa, com um grau de polimerização menor do que a celulose, não ultrapassando algumas centenas de unidades repetidas (GP entre 200 e 300), entretanto, algumas hemiceluloses podem formar regiões cristalinas e microfibrilas de hemicelulose (SAVAGE, 2003; SHMULSKY e JONES, 2011).

A estrutura amorfa das hemiceluloses resulta em maior conteúdo de hidroxilas disponíveis na parede celular, portanto apresenta a capacidade de formar pontes de Hidrogênio com as microfibrilas de celulose e ligações covalentes com a matriz de lignina, atuando como um compatibilizador entre a superfície altamente polar das

microfibrilas e a relativa hidrofobicidade da macromolécula de lignina (KOSHIJIMA e WATANABE, 2003; WIEDENHOEFT, 2010).

Dessa forma, a degradação das hemiceluloses resulta na perda das propriedades viscoelásticas a madeira, aumentando sua fragilidade e reduzindo a sua resistência mecânica. Tal efeito é mais evidente em madeiras de folhosas, pois apresentam maior proporção de hemiceluloses, em comparação as madeiras de coníferas (HILL, 2006).

Figura 5 – Representação da estrutura de uma hemicelulose (xilana)

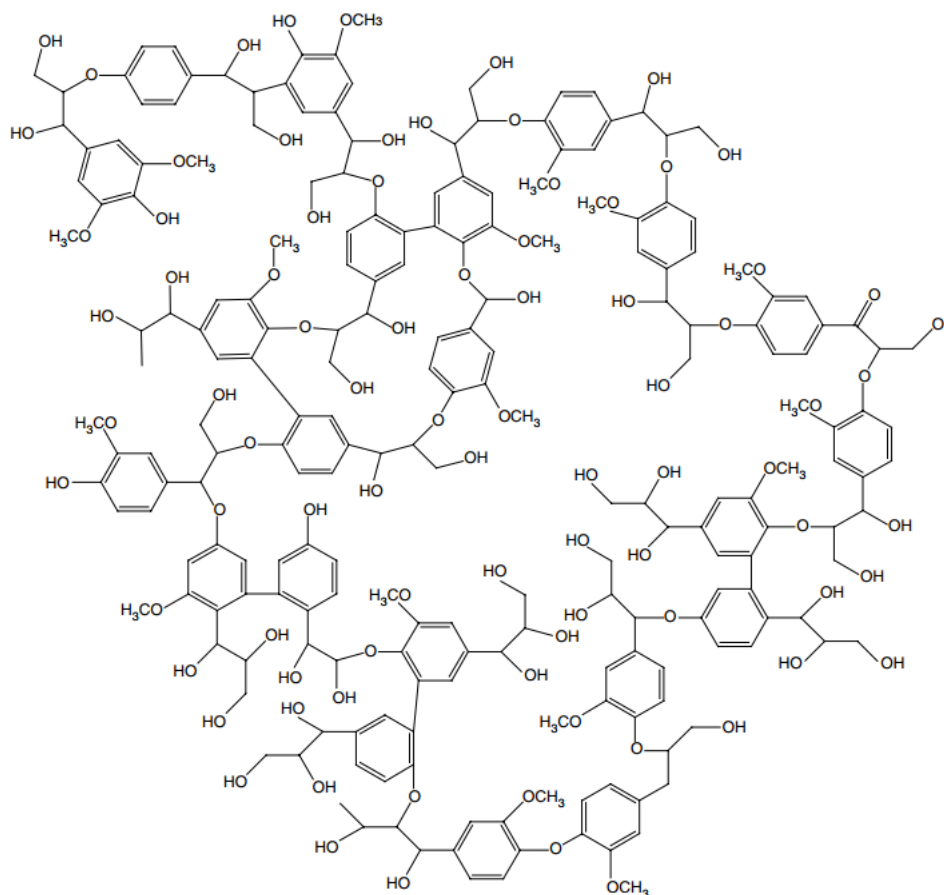


Fonte: Acervo do autor.

O terceiro polímero constituinte da parede celular, a lignina, cujo termo deriva da palavra latina *lignum* (madeira), é formado por carbono, hidrogênio e oxigênio, contudo é distinto da celulose e da hemicelulose por não ter características de carboidrato, mas sim, uma natureza química predominantemente fenólica (SHMULSKY e JONES, 2011).

A formação da lignina na parede celular inicia com difusão de unidades de fenilpropano e culmina na sua polimerização em uma rede aleatória e tridimensional (HILL, 2006). A lignina, portanto, é um composto organizado em três dimensões, complexo, com estrutura amorfa e elevado peso molecular, é formada pela interligação entre unidades de fenilpropano com ou sem ligação com grupos metoxila, conforme Figura 6 (SALIBA et al., 2001; CHANG et al., 2010). A lignina também pode ser definida como um agrupamento de polímeros aromáticos, constituída essencialmente por glicolignina, ou seja, formada pela repetição de múltiplas unidades de 18 fenilpropanos (FORSS e FREMER, 2003).

Figura 6 – Esquema da estrutura da lignina formada por unidades de fenilpropano



Fonte: Acervo do autor.

Na parede celular a lignina está fortemente relacionada aos polímeros celulose e hemicelulose, sendo responsável por conferir rigidez à célula. Entre uma célula e outra, na região da lamela média, a lignina atua como um agente de ligação, desempenhando a função de manter células individuais vizinhas unidas. Essas características microscópicas são importantes pois refletem nas propriedades mecânicas macroscópicas da madeira, tais como módulo de ruptura (MOR) e módulo de elasticidade (MOE) (HILL, 2006; WIEDENHOEFT, 2010).

Nas propriedades físicas, a lignina é tida um redutor da variação dimensional da madeira frente as mudanças no teor de umidade, tal fato é explicado pela característica mais hidrofóbica da molécula de lignina, uma vez que apresenta baixa concentração de hidroxilas, quando comparada aos polissacarídeos da madeira (HILL, 2006; SHMULSKY e JONES, 2011).

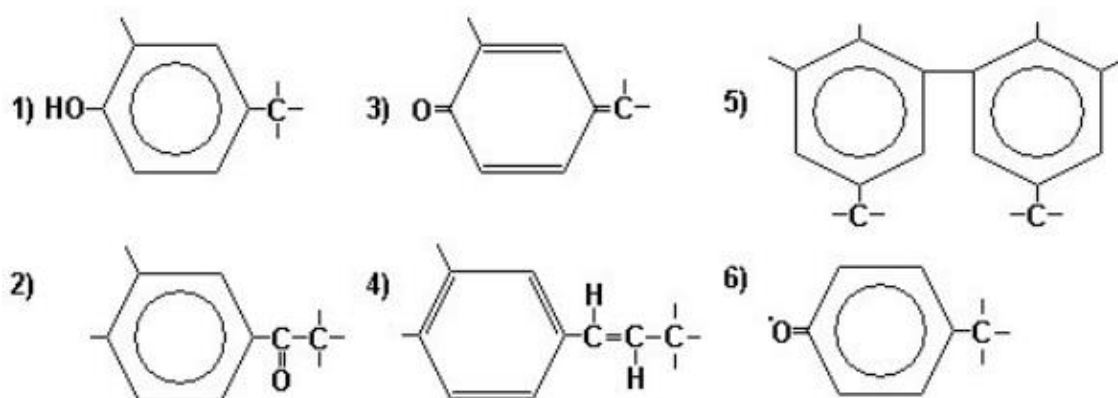
A lignina, quimicamente, é bastante estável na sua forma nativa e praticamente incolor, e devido à sua complexidade, é difícil de ser isolada da parede



celular. Contudo, a lignina é um composto fotossensível, dessa forma, sofre degradação quando exposta a luz solar, resultando em novos compostos que possuem cor amarelada (SHMULSKY e JONES, 2011). A sua fotodegradação ocorre por meio de complexos mecanismos que resultam em diversos radicais fenólicos, com destaque para o guaiacol (GEORGE et al., 2005).

A degradação que a luz provoca na lignina tem início na absorção da radiação ultravioleta ( $\lambda=300$  a  $400$  nm) pelos grupos cromóforos (Figura 7) presentes na lignina, ao passo que ligações éteres são quebradas e novos radicais são formados, resultando em grupos fenóis e cetonas (JOHANSSON, 2000; PASTORE, 2004).

Figura 7 – Grupos cromóforos presentes na lignina



Fonte: Fengel e Wegener (1989).

Além dos componentes estruturais que formam a parede celular (celulose, hemicelulose e lignina), a madeira apresenta um grupo não estrutural composto de substâncias extracelulares de baixo peso molecular, genericamente denominados de extrativos (SJÖSTRÖM, 1993; HOLMBOM, 1999).

Os extrativos que compõem as madeiras podem variar quantitativamente (0,5% a 20%) e qualitativamente, em função da espécie, idade, região do tronco (cerne ou albúrnio) condições ambientais e são responsáveis pelo cheiro e coloração da madeira (KLOCK et al., 2005; HILL, 2006).

Todos os constituintes orgânicos da madeira, a nível elementar, são formados essencialmente por quatro elementos: carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H) e baixas quantidades de nitrogênio (N). Enquanto que na porção inorgânica (cinzas) estão presentes os seguintes elementos: cálcio (Ca), silício (Si), manganês (Mn), potássio (K) e magnésio (Mg) (SHMULSKY e JONES, 2011).

### 1.3.2 Modificação e funcionalização da madeira

A madeira é formada por células de fibras em forma de tubos – portanto é um material poroso – com paredes constituídas de fibrilas de nanocelulose integradas numa matriz de biomacromoléculas flexíveis (hemicelulose e lignina). Tanto a composição química, quanto a estrutura hierárquica da parede celular da madeira a tornam uma matéria prima com inúmeras possibilidades de modificação e funcionalização, permitindo o desenvolvimento de materiais com propriedades específicas e complexas (BURGERT et al., 2015).

A modificação da madeira é um conjunto de técnicas que alteram as suas propriedades para mitigar ou solucionar ao menos uma de duas desvantagens (mudanças dimensionais em resposta a alterações das condições atmosféricas, suscetibilidade a ataques biológicos e mudanças na aparência quando expostos às intempéries) durante o tempo de serviço. Portanto, o objetivo da modificação da madeira é provocar um aumento da sua resistência à deterioração e reduzir sua capacidade de sorção de água, incrementando a sua estabilidade dimensional (HILL, 2006).

O termo “modificação da madeira” pode ser compreendido como toda modificação que acontece no interior da madeira desde que esta deixou a floresta, ou seja, engloba o emprego de tratamentos químicos, físicos, mecânicos e biológicos que alterem as propriedades do material (SANDBERG et al., 2017).

A definição amplamente aceita foi proposta por Callum Hill no seu livro *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*, onde o autor considera: “A modificação da madeira envolve a ação de um agente químico, biológico ou físico sobre o material, resultando em uma melhoria desejada da propriedade durante a vida útil da madeira modificada. A madeira modificada deve ser não tóxica em condições de serviço e, além disso, não deve haver liberação de quaisquer substâncias tóxicas durante o serviço, ou no final da vida útil, após o descarte ou reciclagem da madeira modificada.” (HILL, 2006).

Os principais métodos empregados na modificação da madeira buscam alterar a relação desta com a umidade, a fim de reduzir a mudança dimensional e a suscetibilidade a deterioração, podendo ser divididos em três grupos: a) modificação química, b) modificação térmica, c) impregnação de polímeros ou resinas (SPEAR et al., 2021).

A modificação química da madeira é resultante da reação entre um reagente químico com os constituintes poliméricos da madeira (celulose, hemicelulose ou lignina) com formação de ligações covalentes entre eles (SANDBERG et al., 2017). Portanto, a modificação química da madeira, em termos gerais, pode ser considerada uma modificação ativa, uma vez que ocorre alteração nas macromoléculas da parede celular (MANTANIS, 2017).

Os polímeros que formam a parede celular da madeira apresentam inúmeras hidroxilas livres (que atuam na sorção de água), estas hidroxilas são reativas e estão envolvidas nos processos de modificação química, uma vez que se ligam com o reagente químico. Podendo, portanto, resultar na formação de ligação do reagente com uma única hidroxila, ou reticulações entre duas ou mais hidroxilas, dessa forma, a natureza dos polímeros é alterada e por consequência as propriedades da parede celular (HILL, 2006).

As alterações provocadas pela modificação química da madeira resultam na redução do teor de umidade de equilíbrio – consequente aumento da estabilidade dimensional – e maior dificuldade para os fungos obterem a umidade necessária ao apodrecimento; além do bloqueio físico a entrada de fungos pelos microporos da parede celular, resultando no incremento da resistência biológica (SANDBERG et al., 2017).

De forma semelhante a modificação química, a modificação térmica da madeira atua na transformação e degradação parcial dos constituintes da parede celular por meio da aplicação de calor, tais alterações dos polímeros podem levar a formação de ligações cruzadas, redução dos grupos hidroxila, e clivagem de cadeias poliméricas (SANDBERG et al., 2017). Como resultado, a madeira modificada termicamente apresenta redução na higroscopicidade, aumento da estabilidade dimensional e maior resistência ao ataque de fungos apodrecedores (HILL, 2006; ZELINKA et al., 2022).

A modificação térmica ou termorretificação da madeira pode ser definida como a aplicação de calor, realizada entre as temperaturas de 150 °C e 260 °C, a fim de trazer uma melhoria desejada no desempenho do material (HILL, 2006; GOLDHAHN et al., 2021), como ocorre alteração dos polímeros da madeira é considerada um método de modificação ativa (MANTANIS, 2017).

Por outro lado, a impregnação de polímeros ou resinas é um método de modificação passivo, o que significa que, embora as propriedades da madeira sejam

afetadas, não há alteração na química dos constituintes da parede celular (SANDBERG et al., 2017). Esse método consiste na impregnação da parede celular da madeira com um ou mais reagentes químicos que formam um novo material retido no interior da madeira, em outros termos, a modificação por impregnação envolve a infiltração da parede celular e/ou do lúmen celular com um monômero que é polimerizado in situ (HILL, 2006; SANDBERG et al., 2017; GOLDHAHN et al., 2021).

A impregnação da parede celular pode ocorrer com diversos reagentes químicos, normalmente na forma de solução monomérica que sofre polimerização, dessa forma, ocorre o enchimento da parede celular com o impregnante aplicado (material inerte), resultando no aprimoramento da estabilidade dimensional e aumento da resistência ao apodrecimento. As melhorias das propriedades da madeira decorrem do bloqueio de microporos da parede celular e da inacessibilidade dos grupos hidroxila causados pela impregnação do material inerte (HILL, 2006).

A inativação ou degradação dos grupos hidroxila da madeira é a base dos métodos de modificação tradicionais, logo que, estes são os sítios mais reativos dos polímeros da parede celular e desempenham um papel fundamental na interação da madeira com a água. Na madeira úmida, ocorrem ligações do tipo pontes de hidrogênio entre as moléculas de água e os grupos hidroxila dos polímeros constituintes da parede celular, portanto, a contração e o inchamento da madeira resultam da alteração da quantidade de moléculas de água ligadas aos grupos hidroxila (SANDBERG et al., 2017).

Dessa forma, os principais métodos de modificação da madeira (modificação química, modificação térmica e impregnação de polímeros ou resinas) buscam torná-la mais inerte por meio da alteração da sua relação com a água (bloqueio e/ou remoção dos grupos hidroxila), resultando no aumento da estabilidade dimensional e na resistência ao apodrecimento (SPEAR et al., 2021).

Por outro lado, pesquisas recentes demonstraram a possibilidade de adição de funcionalidades à madeira por meio da otimização da sua estrutura hierárquica mediante modificações químicas e físicas. Além disso, muitas modificações nanotecnológicas da madeira se concentraram na adição de funções para aplicações avançadas (AKPAN et al., 2021; SPEAR et al., 2021). Segundo Zelinka et al. (2022) nos últimos anos houve um aumento considerável de projetos, trabalhos e

publicações que abordam o desenvolvimento de novos materiais funcionais à base de madeira.

As pesquisas na área de funcionalização da madeira têm se concentrado em controlar as modificações da composição e estrutura da parede celular nas escalas micro, nano e molecular visando a alteração de propriedades macroscópicas da madeira funcionalizada. Com este conhecimento, é possível aprimorar as características dos materiais à base de madeira e projetar produtos inovadores (GOLDHAHN et al., 2021).

A madeira apresenta uma estrutura hierárquica exclusiva em distintas grandezas, desde a nano até a macroescala, responsável pelas propriedades morfológicas e mecânicas que tornam a madeira atrativa para o desenvolvimento de materiais funcionais sustentáveis quando combinada com polímeros, nanopartículas e metais (PANZARASA e BURGERT, 2022; ZELINKA et al., 2022). Em função disso, nos últimos anos diversos materiais funcionalizados à base de madeira foram desenvolvidos na área óptica, de energia, de eletrônicos, incluindo materiais transparentes, materiais catalíticos, filtros e adsorventes para tratamento de águas residuais, materiais para armazenamento e conversão de energia, bem como materiais com propriedades mecânicas excepcionais (GOLDHAHN et al., 2021).

De maneira geral, os materiais funcionalizados à base de madeira podem ser obtidos pela modificação da estrutura da parede celular e/ou pela introdução de agentes funcionais, ou seja, a madeira pode ser utilizada diretamente para tratamentos de funcionalização ou a estrutura holocelulósica inerente à madeira é previamente isolada através de processos de deslignificação (GOLDHAHN et al., 2021; ZELINKA et al., 2022).

Portanto, os mecanismos de funcionalização da madeira podem ser divididos em duas abordagens distintas, na primeira ocorre infiltração de soluções na estrutura porosa da parede celular sem alteração das suas macrocoléculas; na segunda, ocorre a modificação de um ou mais polímeros constituintes da madeira combinada ou não com a penetração de reagentes.

Na primeira abordagem, a porosidade natural existente na parede celular é utilizada no processo de funcionalização da madeira, dessa forma, ocorre a impregnação de soluções que no interior da madeira que resultam na precipitação de compostos nos espaços vazios da parede celular, esse processo pode ser denominado de mineralização. Por meio da mineralização foram adicionadas

algumas funcionalidades à madeira como retardante de chama, magnetismo, condutividade e estabilização UV (SPEAR et al., 2021).

Naturalmente, a porosidade da parede celular resulta da organização sistemática dos seus constituintes macromoleculares, dessa forma, os poros na parede celular são submicroporos ou mesmo em escala molecular (AKPAN et al., 2021). A porosidade da madeira é de extrema importância nos processos que envolvem a impregnação de reagentes, uma vez que a penetração do líquido/polímero na madeira é fortemente dependente da quantidade e tamanho dos poros (PLÖTZE e NIEMZ, 2011). Portanto, o aumento da porosidade é altamente benéfico para a permeabilidade da parede celular da madeira e no favorecimento do transporte de fluidos para a funcionalização da madeira (GOLDHAHN et al., 2021).

A segunda abordagem é mais ampla e compreende a maioria dos trabalhos que envolvem a funcionalização da madeira, estes têm por foco o aumento da porosidade da parede celular por meio da remoção total ou parcial da lignina (deslignificação) ou da carbonização da madeira previamente a impregnação com agentes funcionais (AKPAN et al., 2021; GOLDHAHN et al., 2021).

A carbonização é uma técnica de modificação térmica que transforma a madeira em um material de puro carbono amorfo, por meio da exposição da madeira a altas temperaturas (entre 400 °C e 600 °C) sob uma atmosfera inerte, de modo que componentes como celulose, lignina e hemicelulose sejam convertidos em carbono, contudo sem destruir a estrutura hierárquica da madeira (AKPAN et al., 2021; ZELINKA et al., 2022). A carbonização é uma abordagem barata e ecologicamente correta para alteração as propriedades da madeira e geralmente é combinada com métodos adicionais de funcionalização (GOLDHAHN et al., 2021).

Durante a carbonização os componentes da parede celular sofrem degradação conferindo à madeira carbonizada um aumento de porosidade, além de maior condutividade elétrica, mudança de coloração e elevada absorção de luz (GOLDHAHN et al., 2021). A madeira carbonizada é posteriormente funcionalizada com agentes ativadores e foi utilizada no desenvolvimento de materiais para purificação de água, separação de óleo de meio aquoso, armazenamento de energia e gerenciamento térmico (AKPAN et al., 2021; GOLDHAHN et al., 2021).

Assim como a carbonização, a deslignificação é considerada uma modificação química subtrativa, contudo a segunda é mais relevante e abrange inúmeras pesquisas na atualidade (KUMAR et al., 2021; WU et al., 2021; ZELINKA

et al., 2022). A deslignificação química da madeira pode ser entendida como uma modificação subtrativa em que produtos químicos e/ou solventes são utilizados com o objetivo de remover a lignina (total ou parcialmente) da parede celular (AKPAN et al., 2021). Na parede celular da madeira a lignina está fortemente relacionada aos polímeros celulose e hemicelulose, portanto, na maioria dos casos a remoção da lignina com produtos químicos envolve o rompimento das ligações entre a lignina e hemicelulose e celulose (KUMAR et al., 2021).

Dessa forma, a deslignificação provoca uma alteração na composição química da parede celular pela remoção de lignina (e por vezes hemicelulose) e por consequência faz com que ocorra um novo arranjo entre as macromoléculas da madeira (KUMAR et al., 2021). Entretanto, é fundamental na funcionalização que a madeira mantenha as fibrilas de celulose alinhadas e a estrutura dos poros após o processo de deslignificação, com uma redução na quantidade de lignina ou, em alguns casos, sem lignina residual (AKPAN et al., 2021).

A manutenção da estrutura da madeira após a deslignificação é desafiadora em função dos complexos formados entre a lignina e os carboidratos que formam a parede celular, dessa forma, diversos métodos de deslignificação foram estudados com o objetivo de provocar a menor alteração na estrutura da madeira mesmo com a remoção da lignina e/ou seus grupos cromóforos (FU, 2018). A estrutura da madeira deslignificada é resultante da combinação entre o tipo de solução deslignificante, a concentração da solução, o tempo de reação e a temperatura empregada no processo (AKPAN et al., 2021).

As soluções que têm sido utilizadas na deslignificação de madeira incluem clorito de sódio, misturas de hidróxido de sódio e sulfito de sódio, solução de hidróxido de sódio, misturas de hidróxido de potássio e sulfito de sódio, misturas de hidróxido de sódio e Na<sub>2</sub>EDTA, solução de ácido peracético, solução de hipoclorito de sódio, misturas de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio, misturas de ácido acético e peróxido de hidrogênio, peróxido de hidrogênio seguidas de irradiação UV (AKPAN et al., 2021).

O processo de deslignificação com hidróxido de sódio e sulfito de sódio é uma réplica da polpação Kraft, um método alcalino, onde ocorrem reações de degradação e condensação da lignina. A deslignificação ocorre por clivagem das ligações não fenólicas  $\beta$ -O-4 e ligações de éteres fenólicos em temperaturas elevadas (entre 140-170 °C) e com aplicação de pressão (AKPAN et al., 2021). O

princípio elementar desses trabalhos é a remoção da lignina do interior da parede celular inspirados nos métodos de produção de polpa celulósica, que frequentemente utilizam hidróxido de sódio (NaOH) e sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) ou clorito de sódio (NaClO<sub>2</sub>) no processo de deslignificação (KUMAR et al., 2021).

Essencialmente, a remoção da lignina aumenta a porosidade da madeira por meio da criação de nanoporos e nano canais na parede celular sustentando a organização hierárquica das fibrilas de celulose, alterando, dessa forma, as suas propriedades ópticas e mecânicas, tais alterações podem ser utilizadas em novas aplicações da madeira (KEPLINGER et al., 2021).

A porosidade criada na deslignificação pode modificar as propriedades térmicas da madeira, uma vez que a remoção de lignina (termo condutora) e aumento de espaços vazios favorecem as propriedades isolantes. A infiltração de polímeros na madeira deslignificada oferece inúmeras possibilidades, desde compósitos leves até madeira transparente. Outra aplicação é a densificação da estrutura deslignificada para obtenção de um material com elevadas propriedades mecânicas (GOLDHAHN et al., 2021).

Em suma, o processo de deslignificação torna a madeira altamente hidrofílica com uma estrutura de celulose alinhada e grupos hidroxila reativos livres, fatores que permitem que a madeira deslignificada seja utilizada como base para o desenvolvimento de vários materiais funcionais: madeira transparente, membranas, isolantes térmicos, células solares, madeira auto-luminosa, madeira superflexível, materiais de armazenamento de energia, fibras têxteis de madeira e muitas outras aplicações relacionadas à substituição de plásticos sintéticos (KUMAR et al., 2021).



## 2 ARTIGO 1 – CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA DE SEIS ESPÉCIES DE EUCALIPTO DIRECIONADA À PROCESSOS DE FUNCIONALIZAÇÃO

### WOOD CHARACTERIZATION OF SIX *Eucalyptus* SPECIES FOR FUNCTIONALIZATION PROCESSES

#### RESUMO

A madeira é um material utilizado pelo homem desde a antiguidade, contudo apresenta algumas desvantagens relacionadas a variação dimensional, degradação por agentes biológico e intemperismo. A fim de solucionar esses problemas, diversas pesquisas na área de modificação e funcionalização da madeira foram realizadas, principalmente com pau-balsa e coníferas, existindo uma lacuna de estudos com espécies de folhosas. Dessa forma o objetivo do presente estudo é a caracterização da madeira de eucalipto para utilização em processos de funcionalização. Para tal, foram caracterizadas a madeira de *E. cloeziana*, *E. dunnii*, *E. grandis*, *E. robusta*, *E. saligna*, *E. urophylla* por meio das seguintes análises: massa específica (12%), molhabilidade, composição química e parâmetros colorimétricos. Dentre os resultados obtidos, destacam-se a madeira de *E. grandis* com a menor massa específica, a maior molhabilidade e o maior teor de holocelulose; e as madeiras de *E. cloeziana* e *E. urophylla* com os menores teores de lignina e as luminosidades mais elevadas. Dessa forma, essas madeiras são as mais indicadas para os processos de funcionalização.

Palavras-chave: modificação da madeira, molhabilidade, propriedades químicas.

#### ABSTRACT

The wood is a material used by man since ancient times, however it has disadvantages related to dimensional variation, degradation by biological agents and weathering. Several research in the wood modification and functionalization area have been carried out in order to solve these problems, mainly with balsa wood and conifers, but there is a lack of studies with hardwood species. Thus, the aim of this study is the characterization of eucalyptus wood for use in functionalization processes. For this purpose, the wood of *E. cloeziana*, *E. dunnii*, *E. grandis*, *E. robusta*, *E. saligna*, *E. urophylla* were characterized through the following analyses: density (12%), wettability, chemical composition, and colorimetric parameters.

Among the results obtained, we highlight the *E. grandis* wood with the lowest density, the highest wettability and the highest holocellulose content; and the *E. cloeziana* and *E. urophylla* woods with the lowest lignin contents and the highest lightness. Thus, these woods are the most indicated for the functionalization processes.

Keywords: wood modification, molhability, chemistry properties.

## INTRODUÇÃO

De maneira geral, a madeira foi sendo classificada empiricamente pelo seu uso cotidiano ao longo da história e apresenta as vantagens de ser renovável, naturalmente abundante, não tóxica, versátil e estruturalmente resistente (AKPAN et al., 2021). Contudo, apresenta as desvantagens de elevada variação dimensional, baixa resistência a biodeterioração e suscetibilidade à degradação pela radiação ultravioleta (JONES e SANDBERG, 2020; ZELINKA et al., 2022).

Com o viés de contornar as desvantagens que a madeira apresenta naturalmente, os pesquisadores Stamm e Tarkow iniciaram estudos de acetilação da madeira no ano de 1946 (HILL, 2006). Desde então o termo “modificação química da madeira” é utilizado, e atualmente, juntamente com a técnicas de tratamentos térmico, de superfície e por impregnação são denominadas genericamente de “modificação da madeira” (SPEAR et al., 2021). Uma definição amplamente aceita para o termo “modificação da madeira” foi apresentado por Callum Hill: “A modificação da madeira envolve a ação de um agente químico, físico ou biológico sobre o material, resultando na melhoria de uma característica desejada durante o tempo de serviço da madeira modificada. A madeira modificada deve ser atóxica sob condições de serviço (...).” (Tradução livre de Hill (2006).

A modificação da madeira pode ocorrer por meio de dois mecanismos diferentes, que se distinguem pela ação sobre a composição química do material, a modificação ativa resulta na alteração química da madeira – por exemplo a degradação de hidroxilas livres –, enquanto a modificação passiva altera as propriedades da madeira sem alterar a sua natureza química – impregnação de um polímero (HILL, 2006; SANDBERG et al., 2017).

Com o avanço das técnicas e controle sobre a modificação da madeira iniciou-se uma caminhada na incorporação de novas funcionalidades à madeira,

assim sendo, pode-se dizer que a modificação da madeira visa a melhoria de uma propriedade desejada, e a funcionalização visa modificar a madeira para ela adquirir uma nova propriedade.

Nesse sentido, diversas pesquisas publicadas na última década demonstraram que modificações químicas e físicas que mantêm a estrutura hierárquica da madeira permitem que sejam adicionadas funcionalidades (AKPAN et al., 2021).

Alguns exemplos de madeira funcionalizada são a madeira transparente pela adição de polímero MMA (LI et al., 2016) ou resina epóxi (ZHU et al., 2016), a madeira anti-chama pela impregnação de partículas minerais (FU et al., 2017), os aerogéis por liofilização (SONG et al., 2018a), a madeira fotônica (XIA et al., 2021b) e a madeira nanogeradora triboelétrica (SUN et al., 2021).

Os estudos que visam a funcionalização da madeira se concentram no uso de pau-balsa e espécies de coníferas do hemisfério Norte, portanto, há uma lacuna no estudo e utilização de madeiras de folhosas. O presente trabalho visa contribuir com informações sobre a utilização da madeira de eucalipto, o gênero mais plantado no Brasil.

Em 2020, 78,2% da área destinada a produção de madeira para fins industriais eram reflorestamentos com espécies do gênero *Eucalyptus*, totalizando 7,47 milhões de hectares plantados (IBÁ, 2021).

Apesar de muitas vezes serem empregadas da mesma forma, as madeiras de diferentes espécies de eucalipto apresentam propriedades tecnológicas distintas, portanto a caracterização dessas madeiras é essencial para indicar os melhores usos de cada espécie.

Dessa forma, o presente estudo tem por objetivo caracterizar a madeira de seis espécies do gênero *Eucalyptus*, para identificar as mais indicadas para serem utilizadas nos processos de funcionalização.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Coleta e preparo do material

Em povoamento experimental da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM, coordenada 29°43'1.95"S, 53°43'33.7"O, altitude de 110 metros, solo argissolo vermelho distrófico e clima subtropical úmido Cfa (ALVARES et al., 2013;

EMBRAPA, 2013), foram amostradas ao acaso cinco árvores de cada espécie (*E. cloeziana*, *E. dunnii*, *E. grandis*, *E. robusta*, *E. saligna*, *E. urophylla*), evitando os indivíduos da borda e aqueles com fustes tortuosos e/ou bifurcados, conforme recomendações da norma American Society for Testing and Materials - D5536 (ASTM, 2010).

Na serra fita vertical do Laboratório de Produtos Florestais (UFSM) a primeira tora (3 metros de comprimento) de cada árvore foi desdobrada em um pranchão central com oito centímetros de espessura, que foram secos ao ar e aplainados para confecção dos corpos de prova.

#### Massa específica aparente a 12% de umidade

Para a determinação da massa específica aparente (ABNT, 1997) as amostras foram mantidas em câmara climatizada (nas condições de 20 °C e 65% de Umidade Relativa do ar) até massa constante. As amostras foram então mensuradas nos três planos anatômicos (longitudinal, radial, transversal) com auxílio de um paquímetro digital com precisão de duas casas decimais.

$$\rho_{ap} = \frac{m_{12}}{V_{12}} \quad (1)$$

Em que:  $\rho_{ap}$  = massa específica aparente (g/cm<sup>3</sup>);  $m_{12}$  = massa da amostra com 12% de umidade, em gramas;  $V_{12}$  = volume da amostra com 12% de umidade, em cm<sup>3</sup>.

#### Molhabilidade em água

A determinação da molhabilidade foi conduzida em um goniômetro DSA25 – Kruss®, pelo método da gota séssil, a fim de obter o ângulo de contato entre a superfície da madeira e a água destilada.

Cinco gotas de água destilada foram depositadas individualmente sobre a superfície tangencial da madeira e foram determinados os ângulos de contato nos tempos 5, 25, 45 e 65 segundos.

### Análise química via úmida

Amostras utilizadas na determinação da massa específica aparente foram reduzidas a palitos, moídas em moinho de facas e classificadas em agitador de peneiras para obtenção da serragem na fração 40/60 mesh.

As análises químicas via úmida seguiram o preconizado pela *Technical Association of the Pulp and Paper Industry* (TAPPI, 1994) e foram determinados os teores de extrativos totais (norma T264 om-97), lignina Klason (T222 – om 88), holocelulose (T009 – om 75) e cinzas (norma T211 om-93), todos em triplicata.

### Análise colorimétrica

A análise colorimétrica foi realizada no espaço de cor CIE-L\*a\*b, utilizando um colorímetro portátil Konica Minolta, modelo CR-400 com abertura de sensor de 8mm, fonte iluminante D65 e ângulo de observação de 2°.

Os parâmetros colorimétricos coletados foram a luminosidade ( $L^*$ ), a coordenada cromática verde-vermelho ( $a^*$ ) e a coordenada cromática azul-amarelo ( $b^*$ ) obtidos diretamente no colorímetro.

### Análise dos dados

Após verificação dos pressupostos para os testes paramétricos – homogeneidade de variância e normalidade dos dados – foi realizada a análise de variância (ANOVA) e foi verificado se os tratamentos diferem entre si por meio da comparação de médias pelo teste F com 5% de probabilidade de erro. Em caso de diferença significativa os dados foram submetidos ao teste de médias de Scott-Knott em 5% de significância, com auxílio do software estatístico Sisvar, versão 5.3.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

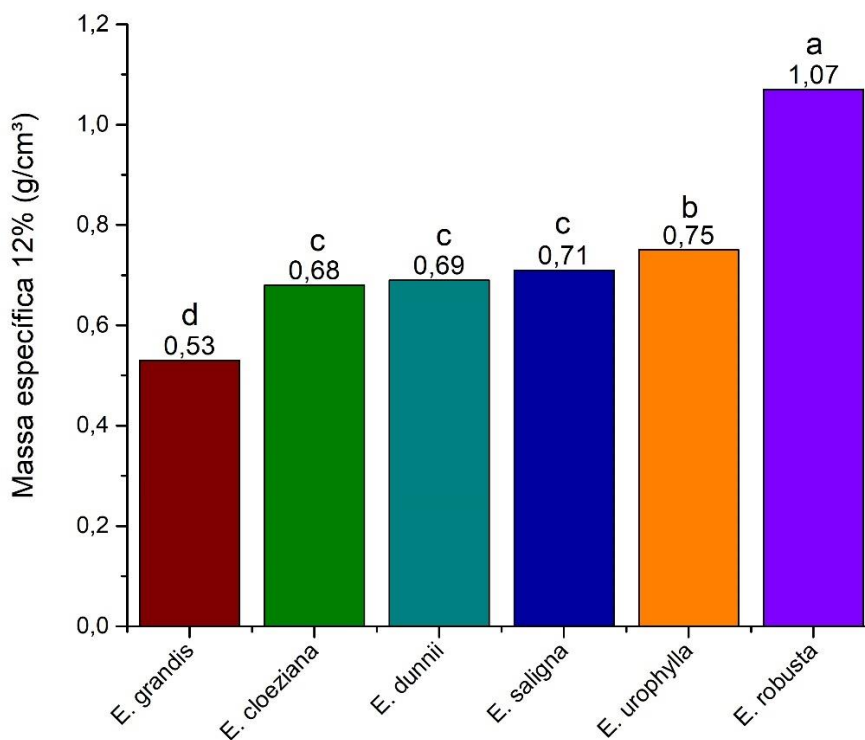
### Massa específica aparente a 12%

A análise de variância (ANOVA) apresentou diferença entre a massa específica aparente da madeira das seis espécies de eucalipto (Apêndice A), enquanto o teste de médias indicou que todas as espécies diferem entre si, exceto pelo grupo formado por *E. cloeziana*, *E. dunnii* e *E. saligna*, conforme apresentado na Figura 1.

O menor valor médio de massa específica aparente entres as espécies estudadas foi obtido nas amostras de *E. grandis* (530 kg/m<sup>3</sup>), por outro lado a

madeira de *E. robusta* apresentou a maior média para a referida análise, com valor de 1070 kg/m<sup>3</sup>.

Figura 1 – Comparação de médias pelo teste Scott-Knott para a massa específica aparente a 12% da madeira de seis espécies do gênero *Eucalyptus*



Fonte: Acervo do autor.

A massa específica da madeira representa a quantidade de parede celular existente em um determinado volume, portanto, quanto maior o valor da massa específica, maior será quantidade de material lenhoso e, conseqüentemente, menor o espaço vazio (ZAQUE et al., 2018).

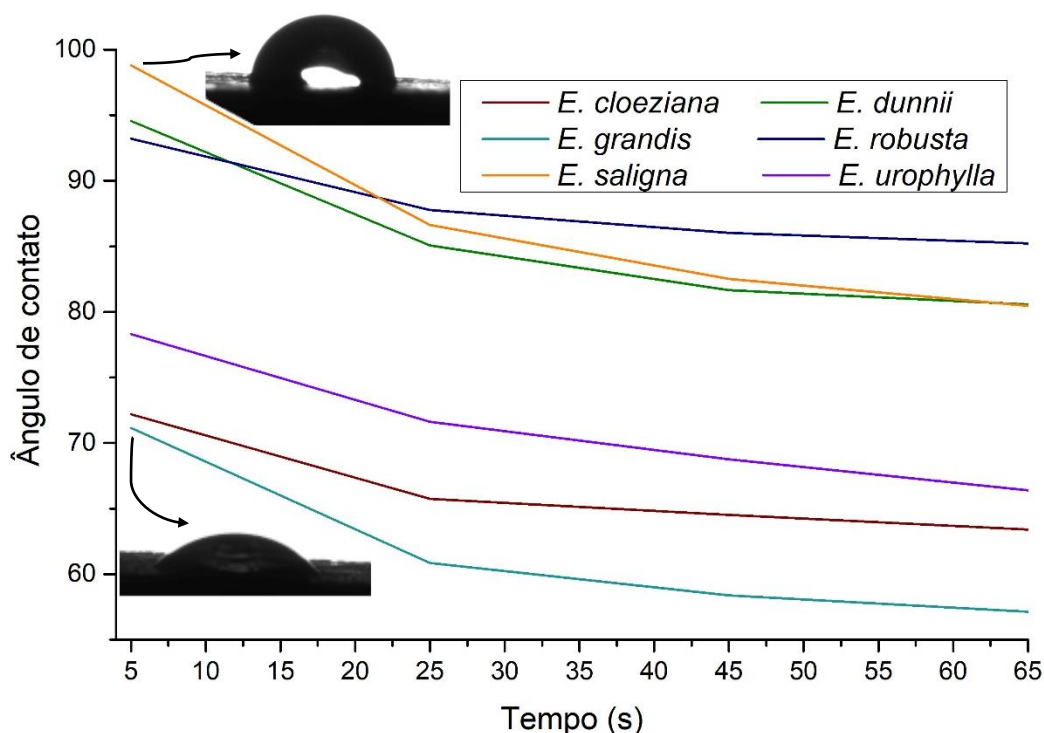
Dessa forma, a qualidade da madeira pode ser inferida pela sua massa específica, uma vez que esta está fortemente correlacionada com as demais propriedades físicas e propriedades mecânicas da madeira (ELEOTÉRIO et al., 2014). De forma análoga, a Tabela 9 da NBR 7190 (ABNT, 1997), apresenta quatro classes de resistência com seus respectivos valores de referência de massa específica aparente (12%). Conforme a tabela supracitada, as madeiras de *E. cloeziana*, *E. dunnii*, *E. saligna* e *E. urophylla* pertencem a classe C30, a madeira de *E. grandis* à classe C20 e representando a classe C60 a madeira de *E. robusta*.

Com auxílio da Tabela 9, pode-se prever que as madeiras que se enquadram na classe C20 apresentarão melhor resultado nos processos que envolvam a infiltração de fluidos na madeira. Uma vez que a madeira com menor resistência mecânica possui menor quantidade de parede celular para ser rompida. Portanto, as madeiras da classe C20 apresentarão maior quantidade de espaços vazios que favorecem a penetração dos reagentes no interior da madeira e consequente vantagem nos processos de funcionalização.

### Molhabilidade em água

As madeiras do gênero *Eucalyptus* submetidas ao ensaio de molhabilidade podem ser divididas em dois grupos: o primeiro, composto pelas espécies *E. dunnii*, *E. robusta* e *E. saligna*, que apresentaram os maiores valores médios de ângulo de contato e o segundo, representado pelas espécies *E. cloeziana*, *E. urophylla* e *E. grandis* que apresentaram a maior molhabilidade em água, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Variação no ângulo de contato da madeira de seis espécies do gênero *Eucalyptus* em função do tempo



Fonte: Acervo do autor.

A madeira de *E. grandis* obteve a maior molhabilidade entre todas as madeiras analisadas, com ângulo de contato inicial de 71,16° (5 segundos) e final de 57,13° (65 segundos). Por outro lado, o maior valor encontrado foi o de 98,79° para a madeira de *E. saligna* no tempo de 5 segundos.

A molhabilidade é resultante das interações intermoleculares entre um líquido e um sólido, dessa forma, reflete a habilidade que um determinado líquido tem de se difundir na superfície de um material sólido; é expressa no valor do ângulo formado entre a gota e superfície do material e permite estimar a penetração de um líquido (FRIHART e HUNT, 2010; KRÜSS, 2011; WANG et al., 2017). Os fatores que interferem a molhabilidade da madeira são a massa específica, o teor de umidade, a rugosidade da superfície e a quantidade de extrativos (SANTOS e GARCIA, 2019).

As madeiras do grupo composto pelas espécies *E. dunnii*, *E. robusta* e *E. saligna* restringiram o espalhamento da água sobre a suas superfícies (ângulos próximos de 90°) possivelmente por apresentarem os maiores teores de extrativos e elevada massa específica.

Por outro lado, o segundo grupo, apresentou os menores ângulos de contato (próximo de 70°), evidenciando a maior molhabilidade destas madeiras pela água. Indicando, dessa forma, que o tempo de penetração dos reagentes ao interior da madeira deverá ser menor, facilitando os processos de funcionalização.

#### Análise química via úmida

Os teores de extrativos, lignina, holocelulose e cinzas das seis espécies de eucalipto apresentaram significância na análise de variância (Apêndice B), assim sendo, os valores médios foram desmembrados pelo teste de Scott-Knott e estão apresentados na Tabela 1.

As madeiras das seis espécies de eucalipto apresentaram teores de extrativos distintos, destacando o menor valor encontrado para a espécie *E. urophylla*. Para o teor de cinzas a madeira de *E. robusta* obteve o maior valor e as madeiras de *E. cloeziana*, *E. dunnii*, *E. saligna* e *E. urophylla* apresentaram teor abaixo de 0,1%. A madeira com maior teor de holocelulose foi a de *E. urophylla*, seguida pelas de *E. grandis* e *E. cloeziana*, enquanto os menores teores de lignina foram encontrados nas madeiras *E. cloeziana*, e *E. urophylla*, seguidos por *E. dunnii* e *E. grandis*.



Tabela 1 – Resumo estatístico da análise química via úmida da madeira de seis espécies de eucalipto

<b>Espécie</b>	<b>Extrativos (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>	<b>Holocelulose (%)</b>	<b>Cinzas (%)</b>
<i>E. cloeziana</i>	5,07 d	22,45 d	78,02 b	0,02 e
<i>E. dunnii</i>	6,37 c	24,95 c	75,28 c	0,05 d
<i>E. grandis</i>	3,82 e	24,79 c	79,49 a	0,15 b
<i>E. robusta</i>	7,29 b	30,10 a	71,75 d	0,39 a
<i>E. saligna</i>	9,77 a	27,63 b	72,95 d	0,04 d
<i>E. urophylla</i>	3,05 f	23,13 d	80,79 a	0,08 c

Em que: Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade. Fonte: Acervo do autor.

As propriedades macroscópicas da madeira são resultado da sua composição química e interação entre os seus polímeros estruturais, portanto, a modificação em qualquer desses compostos resultará em alterações desejáveis ou indesejáveis na madeira.

Desse modo, diversas pesquisas buscam modificar a madeira de forma a proporcionar alterações desejáveis, que resultem no incremento das características pertinentes para um determinado propósito, conforme relatado por Zelinka et al. (2022), Spear et al. (2021), Sandberg et al. (2017) e Hill (2006).

A grande maioria dos métodos de modificação da madeira publicados envolveram reações e/ou degradação dos grupos hidroxila presentes nos polímeros estruturais, visando a melhoria da estabilidade dimensional, maior resistência aos microorganismos xilófagos e aos agentes intemperizadores (HILL, 2006; SANDBERG et al., 2017).

Contudo, uma nova geração de produtos à base de madeira se diferencia das anteriores por modificar de forma seletiva e controlada os polímeros da parede celular da madeira mantendo uma matriz rica em holocelulose com sua estrutura anatômica e hierárquica inalterada (SONG et al., 2018b; CHEN et al., 2020; XIA et al., 2021a).

Nessa nova abordagem, são desejáveis madeiras que apresentem elevados teores de celulose e hemicelulose (holocelulose) e, baixos teores de extrativos e lignina. Portanto, entre as espécies analisadas o *E. grandis* e o *E. urophylla* se

destacam por apresentarem a maior quantidade de holocelulose e a menor quantidade de extrativos, e o *E. cloeziana* pela menor quantidade de lignina.

#### Análise colorimétrica

Os três parâmetros colorimétricos ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) avaliados apresentaram diferença significativa na análise de variância (Apêndice C) e a distinção entre as espécies foi obtida por meio do teste de médias de Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ), conforme Tabela 2.

Os maiores valores para luminosidade ( $L$ ) foram encontrados para as madeiras de *E. urophylla* e *E. cloeziana*, indicando que são madeiras claras e tendem a tons esbranquiçados.

A madeira de *E. robusta* apresentou o maior valor na coordenada cromática verde-vermelho ( $a^*$ ) em função da sua cor avermelhada mais acentuada. Os menores valores de  $a^*$  foram encontrados para as madeiras de *E. cloeziana* e *E. urophylla* corroborando que são madeiras claras.

Para a coordenada cromática  $b^*$  (que avalia as tonalidades no eixo azul-amarelo) os resultados foram semelhantemente aos da coordenada  $a^*$ , onde as madeiras de *E. cloeziana* e *E. urophylla* obtiveram os menores valores, e o *E. saligna* apresentou o maior valor.

Tabela 2 – Resumo estatístico dos parâmetros colorimétricos de seis espécies do gênero *Eucalyptus*

<b>Espécie</b>	<b>L</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
<i>E. cloeziana</i>	75,04 a	6,28 e	19,49 d
<i>E. dunnii</i>	65,17 d	14,89 b	23,10 a
<i>E. grandis</i>	70,78 b	11,47 c	22,01 b
<i>E. robusta</i>	55,72 d	15,61 a	22,43 b
<i>E. saligna</i>	68,01 c	14,68 b	23,34 a
<i>E. urophylla</i>	75,30 a	8,95 d	20,38 c

Em que:  $L^*$  = Luminosidade;  $a^*$  = coordenada cromática verde-vermelho;  $b^*$  = coordenada cromática azul-amarelo. Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Scott-Knott ao nível de 95% de probabilidade. Fonte: Acervo do autor.

Analisando os parâmetros colorimétricos conjuntamente com a caracterização química via úmida, pode-se observar uma relação positiva entre as madeiras com os

maiores valores nas coordenadas cromáticas ( $a^*$  e  $b^*$ ) e aquelas com maior teor de extrativo, evidenciando que os componentes da madeira responsáveis por sua coloração são os extrativos (KLOCK et al., 2005).

Dessa forma, as madeiras com valores de luminosidade elevados e com valores baixos nas coordenadas cromáticas tendem a apresentarem resultados mais satisfatórios nos processos de modificação da madeira.

## CONCLUSÃO

Foi realizada a caracterização da madeira de seis espécies do gênero *Eucalyptus*, por meio da determinação da massa específica, molhabilidade, composição química e parâmetros colorimétricos.

A madeira de *E. grandis* é a mais indicada para os processos de funcionalização por apresentar a massa específica mais baixa, teor de extrativos baixo, a maior molhabilidade e elevada luminosidade.

As madeiras das espécies *E. cloeziana* e *E. urophylla* também são indicadas por apresentarem elevada molhabilidade, os menores teores de lignina e os maiores teores de holocelulose e as maiores luminosidades.

As madeiras *E. dunnii*, *E. robusta* e *E. saligna* não são indicadas para os processos de funcionalização por apresentarem os piores resultados na caracterização.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pela CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).

## REFERÊNCIAS

ABNT, A. B. D. N. T. **NBR 7190: Projeto de estruturas de madeira**. Rio de Janeiro, Brasil 1997.

AKPAN, E. I.; WETZEL, B.; FRIEDRICH, K. Eco-friendly and sustainable processing of wood-based materials. **Green Chemistry**, v. 23, n. 6, p. 2198-2232, 2021. ISSN 1463-9262. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/D0GC04430J> >.

ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; DE MORAES GONÇALVES, J. L.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 17, 2013.

ASTM, A. S. F. T. A. M. **Anual Book of ASTM Standart**. Standard practice for sampling forest trees for determination of clear wood properties: D5536 - 94. West Conshohocken 2010.

CHEN, C.; KUANG, Y.; ZHU, S.; BURGERT, I.; KEPLINGER, T.; GONG, A.; LI, T.; BERGLUND, L.; EICHHORN, S. J.; HU, L. Structure–property–function relationships of natural and engineered wood. **Nature Reviews Materials**, v. 5, n. 9, p. 642-666, 2020/09/01 2020. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0195-z> >.

ELEOTÉRIO, J. R.; REICHERT, D.; HORNBURG, K. F.; MENEGUELLI, I. Massa específica e retratibilidade da madeira de seis espécies de eucalipto cultivadas no litoral de Santa Catarina. **Floresta**. v. 45, n. 2, p. 8, 2014. ISSN 1982-4688. Disponível em: < <https://revistas.ufpr.br/floresta/article/view/34699> >.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Distrito Federal, Brasil: EMBRAPA, 2013.

FRIHART, C. R.; HUNT, C. G. Adhesives with wood materials: bond formation and performance. In: (Ed.). **Wood Handbook: Wood as an engineering material**: USDA / Forest Service, 2010.

FU, Q.; MEDINA, L.; LI, Y.; CAROSIO, F.; HAJIAN, A.; BERGLUND, L. A. Nanostructured Wood Hybrids for Fire-Retardancy Prepared by Clay Impregnation into the Cell Wall. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 41, p. 36154-36163, 2017. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10008> >.

HILL, C. A. S. **Wood modification: chemical, thermal and other processes**. John Wiley & Sons Ltd, 2006.

IBÁ, I. B. D. Á. **Relatório Anual IBÁ 2021**. São Paulo, Brasil, p.176. 2021

JONES, D.; SANDBERG, D. A Review of Wood Modification Globally – Updated Findings from COST FP1407. **Interdisciplinary Perspectives on the Built Environment**, v. 1, n. 1, 2020.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. Universidade Federal do Paraná, 2005.

KRÜSS, G. M. B. H. **Software for drop shape analysis DAS 1 v 1.92 for contact angle measurements systems**. 2011.

LI, Y.; FU, Q.; YU, S.; YAN, M.; BERGLUND, L. Optically Transparent Wood from a Nanoporous Cellulosic Template: Combining Functional and Structural Performance.

**Biomacromolecules**, v. 17, n. 4, p. 1358-1364, 2016. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00145> >.

SANDBERG, D.; KUTNAR, A.; MANTANIS, G. Wood modification technologies - a review. **iForest - Biogeosciences and Forestry**, v. 10, n. 6, p. 895-908, 2017. Disponível em: < <https://iforest.sisef.org/contents/?id=ifor2380-010> >.

SANTOS, W. A.; GARCIA, R. A. Efeito da densidade e da cor na molhabilidade da superfície de madeiras de eucalipto. **Scientia forestalis**, v. 47, n. 122, p. 10, 2019.

SONG, J.; CHEN, C.; YANG, Z.; KUANG, Y.; LI, T.; LI, Y.; HUANG, H.; KIERZEWSKI, I.; LIU, B.; HE, S.; GAO, T.; YURUKER, S. U.; GONG, A.; YANG, B.; HU, L. Highly Compressible, Anisotropic Aerogel with Aligned Cellulose Nanofibers. **ACS Nano**, v. 12, n. 1, p. 140-147, 2018a. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04246> >.

SONG, J.; CHEN, C.; ZHU, S.; ZHU, M.; DAI, J.; RAY, U.; LI, Y.; KUANG, Y.; LI, Y.; QUISPE, N.; YAO, Y.; GONG, A.; LEISTE, U. H.; BRUCK, H. A.; ZHU, J. Y.; VELLORE, A.; LI, H.; MINUS, M. L.; JIA, Z.; MARTINI, A.; LI, T.; HU, L. Processing bulk natural wood into a high-performance structural material. **Nature**, v. 554, n. 7691, p. 224-228, 2018b. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/nature25476> >.

SPEAR, M. J.; CURLING, S. F.; DIMITRIOU, A.; ORMONDROYD, G. A. Review of Functional Treatments for Modified Wood. **Coatings**, v. 11, n. 3, p. 327, 2021. Disponível em: < <https://www.mdpi.com/2079-6412/11/3/327> >.

SUN, J.; TU, K.; BÜCHELE, S.; KOCH, S. M.; DING, Y.; RAMAKRISHNA, S. N.; STUCKI, S.; GUO, H.; WU, C.; KEPLINGER, T.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; BURGERT, I.; PANZARASA, G. Functionalized wood with tunable tribopolarity for efficient triboelectric nanogenerators. **Matter**, v. 4, n. 9, p. 3049-3066, 2021. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.07.022> >.

TAPPI. **Test methods 1994**. 1994.

WANG, X.; WANG, F.; YU, Z.; ZHANG, Y.; QI, C.; DU, L. Surface free energy and dynamic wettability of wood simultaneously treated with acidic dye and flame retardant. **Journal of Wood Science**, v. 63, n. 3, p. 271-280, 2017. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s10086-017-1621-8> >.

XIA, Q.; CHEN, C.; LI, T.; HE, S.; GAO, J.; WANG, X.; HU, L. Solar-assisted fabrication of large-scale, patternable transparent wood. **Science Advances**, v. 7, n. 5, 2021a. Disponível em: < <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/sciadv.abd7342> >.

XIA, Q.; CHEN, C.; YAO, Y.; HE, S.; WANG, X.; LI, J.; GAO, J.; GAN, W.; JIANG, B.; CUI, M.; HU, L. In Situ Lignin Modification toward Photonic Wood. **Advanced Materials**, v. 33, n. 8, p. 2001588, 2021b. ISSN 0935-9648. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202001588> >.

ZAQUE, L. A. M.; FERREIRA, M. D.; MELO, R. R. Variação radial e longitudinal da massa específica básica da madeira de *Araucaria angustifolia* com diferentes idades. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 38, 2018. Disponível em: < <https://pfb.cnpf.embrapa.br/pfb/index.php/pfb/article/view/1368> >.

ZELINKA, S. L.; ALTGEN, M.; EMMERICH, L.; GUIGO, N.; KEPLINGER, T.; KYMÄLÄINEN, M.; THYBRING, E. E.; THYGESEN, L. G. Review of Wood Modification and Wood Functionalization Technologies. **Forests**, v. 13, n. 7, p. 1004, 2022. Disponível em: < <https://www.mdpi.com/1999-4907/13/7/1004> >.

ZHU, M.; SONG, J.; LI, T.; GONG, A.; WANG, Y.; DAI, J.; YAO, Y.; LUO, W.; HENDERSON, D.; HU, L. Highly Anisotropic, Highly Transparent Wood Composites. **Advanced Materials**, v. 28, n. 26, p. 5181-5187, 2016. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201600427> >.

## APÊNDICES

Apêndice A – Análise de variância para massa específica aparente (12%) da madeira de seis espécies do gênero *Eucalyptus*.

FV	GL	SQ	QM	F <sub>calculado</sub>
Espécie	5	3,189627	0,637925	128,494*
Resíduo	114	0,565970	0,004965	-
Total corrigido	119	3,755597	-	-

Em que: FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; SQ = Soma de quadrados; QM = Quadrado médio; <sup>ns</sup> = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro; \* = Significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro.

Apêndice B – Análise de variância para análise química via úmida da madeira de seis espécies do gênero *Eucalyptus*.

Parâmetro	FV	GL	SQ	QM	F <sub>calculado</sub>
Extrativos (%)	Espécie	5	90,751717	18,150343	798,012*
	Resíduo	12	0,272933	0,022744	-
	Total corrigido	17	91,024650	-	-
Lignina (%)	Espécie	5	124,183761	24,836752	74,497*
	Resíduo	12	4,000733	0,333394	-
	Total corrigido	17	128,184494	-	-
Holocelulose (%)	Espécie	5	198,620911	39,724182	65,166*
	Resíduo	12	7,315067	0,609589	-
	Total corrigido	17	205,935978	-	-
Cinzas (%)	Espécie	5	0,285844	0,057169	643,150*
	Resíduo	12	0,001067	0,000089	-
	Total corrigido	17	0,286911	-	-

Em que: FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; SQ = Soma de quadrados; QM = Quadrado médio; <sup>ns</sup> = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro; \* = Significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro.

Apêndice C – Análise de variância para análise colorimétrica da madeira de seis espécies do gênero *Eucalyptus*.

Parâmetro	FV	GL	SQ	QM	F <sub>calculado</sub>
Luminosidade (L)	Espécie	5	4294,43423	858,88684	137,619*
	Resíduo	89	555,45394	6,24105	-
	Total corrigido	94	4849,88817	-	-
Coordenada a*	Espécie	5	1133,53055	226,70611	266,549*
	Resíduo	89	75,696536	0,850523	-
	Total corrigido	94	1209,2271	-	-
Coordenada b*	Espécie	5	189,088262	37,817652	33,335*
	Resíduo	89	100,968317	1,134475	-
	Total corrigido	94	290,056579	-	-

Em que: FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; SQ = Soma de quadrados; QM = Quadrado médio; <sup>ns</sup> = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro; \* = Significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro.



### 3 ARTIGO 2 – OBTENÇÃO DE MADEIRA FOTÔNICA ASSISTIDA POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA ULTRAVIOLET RADIATION ASSISTED PHOTONIC WOOD OBTAINING

#### RESUMO

O desenvolvimento de novos produtos à base de madeira deslignificada tem sido relatado em diversas pesquisas, contudo, o processo de remoção da lignina ainda é oneroso e demanda elevada quantidade de reagentes químicos. No presente trabalho uma técnica alternativa de modificação da lignina foi empregada. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi obter e caracterizar a madeira fotônica de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla* e *Ochroma pyramidale* por meio da modificação da lignina por oxidação fotocatalítica assistida por radiação ultravioleta. Para tal, foi pulverizado peróxido de hidrogênio em amostras de 135 x 20 x 2 mm<sup>3</sup> e expostas à radiação ultravioleta por duas e quatro horas. Após, as amostras foram caracterizadas pelo teor de extrativos, teor de lignina, espectroscopia no infravermelho, colorimetria, massa específica básica e flexão estática. Foram obtidas madeiras fotônicas com retenção de lignina superior a 70% e que apresentam picos no espectro infravermelho referentes ao esqueleto aromático da lignina. A modificação da lignina e degradação de grupos cromóforos e extrativos, provocaram o branqueamento das madeiras que apresentaram redução dos valores das coordenadas cromáticas e aumento dos valores de luminosidade (>93). A presença de lignina e coloração branca das madeiras fotônicas obtidas indicam o êxito da técnica empregada na modificação da lignina.

Palavras-chave: Modificação da lignina; grupos cromóforos; oxidação por fotocatalise

#### ABSTRACT

The development of new products based on delignified wood has been reported in several research, however, the lignin removal process is still onerous and demands high quantity of chemical reagents. In the present study an alternative lignin modification technique was used. Therefore, the aim of the present study was to obtain and to characterize the photonic wood from *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla* and *Ochroma pyramidale* through the modification of lignin by

photocatalytic oxidation assisted by ultraviolet radiation. For this purpose, hydrogen peroxide was sprayed on 135 x 20 x 2 mm<sup>3</sup> samples and exposed to ultraviolet radiation for two and four hours. After that, the samples were characterized by extractive content, lignin content, infrared spectroscopy, colorimetry, basic density and static bending. It was obtained photonic woods with lignin retention higher than 70% and present peaks in the infrared spectrum referring to the aromatic skeleton of the lignin. The lignin modification and degradation of chromophore groups and extractives caused the bleaching of the woods which showed reduction of the values of chromatic coordinates and increase of the luminosity values (>93). The presence of lignin and whiteness of the obtained photonic woods indicate the success of the applied technique in the lignin modification.

Keywords: Lignin modification; chromophore groups; photocatalytic oxidation

## INTRODUÇÃO

A madeira é um material lignocelulósico complexo, heterogêneo e poroso, com uma estrutura hierárquica formada por microfibrilas celulósicas emaranhadas numa matriz de lignina e hemicelulose (KUMAR et al., 2021). Tais características aliadas ao fato de ser renovável, biodegradável e amplamente distribuída em todo globo terrestre, tornam a madeira uma excelente matéria prima para o desenvolvimento de produtos sustentáveis e ambientalmente corretos (SONG et al., 2018a; XIA et al., 2021b).

Nesse sentido, aliar a estrutura hierárquica da madeira com a sua funcionalização tem sido o objetivo de diversas pesquisas, tais como a obtenção de madeira transparente pela adição de polímero MMA (LI, YUANYUAN et al., 2016) ou resina epóxi (ZHU et al., 2016), da super madeira pela densificação (SONG et al., 2018b), da madeira anti-chama pela impregnação de partículas minerais (FU et al., 2017; ZHANG et al., 2021) e dos aerogéis por liofilização (SONG et al., 2018a).

O princípio elementar desses trabalhos é a remoção da lignina do interior da parede celular inspirados nos métodos de produção de polpa celulósica, frequentemente pelo processo de deslignificação com hidróxido de sódio ou com clorito de sódio (KUMAR et al., 2021). No trabalho de Yaddanapudi et al. (2017), os autores utilizaram uma solução de clorito de sódio (5%) a 95 °C por 12 horas, de forma semelhante Li, Yuanyuan et al. (2016) apresentam a deslignificação em

solução de clorito de sódio (1%) a 80 °C por 6 e 12 horas, enquanto Fu et al. (2017) demonstram a deslignificação em solução de ácido paracético (4%) sob aquecimento a 80 °C por 3, 6 e 12 horas conforme o tamanho das amostras.

Infelizmente, tais métodos demandam grande quantidade de reagentes químicos e consequente geração de resíduos líquidos, além do elevado consumo de energia elétrica e água no processo de deslignificação.

A deslignificação tem por objetivo remover da madeira os grupos cromóforos presentes na lignina, pois esses apresentam elevada absorção da luz e promovem alteração na cor da madeira, características indesejáveis às propriedades ópticas de materiais, como a madeira transparente e a madeira fotônica (WU et al., 2021; XIA et al., 2021b).

Contudo, pesquisas recentes demonstram que não é necessário remover toda lignina da madeira, mas modifica-la de forma a torná-la incolor mantendo sua estrutura aromática (SUBBA RAO et al., 2019; XIA et al., 2021a).

Portanto, no presente trabalho é apresentada a modificação da lignina através do pincelamento de solução alcalina e pulverização do agente oxidante como alternativa ao oneroso processo de deslignificação, de forma a não produzir resíduos líquidos e com baixo consumo energético. Dessa forma, o presente estudo tem por objetivo obter e caracterizar a madeira fotônica de eucalipto e pau-balsa proveniente da modificação da lignina por oxidação fotocatalítica assistida por radiação ultravioleta (UV-A e UV-B).

## MATERIAL E MÉTODOS

### Preparo das amostras e modificação da lignina

As madeiras de eucalipto (*E. grandis* e *E. urophylla*) provêm de um povoamento experimental nas coordenadas 29°43'1.95"S e 53°43'33.7"O, altitude de 110 metros e 21 anos de idade. A primeira tora de cinco árvores foi desdobrada em pranchões de 8 cm e secos ao ar, para posterior confecção dos corpos de prova. As peças de madeira de pau balsa (*Ochroma pyramidale*), de origem equatoriana, foram compradas na empresa Primazia Hobby, nas dimensões de 500 x 100 x 2 mm<sup>3</sup> (longitudinal x tangencial x radial) e secas ao ar.

Em posse das madeiras, na marcenaria do Laboratório de Produtos Florestais (LPF) foram confeccionados seis corpos de prova de 135 x 20 x 2 mm<sup>3</sup>, por tratamento, totalizando 54 amostras.

## Modificação da lignina

No processo de modificação da lignina, 12 amostras de cada espécie foram pinceladas com 120 mL de solução de hidróxido de sódio (10% - Dinâmica®), seguidas de aplicação de peróxido de hidrogênio (35% - Neon®) por pulverização e expostas a luz ultravioleta artificial, emitida por lâmpada incandescente de 13,6W UV-A e 3,0W UV-B da marca Osram®, modelo ultra-vitalux, produzida na Eslováquia. Foram testados dois distintos períodos de exposição a luz ultravioleta, duas (B2, G2 e U2) e quatro horas (B4, G4, U4), com reaplicação de peróxido de hidrogênio no intervalo de 60 minutos.

## Caracterização

### Análise química via úmida

Amostras utilizadas nos ensaios mecânicos foram reduzidas a palitos, moídas em moinho de facas e classificadas em agitador de peneiras para obtenção da serragem na fração 40/60 mesh.

O teor de extrativos foi realizado conforme a norma TAPPI T264 cm-97 e o teor de lignina Klason seguiu o recomendado pela norma TAPPI (T222 om-02), com adaptações. Foi pesado 0,2g de madeira livre de extrativos e reagido com 3,0mL de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72%) por 2 horas, com agitação em banho frio sob temperatura de 20°C. Após, a solução foi diluída até uma concentração de ácido sulfúrico a 3% e mantida sob fervura por 4 horas. Por fim, as amostras foram filtradas em cadinho filtrante e determinada o teor de lignina por gravimetria.

### Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Na análise de espectroscopia no infravermelho foi utilizada a fração das amostras que passaram pela peneira de 60 mesh, onde aproximadamente 1 mg de amostra foi misturada com 100 mg de KBr e prensadas (8 ton) para formar finas pastilhas.

As pastilhas de KBr foram empregadas na coleta dos espectros no infravermelho pelo método de transmitância direta em espectrofotômetro IR Prestige, da marca Shimadzu, na faixa de 400 a 4500 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e 45 leituras por amostra. Foram ajustadas a linha base dos espectros e reduzido o ruído em 20 a 25 pontos (smoothing).

### Colorimetria

Para cada tratamento foram realizadas seis leituras dos parâmetros luminosidade (L), coordenada cromática a\* e coordenada cromática b\* com auxílio de um espectrofotômetro Konica Minolta CM-600d, com fonte iluminante D65, pertencente ao Núcleo de Melhoramento e Propagação Vegetativa de Plantas (MPVP) da Universidade Federal de Santa Maria.

### Massa específica básica

A partir das amostras de 135 x 20 x 2 mm<sup>3</sup> foram confeccionadas amostras de 20 x 20 x 2 mm<sup>3</sup> livres de defeitos. A massa específica básica ( $\rho_{básica}$ ) foi calculada pela equação 1.

$$\rho_{básica} = \frac{M_{seca}}{V_{saturado}} \quad (1)$$

### Propriedades mecânicas

As amostras foram submetidas ao ensaio de flexão estática conforme as orientações da norma ASTM D 143, em máquina universal de ensaios (EMIC), modelo ML 200, com obtenção automática dos dados de módulo de ruptura (MOR) e módulo de elasticidade (MOE) por meio do software Tesc, pertencente ao Laboratório de Tecnologia de Produtos Florestais, da UFSM, *campus* Frederico Westphalen.

Em virtude das dimensões das amostras, foram adaptadas a distância entre apoios e a velocidade do ensaio, adotando os seguintes parâmetros: 28 mm de vão e velocidade de 0,1 mm/min.

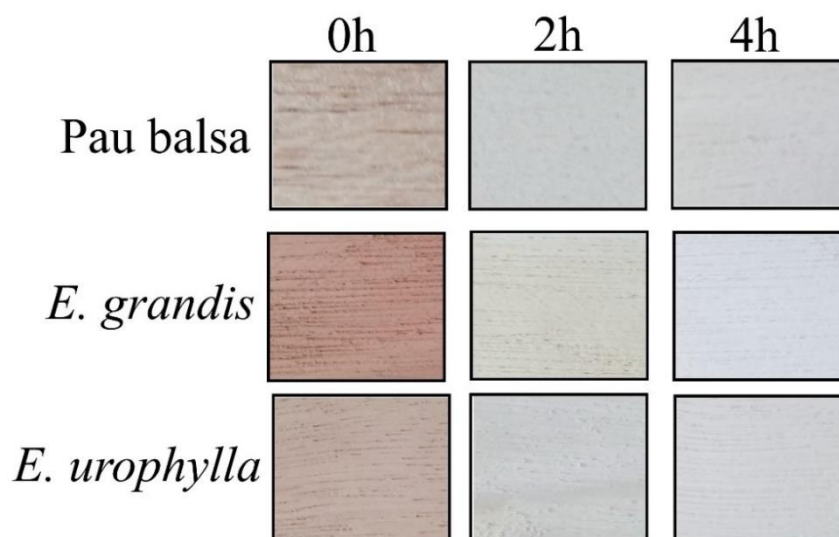
### Análise dos dados

Após verificação dos pressupostos para os testes paramétricos – homogeneidade de variância e normalidade dos dados – foi realizada a análise de variância (ANOVA) e foi verificado se os tratamentos diferem entre si por meio da comparação de médias pelo teste F com 5% de probabilidade de erro. Em caso de diferença significativa os dados foram submetidos ao teste de médias de Scott-Knott em 5% de significância, com auxílio do software estatístico Sisvar, versão 5.3.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de modificação da lignina por oxidação fotocatalítica ocorre no interior da madeira pela penetração dos reagentes sem a necessidade de isolamento prévio dos polímeros, dessa forma, a estrutura da madeira orientada longitudinalmente não é destruída, como pode ser observado na Figura 1. Visualmente, nota-se a mudança de coloração após a exposição à radiação ultravioleta em todos os tratamentos, com descoloração da madeira diretamente proporcional ao tempo de exposição.

Figura 1 – Aspecto visual das madeiras com e sem modificação da lignina



Onde: 0h = *in natura*; 2h = duas horas de exposição à radiação UV; 4h = quatro horas de exposição à radiação UV. Fonte: Acervo do autor.

A descoloração da madeira é resultado de uma sequência de reações químicas que modificam a estrutura da lignina e degradam compostos que dão cor à madeira, como os extrativos e grupos cromóforos. Portanto, foi realizada a caracterização química das madeiras *in natura* e modificadas pela determinação dos teores de extrativos e lignina, descritos na Tabela 1, e pela espectroscopia no infravermelho (Figura 2).

Inicialmente, a radiação ultravioleta interage com as estruturas fotossensíveis da lignina causando a sua foto-clivagem, ou seja, a quebra de duplas ligações conjugadas, formando nessa etapa radicais cromóforos (COGULET et al., 2016; QIU et al., 2018). Simultaneamente, a decomposição do peróxido de hidrogênio é acelerada

pela radiação ultravioleta, formando o radical oxigênio, altamente reativo e oxidativo (LI, YANNA et al., 2016). Por fim, ocorre a oxidação fotocatalítica dos radicais oriundos da lignina pela ação do oxigênio formando carboxilas não-conjugadas (LI et al., 2017; QIU et al., 2018; XIA et al., 2021b).

O teor de lignina nas madeiras modificadas diminuiu em função de sua degradação parcial, porém, a retenção de lignina nas madeiras fotônicas de eucalipto foi superior a 75% (tratamentos G4 e U4) e de aproximadamente 70% na proveniente de pau-balsa (B2), valores próximos ao obtido por (Xia et al. (2021b)), que realizaram modificação da lignina em pau-balsa e obtiveram retenção de 80%.

Tabela 1 – Resumo estatístico dos teores de extrativos e de lignina da madeira *in natura* e modificada

<b>Tratamento</b>	<b>Extrativos (%)</b>	<b>Lignina (%)</b>
<b>B0</b>	1,29 h	12,82 d
<b>B2</b>	21,32 a	8,99 e
<b>B4</b>	19,48 b	4,83 f
<b>G0</b>	3,17 g	24,18 a
<b>G2</b>	12,45 d	20,73 b
<b>G4</b>	14,42 c	18,41 c
<b>U0</b>	3,69 g	22,03 b
<b>U2</b>	7,62 f	19,18 c
<b>U4</b>	9,49 e	17,31 c

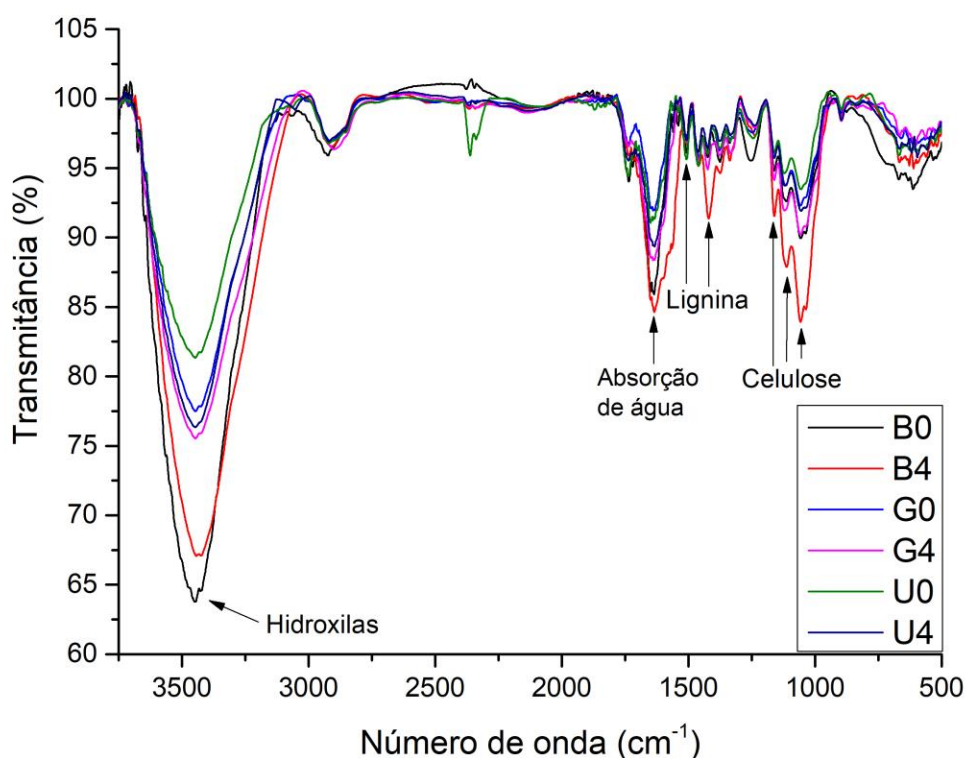
Onde: B = Pau-balsa; G = *E. grandis*; U = *E. urophylla*; 0 = *in natura*; 2 = duas horas de exposição à radiação UV; 4 = quatro horas de exposição à radiação UV. Letras iguais na coluna não apresentam diferença estatística no teste de médias Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). Fonte: Acervo do autor.

Os picos em  $1416\text{ cm}^{-1}$  e  $1507\text{ cm}^{-1}$  representam deformações de ligações C-H e vibração das ligações do esqueleto aromático, respectivamente, confirmando que a estrutura da lignina foi preservada nas madeiras fotônicas (Figura 2).

A redução do teor de lignina é maior conforme o tempo de exposição à radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio aumenta, tal redução ocorre em função da reação do oxigênio livre com a lignina formando pequenas moléculas pela oxidação ou abertura de anéis aromáticos (LI, YANNA et al., 2016; QIU et al., 2018) bem como pela fotodegradação causada pela UV (COGULET et al., 2016). A abertura dos anéis aromáticos é evidenciada pela diminuição da intensidade do pico  $1507\text{ cm}^{-1}$  para as madeiras modificadas.

Os compostos gerados pela abertura dos anéis aromáticos, juntamente com a degradação parcial das hemiceluloses e celulose amorfa pela ação combinada da radiação UV e do peróxido de hidrogênio explicam o maior teor de extrativos nas madeiras fotônicas em comparação as madeiras que as originaram (COGULET et al., 2016; LI, YANNA et al., 2016).

Figura 2 – Espectros de FT-IR da madeira *in natura* e modificada



Onde: B = Pau-balsa; G = *E. grandis*; U = *E. urophylla*; 0 = *in natura*; 4 = quatro horas de exposição à radiação UV. Fonte: Acervo do autor.

As modificações químicas e degradações de constituintes da madeira decorrentes dos tratamentos aplicados são refletidas nos parâmetros colorimétricos, conforme apresentados na Tabela 2.



Tabela 2 – Resumo estatístico dos parâmetros colorimétricos luminosidade (L) e coordenadas cromáticas (a\* e b\*) da madeira *in natura* e modificada

Tratamento	L	a*	b*
<b>B0</b>	82,22 e	5,87 c	13,64 c
<b>B2</b>	93,15 b	-1,14 e	5,74 f
<b>B4</b>	95,82 a	-0,78 e	3,21 g
<b>G0</b>	66,42 g	14,54 a	20,08 a
<b>G2</b>	87,18 d	-0,36 d	17,66 b
<b>G4</b>	94,57 a	-0,53 d	4,66 f
<b>U0</b>	75,25 f	8,42 b	17,04 b
<b>U2</b>	89,71 c	-0,97 e	9,36 d
<b>U4</b>	93,25 b	-0,25 d	7,09 e

Onde: B = Pau-balsa; G = *E. grandis*; U = *E. urophylla*; 0 = *in natura*; 2 = duas horas de exposição à radiação UV; 4 = quatro horas de exposição à radiação UV. Letras iguais na coluna não apresentam diferença estatística no teste de médias Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). Fonte: Acervo do autor.

O parâmetro luminosidade, que varia do branco absoluto (100) ao preto absoluto (0), teve acréscimo em todos os tratamentos atingindo valores maiores que 90 (B2, B4, G4 e U4), demonstrando o clareamento das madeiras (visível na Figura 1).

A quebra das duplas ligações conjugadas durante a oxidação fotocatalítica é primordial na explicação do aumento da luminosidade, uma vez que elas absorvem a luz visível, portanto, conforme ocorre a diminuição de tais ligações, maior a quantidade de luz visível refletida (Li et al., 2019).

Em todos os tratamentos ocorreu a redução dos valores referentes às coordenadas cromáticas, ou seja, ao olho humano houve uma redução da percepção das cores. Isso porque a coordenada cromática a\*, representa o eixo verde-vermelho, enquanto a coordenada b\* representa o eixo azul-amarelo.

Os valores próximos de zero da coordenada cromática a\* denotam a degradação dos extrativos naturais da madeira (TOLVAJ et al., 2014), enquanto que a diminuição da coordenada cromática b\* indica a remoção de grupos cromóforos (QIU et al., 2018; XIA et al., 2021a).

A degradação parcial dos polímeros que constituem a madeira resultou na diminuição da sua massa específica básica, porém, a diferença não foi significativa em comparação com a madeira *in natura*, exceto pelo tratamento U4. Por outro lado, a modificação da madeira resultou em perdas significativas na resistência mecânica, expressas pelo módulo de ruptura e módulo de elasticidade, conforme Tabela 3.

A resistência mecânica de uma madeira é diretamente proporcional a sua massa específica, ou seja, quanto maior a massa específica maior a resistência mecânica (CHEN et al., 2020). Dessa forma, a diminuição na massa específica das madeiras fotônicas resultou em seu menor desempenho mecânico, com perdas de até 73% no MOR e 55% no MOE, ambos para o tratamento G4.

Com relação à degradação química, a modificação da lignina e redução do seu teor na madeira fotônica são as principais causas de perda de resistência mecânica, uma vez que ela atua como um agente ligante essencial entre as microfibrilas de celulose, contribuindo na integridade estrutural da madeira (CHEN et al., 2020; XIA et al., 2021b)

Tabela 3 – Resumo estatístico da massa específica básica (pbásica), do módulo de ruptura (MOR) e do módulo de elasticidade (MOE) da madeira *in natura* e modificada

<b>Tratamento</b>	<b>pbásica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>MOR (kgf/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>MOE (kgf/cm<sup>2</sup>)</b>
<b>B0</b>	0,19 d	252,24 d	18764,20 c
<b>B2</b>	0,15 d	100,56 e	8555,00 d
<b>B4</b>	0,15 d	110,78 e	9898,00 d
<b>G0</b>	0,44 c	822,43 b	50960,75 a
<b>G2</b>	0,38 c	264,18 d	26887,60 c
<b>G4</b>	0,37 c	218,40 d	22870,80 c
<b>U0</b>	0,56 a	1110,94 a	64582,40 a
<b>U2</b>	0,55 a	860,60 b	54220,40 a
<b>U4</b>	0,48 b	573,34 c	36519,20 b

Onde: B = Pau-balsa; G = *E. grandis*; U = *E. urophylla*; 0 = *in natura*; 2 = duas horas de exposição à radiação UV; 4 = quatro horas de exposição à radiação UV. Letras iguais na coluna não apresentam diferença estatística no teste de médias Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). Fonte: Acervo do autor.

## CONCLUSÃO

Foram obtidas e caracterizadas as madeiras fotônicas a partir da madeira *in natura* de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla* e *Ochroma pyramidale*, por meio da modificação da lignina por oxidação fotocatalítica assistida por radiação ultravioleta.

A presença de lignina – com retenção acima de 70% – e coloração branca – luminosidade acima de 90 – das madeiras fotônicas obtidas indicam o êxito da técnica empregada na modificação da lignina.

Novos trabalhos devem ser conduzidos visando a otimização do processo de modificação da lignina a fim de preservar ao máximo os constituintes da madeira e desenvolver um material com características mecânicas superiores.

## AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

CHEN, C.; KUANG, Y.; ZHU, S.; BURGERT, I.; KEPLINGER, T.; GONG, A.; LI, T.; BERGLUND, L.; EICHHORN, S. J.; HU, L. Structure–property–function relationships of natural and engineered wood. **Nature Reviews Materials**, v. 5, n. 9, p. 642-666, 2020. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0195-z> >.

COGULET, A.; BLANCHET, P.; LANDRY, V. Wood degradation under UV irradiation: A lignin characterization. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 158, p. 184-191, 2016.

FU, Q.; MEDINA, L.; LI, Y.; CAROSIO, F.; HAJIAN, A.; BERGLUND, L. A. Nanostructured Wood Hybrids for Fire-Retardancy Prepared by Clay Impregnation into the Cell Wall. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 41, p. 36154-36163, 2017. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10008> >.

KUMAR, A.; JYSKE, T.; PETRIČ, M. Delignified Wood from Understanding the Hierarchically Aligned Cellulosic Structures to Creating Novel Functional Materials: A Review. **Advanced Sustainable Systems**, v. 5, n. 5, p. 2000251, 2021. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adsu.202000251> >.

LI, T.; ZHAI, Y.; HE, S.; GAN, W.; WEI, Z.; HEIDARINEJAD, M.; DALGO, D.; MI, R.; ZHAO, X.; SONG, J.; DAI, J.; CHEN, C.; AILI, A.; VELLORE, A.; MARTINI, A.; YANG, R.; SREBRIC, J.; YIN, X.; HU, L. A radiative cooling structural material. **Science**, v. 364, n. 6442, p. 760-763, 2019. Disponível em: < <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aau9101> >

LI, Y.; FU, Q.; ROJAS, R.; YAN, M.; LAWOKO, M.; BERGLUND, L. Lignin-Retaining Transparent Wood. **ChemSusChem**, v. 10, n. 17, p. 3445-3451, 2017. Disponível em: < <https://doi/abs/10.1002/cssc.201701089> >.

LI, Y.; FU, Q.; YU, S.; YAN, M.; BERGLUND, L. Optically Transparent Wood from a Nanoporous Cellulosic Template: Combining Functional and Structural Performance. **Biomacromolecules**, v. 17, n. 4, p. 1358-1364, 2016. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.6b00145> >.

LI, Y.; LIU, Y.; CHEN, W.; WANG, Q.; LIU, Y.; LI, J.; YU, H. Facile extraction of cellulose nanocrystals from wood using ethanol and peroxide solvothermal

pretreatment followed by ultrasonic nanofibrillation. **Green Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 1010-1018, 2016. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C5GC02576A> >.

QIU, X.; YU, J.; YANG, D.; WANG, J.; MO, W.; QIAN, Y. Whitening Sulfonated Alkali Lignin via H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Radiation and Its Application As Dye Dispersant. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1055-1060, 2018. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03369> >.

SONG, J.; CHEN, C.; YANG, Z.; KUANG, Y.; LI, T.; LI, Y.; HUANG, H.; KIERZEWSKI, I.; LIU, B.; HE, S.; GAO, T.; YURUKER, S. U.; GONG, A.; YANG, B.; HU, L. Highly Compressible, Anisotropic Aerogel with Aligned Cellulose Nanofibers. **ACS Nano**, v. 12, n. 1, p. 140-147, 2018a. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04246> >.

SONG, J.; CHEN, C.; ZHU, S.; ZHU, M.; DAI, J.; RAY, U.; LI, Y.; KUANG, Y.; LI, Y.; QUISPE, N.; YAO, Y.; GONG, A.; LEISTE, U. H.; BRUCK, H. A.; ZHU, J. Y.; VELLORE, A.; LI, H.; MINUS, M. L.; JIA, Z.; MARTINI, A.; LI, T.; HU, L. Processing bulk natural wood into a high-performance structural material. **Nature**, v. 554, n. 7691, p. 224-228, 2018b. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/nature25476> >.

SUBBA RAO, A. N.; NAGARAJAPPA, G. B.; NAIR, S.; CHATHOTH, A. M.; PANDEY, K. K. Flexible transparent wood prepared from poplar veneer and polyvinyl alcohol. **Composites Science and Technology**, v. 182, p. 107719, 2019. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353819308218> >.

TOLVAJ, L.; MOLNAR, Z.; MAGOSS, E. Measurement of photodegradation-caused roughness of wood using a new optical method. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 134, p. 23-26, 2014. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1011134414000943> >.

WU, Y.; WANG, Y.; YANG, F. Comparison of Multilayer Transparent Wood and Single Layer Transparent Wood With the Same Thickness. **Frontiers in Materials**, v. 8, 2021.

XIA, Q.; CHEN, C.; LI, T.; HE, S.; GAO, J.; WANG, X.; HU, L. Solar-assisted fabrication of large-scale, patternable transparent wood. **Science Advances**, v. 7, n. 5, p. eabd7342, 2021a. Disponível em: < <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/sciadv.abd7342> >

XIA, Q.; CHEN, C.; YAO, Y.; HE, S.; WANG, X.; LI, J.; GAO, J.; GAN, W.; JIANG, B.; CUI, M.; HU, L. In Situ Lignin Modification toward Photonic Wood. **Advanced Materials**, v. 33, n. 8, p. 2001588, 2021b. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202001588> >.

YADDANAPUDI, H. S.; HICKERSON, N.; SAINI, S.; TIWARI, A. Fabrication and characterization of transparent wood for next generation smart building applications. **Vacuum**, v. 146, p. 649-654, 2017. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0042207X1630728X> >.

ZHANG, L.; XU, J.; SHEN, H.; XU, J.; CAO, J. Montmorillonite-catalyzed furfurylated wood for flame retardancy. **Fire Safety Journal**, v. 121, p. 103297, 2021. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379711221000242> >.

ZHU, M.; SONG, J.; LI, T.; GONG, A.; WANG, Y.; DAI, J.; YAO, Y.; LUO, W.; HENDERSON, D.; HU, L. Highly Anisotropic, Highly Transparent Wood Composites. **Advanced Materials**, v. 28, n. 26, p. 5181-5187, 2016. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201600427>>.

## APÊNDICES

Apêndice A – Análise de variância para os teores de extrativos e de lignina da madeira *in natura* e modificada.

Parâmetro	FV	GL	SQ	QM	F <sub>calculado</sub>
Extrativos (%)	Tratamento	8	1231,949919	153,993740	348,459*
	Resíduo	18	7,954703	0,441928	-
	Total corrigido	26	1239,904622	-	-
Lignina (%)	Tratamento	8	975,038197	121,879775	162,103*
	Resíduo	18	13,533562	0,751865	-
	Total corrigido	26	988,571759	-	-

Em que: FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; SQ = Soma de quadrados; QM = Quadrado médio; <sup>ns</sup> = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro; \* = Significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro.

Apêndice B – Análise de variância para os parâmetros colorimétricos luminosidade (L) e coordenadas cromáticas (a\* e b\*) da madeira *in natura* e modificada

Parâmetro	FV	GL	SQ	QM	F <sub>calculado</sub>
Luminosidade (L)	Tratamento	8	4003,58352	500,44794	428,489*
	Resíduo	36	42,045680	1,167936	-
	Total corrigido	44	4045,6292	-	-
Coordenada a*	Tratamento	8	1259,07400	157,38425	775,496*
	Resíduo	36	7,306080	0,202947	-
	Total corrigido	44	1266,3800	-	-
Coordenada b*	Tratamento	8	1584,05377	198,00672	116,176*
	Resíduo	36	61,35748	1,704374	-
	Total corrigido	44	1645,41125	-	-

Em que: FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; SQ = Soma de quadrados; QM = Quadrado médio; <sup>ns</sup> = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro; \* = Significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro.

Apêndice C – Análise de variância para a massa específica básica ( $\rho_{\text{básica}}$ ), o módulo de ruptura (MOR) e o módulo de elasticidade (MOE) da madeira *in natura* e modificada

Parâmetro	FV	GL	SQ	QM	F <sub>calculado</sub>
$\rho_{\text{básica}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	Tratamento	8	1,059926	0,132491	40,517*
	Resíduo	36	0,117720	0,003270	-
	Total corrigido	44	1,177647	-	-
MOR (kgf/cm <sup>2</sup> )	Tratamento	8	5580451,96	697556,49	27,792*
	Resíduo	36	903556,47	25098,790	-
	Total corrigido	44	6484008,43	-	-
MOE (kgf/cm <sup>2</sup> )	Tratamento	8	1,6275x10 <sup>10</sup>	2,0344x10 <sup>9</sup>	20,265*
	Resíduo	36	3,6140x10 <sup>9</sup>	100391212	-
	Total corrigido	44	1,9889x10 <sup>10</sup>	-	-

Em que: FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; SQ = Soma de quadrados; QM = Quadrado médio; <sup>ns</sup> = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro; \* = Significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro.

#### 4 ARTIGO 3 – MATERIAL HIDROFÓBICO DE RESFRIAMENTO RADIATIVO À BASE DE MADEIRA

##### A HYDROPHOBIC RADIATIVE COOLING WOOD-BASED MATERIAL

#### RESUMO

Diante de um cenário de aquecimento global, ondas de calor extremo e projeções de aumento no consumo energético para refrigeração de construções, torna-se imprescindível o desenvolvimento de materiais com capacidade de resfriamento sem consumo de energia elétrica. Portanto, objetivou-se com essa pesquisa desenvolver um material hidrofóbico de resfriamento radiativo à base de madeira de eucalipto. Para tal, amostras de madeira de *E. grandis* e *E. urophylla* (135 x 20 x 2 mm<sup>3</sup>) foram submetidas à modificação da lignina seguida de silanização com metiltrimetóxisilano (MTMS). O material resultante apresentou elevada luminosidade ( $L > 85$ ) com incremento na sua refletância visível de 2 a 3 vezes. A capacidade de absorção da energia irradiada na faixa de 300 a 700 nanômetros foi reduzida em até 70%. A madeira modificada sem silanização apresentou elevada hidrofiliabilidade (ângulo de contato  $< 80^\circ$ ), enquanto a silanizada tornou-se hidrofóbica (ângulo de contato  $> 110^\circ$ ). Um novo material a base de madeira funcionalizada que combina hidrofobicidade com elevada refletância foi desenvolvido no presente trabalho e com possibilidade de aplicação no resfriamento radiativo e aumento da eficiência energética de construções.

Palavras-chave: Eficiência energética; resfriamento passivo; silanização

#### ABSTRACT

In a context of global warming, extreme heat waves and projections of increasing energy consumption for cooling buildings, it is essential to develop materials with cooling capacity without consumption of electricity. Therefore, the aim of this research was to develop a hydrophobic material for radiative cooling based on eucalyptus wood. For this, samples of *E. grandis* and *E. urophylla* wood (135 x 20 x 2 mm<sup>3</sup>) were submitted to lignin modification followed by silanization with methyltrimethoxysilane (MTMS). The resulting material showed high luminosity ( $L > 85$ ) with an increase in its visible reflectance of 2 to 3 times. The absorption capacity of the irradiated energy in the 300 to 700 nanometer range was reduced by up to



70%. The modified wood without silanization showed high hydrophilicity (contact angle  $< 80^\circ$ ), while the silanized one became hydrophobic (contact angle  $> 110^\circ$ ). A new functionalized wood-based material that combines hydrophobicity with high reflectance was developed in the present paper and can be applied for radiative cooling and increasing the energy efficiency of buildings.

Keywords: Energy efficiency; passive cooling; silanization

## INTRODUÇÃO

As mudanças climáticas provocadas pela ação antrópica por meio do aumento da emissão de gases do efeito estufa ocasionaram o aquecimento de todo globo terrestre e intensificaram a elevada temperatura em ilhas de calor urbanas (LI, W. et al., 2020). As recentes ondas de calor que assolaram o mundo causando diversas mortes devem ser mais frequentes e espera-se anos extremamente quentes até 2030 (BEUSCH et al., 2022).

Diante desse cenário de aquecimento global, a pesquisa de métodos e materiais que busquem realizar o resfriamento aliado com a economia de consumo de energia tem recebido destaque (ZHOU et al., 2020). O fenômeno de resfriamento pode ser dividido em dois grandes grupos: resfriamento ativo (ocorre consumo energia) e passivo (não há consumo de energia). O uso de ar-condicionado é um exemplo de resfriamento ativo, ele é responsável por aproximadamente 15% da energia elétrica consumida por prédios nos Estados Unidos (RAMAN et al., 2014) e estima-se que o consumo mundial de energia para refrigeração de edifícios aumentará 83% até 2050 (LI, X. et al., 2020).

Em contrapartida, os sistemas de resfriamento passivo são imprescindíveis na obtenção de conforto térmico no interior de edificações sem consumo de energia elétrica, e, portanto, são ecologicamente corretos e não poluentes (ZHOU et al., 2020). Dentre as formas de resfriamento passivo, destaca-se o resfriamento radiativo, conceituado por Chen e Lu (2020) como “um processo ubíquo no qual uma superfície conduz troca de calor com o espaço sideral por radiação térmica”, ou seja, uma superfície pode ser resfriada mesmo sob luz solar direta (MANDAL et al., 2020).

Os materiais utilizados em tecnologias de resfriamento radiativo foram divididos em três grupos por Li, W. et al. (2020): a) materiais a base de silício, comumente formando filmes finos e compósitos; b) materiais a base de carbono,

com destaque para os nanotubos de carbono; c) óxidos metálicos, se destacam o dióxido de titânio, o óxido de alumínio e o óxido de índio-estanho utilizados em materiais de multicamadas.

Entretanto, com o avanço nas pesquisas de fotônica e funcionalização de polímeros, a madeira pode ser o novo material base utilizado em tecnologias de resfriamento radiativo. Conforme Li et al. (2019), que demonstram um material formado por nanofibras de celulose parcialmente alinhadas capaz de emitir um fluxo de calor maior do que o absorvido pela irradiação solar. Enquanto, Xia et al. (2021) e no Capítulo 3 do presente trabalho a madeira fotônica foi obtida por meio da modificação da lignina e oxidação dos grupos cromóforos.

A maior desvantagem dos materiais a base de madeira, para fins de resfriamento radiativo, é a sua elevada higroscopicidade proporcionada pelas hidroxilas livres presentes nos carboidratos da madeira. A fim de reduzir a hidrofilicidade da madeira (BRODA et al., 2021) e de aerogéis de holocelulose (HUANG et al., 2020) os pesquisadores realizaram a silanização com metiltrimetoxissilano.

Dessa forma, o objetivo desta pesquisa foi desenvolver um material hidrofóbico de resfriamento radiativo à base de madeira de eucalipto por meio da modificação da lignina seguida de deposição química de vapor de metiltrimetóxisilano.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Preparo das amostras e modificação da madeira

As madeiras de eucalipto (*E. grandis* e *E. urophylla*) provêm de um povoamento experimental nas coordenadas 29°43'1.95"S e 53°43'33.7"O, altitude de 110 metros e 21 anos de idade. A primeira tora de cinco árvores foi desdobrada em pranchões de 8 cm e secos ao ar, para posterior confecção dos corpos de prova. Em posse das madeiras, na marcenaria do Laboratório de Produtos Florestais (LPF) foram confeccionados seis corpos de prova de 135 x 20 x 2 mm<sup>3</sup>, por tratamento, totalizando 36 amostras.

A modificação da lignina ocorreu conforme proposto no presente trabalho (Capítulo 3), com as seguintes modificações: a aplicação do hidróxido de sódio ocorreu em duas etapas, 30 mL no início do tratamento e 30 mL após duas horas de exposição à radiação ultravioleta e o intervalo de pulverização de peróxido de hidrogênio utilizado foi de 30 minutos.

Na silanização da madeira modificada foi empregada a técnica de deposição química de vapor, para tal, um dessecador de vidro contendo as amostras suspensas sobre dois microlitros de metiltrimetóxisilano (MTMS) foi submetido a temperatura de 70 °C, em estufa laboratorial, por duas horas. Nos tratamentos “S2” o processo acima descrito foi realizado uma vez e nos tratamentos “S4” foram realizados duas vezes.

## Caracterização

### Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

Na análise de espectroscopia no infravermelho foi utilizada a fração das amostras que passaram pela peneira de 60 mesh, onde aproximadamente 1 mg de amostra foi misturada com 100 mg de KBr e prensadas (8 ton) para formar finas pastilhas.

As pastilhas de KBr foram empregadas na coleta dos espectros no infravermelho pelo método de transmitância direta em espectrofotômetro IR Prestige, da marca Shimadzu, na faixa de 400 a 4500  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 45 leituras por amostra. Foram ajustadas a linha base dos espectros e reduzido o ruído em 20 a 25 pontos (smoothing).

### Espectroscopia na região do Visível

Para cada tratamento foram realizadas seis leituras dos parâmetros luminosidade (L), coordenada cromática  $a^*$  e coordenada cromática  $b^*$  com auxílio de um espectrofotômetro Konica Minolta CM-600d, com fonte iluminante D65, pertencente ao Núcleo de Melhoramento e Propagação Vegetativa de Plantas (MPVP) da Universidade Federal de Santa Maria.

No mesmo equipamento, foi coletada a energia refletida pelas amostras (seis leituras por tratamento) a cada 50 nanômetros de comprimento de onda da região visível do espectro eletromagnético (400 a 700 nanômetros).

### Molhabilidade

A determinação da molhabilidade foi conduzida em um goniômetro DSA25 – Kruss®, pelo método da gota séssil, a fim de se obter o ângulo de contato entre a superfície da madeira e a água destilada. Foram depositadas individualmente seis

gotas sobre a madeira e realizada a leitura do ângulo de contato nos tempos 0, 15, 30, 45 e 60 segundos e 5 e 10 minutos.

Teor de umidade de equilíbrio seco ao ar

A partir das amostras de 135 x 20 x 2 mm<sup>3</sup> foram confeccionadas amostras de 20 x 20 x 2 mm<sup>3</sup> livres de defeitos e o teor de umidade de equilíbrio (T<sub>Ueq</sub>) foi determinado pela equação 1.

$$T_{Ueq} = \frac{M_{ar} - M_{seca}}{M_{seca}} \times 100 \quad (1)$$

Análise dos dados

Após verificação dos pressupostos para os testes paramétricos – homogeneidade de variância e normalidade dos dados – foi realizada a análise de variância (ANOVA) e foi verificado se os tratamentos diferem entre si por meio da comparação de médias pelo teste F com 5% de probabilidade de erro. Em caso de diferença significativa os dados foram submetidos ao teste de médias de Scott-Knott em 5% de significância, com auxílio do software estatístico Sisvar, versão 5.3.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A modificação da lignina ocorreu pela oxidação fotocatalítica dos grupos cromóforos promovida pelo peróxido de hidrogênio e resultou no branqueamento das madeiras, evidenciado pela elevada luminosidade (>92) e baixos valores para as coordenadas cromáticas a\* e b\* (Tabela 1).

Tabela 1 – Resumo estatístico dos parâmetros colorimétricos luminosidade (L) e coordenadas cromáticas (a\* e b\*) da madeira modificada com e sem silanização

Tratamento	L	a*	b*
<b>G</b>	94,15 a	- 0,47 a	3,39 b
<b>GS2</b>	92,77 b	- 1,26 b	11,29 a
<b>GS4</b>	92,42 b	- 1,38 b	11,35 a
<b>U</b>	92,31 b	- 0,46 a	4,53 b
<b>US2</b>	88,94 c	- 0,32 a	10,19 a
<b>US4</b>	88,87 c	- 0,38 a	10,20 a

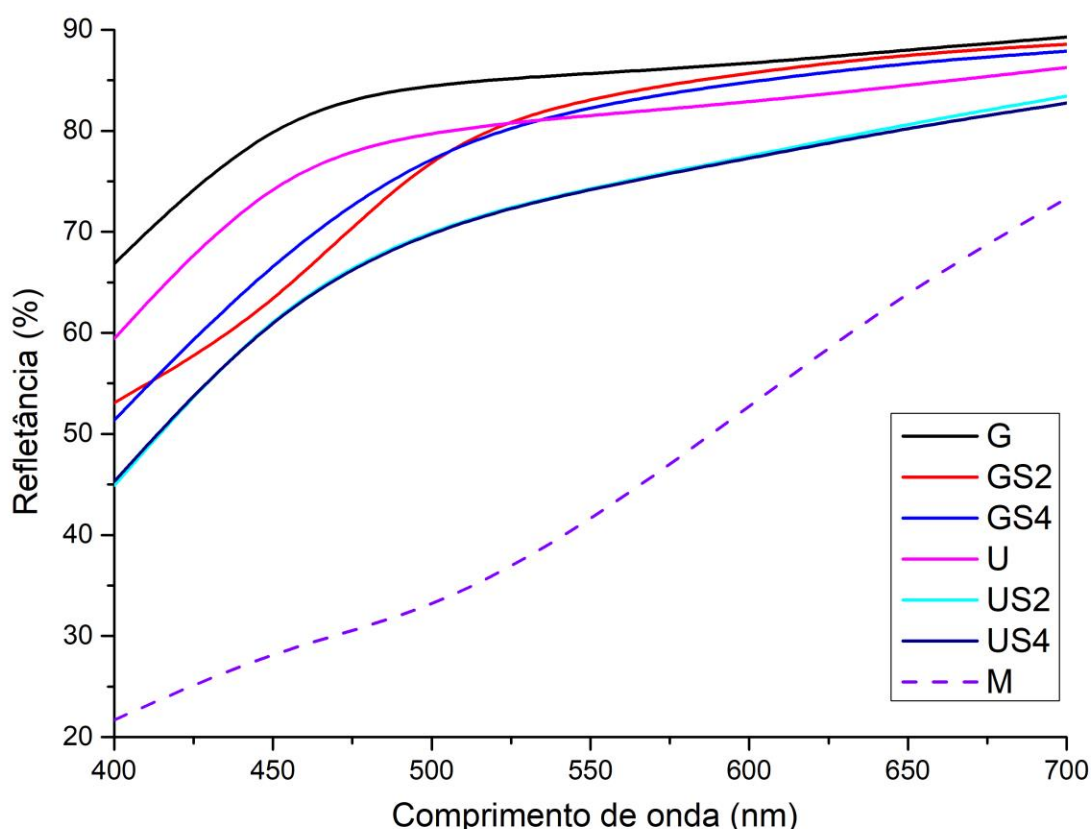
Onde: G = *E. grandis*; U = *E. urophylla*; S2 = Silanização com 2mL de MTMS; S4 = Silanização com 4mL de MTMS. Letras iguais na coluna não diferem estatisticamente no teste de médias Scott-Knott

(p < 0,05). Fonte: Acervo do autor.

O tratamento de deposição química de vapor de metiltrimetóxisilano (silanização com MTMS) provocou ligeira diminuição da luminosidade e aumento dos valores da coordenada cromática  $b^*$  indicando amarelecimento da madeira, contudo essa variação de cor não é perceptível a olho nu.

O incremento nos valores das coordenadas cromáticas provocados pela silanização da madeira indica o aumento de sítios de absorção da luz visível, ou seja, menor quantidade de energia incidente é refletida pelo material e, portanto, menor luminosidade. A redução da refletância desses tratamentos ao longo da região visível do espectro eletromagnético pode ser visualizada na Figura 1.

Figura 1 – Refletância da madeira modificada com e sem silanização na região do visível



Onde: G = *E. grandis*; U = *E. urophylla*; S2 = Silanização com 2 mL de MTMS; S4 = Silanização com 4 mL de MTMS; M = média de refletância das madeiras de *E. grandis* e *E. urophylla* in natura. Fonte: Acervo do autor.

A maior parte da energia proveniente da irradiação solar está contida na luz visível, portanto, a elevada luminosidade e baixa absorção nos comprimentos de onda de 295 a 700 nanômetros são características essenciais para qualidade de um material de resfriamento radiativo (LI, W. et al., 2020; GUO et al., 2022). Para que de

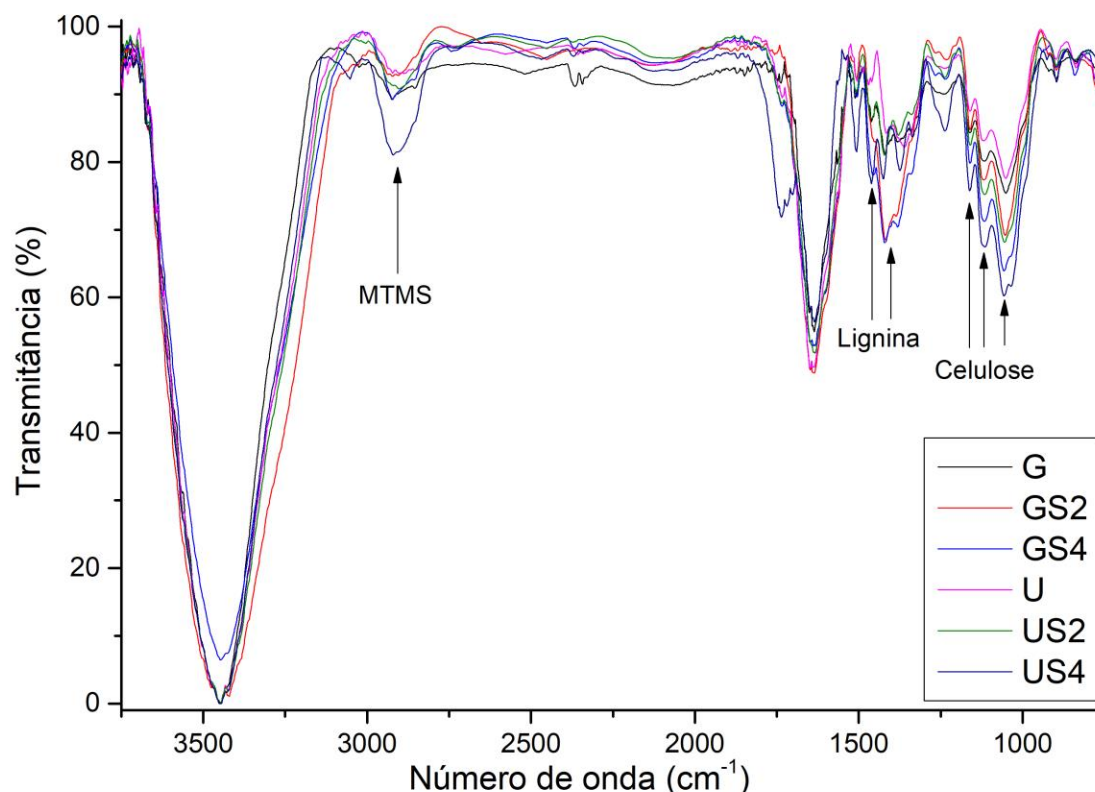
fato ocorra o resfriamento radiativo de uma superfície o seu balanço energético deve ser negativo, ou seja, a energia radiada ao espaço sideral pela emissão de radiação infravermelha deve ser maior que a energia absorvida da luz solar (CHEN e LU, 2020; MANDAL et al., 2020).

Na madeira, a luz irradiada pelo sol é absorvida sobretudo pelos grupos cromóforos da lignina, logo a degradação de tais grupos é fundamental para diminuir a quantidade energia absorvida (COGULET et al., 2016; WU et al., 2021; XIA et al., 2021). A modificação da lignina realizada no presente trabalho pela oxidação dos seus grupos cromóforos tornou a madeira 2 a 3 vezes mais refletiva, reduzindo em até aproximadamente 70% a capacidade de absorção de energia irradiada na faixa de 400 a 700 nanômetros (Figura 1).

A celulose é um polímero não absorvente na região do visível e a vibração e estiramento de suas moléculas viabilizam uma intensa emissão de radiação no infravermelho, dessa forma, desempenha um papel fundamental para alcançar um balanço energético negativo e ocorrer o resfriamento passivo radiativo (LI et al., 2019).

A presença de celulose é confirmada na análise de FT-IR pela existência de picos em  $1039\text{ cm}^{-1}$ ,  $1117\text{ cm}^{-1}$  e  $1165\text{ cm}^{-1}$ , assim como a preservação do esqueleto aromático da lignina é demonstrada nos picos  $1416\text{ cm}^{-1}$  e  $1507\text{ cm}^{-1}$  na Figura 2. O pico formado nas regiões entre  $2854\text{ cm}^{-1}$  a  $2942\text{ cm}^{-1}$  representa os grupos metila ( $\text{CH}_3$ ) e metileno ( $\text{CH}_2$ ) provenientes da silanização com metiltrimetóxisilano (MTMS) (QIU et al., 2018).

Figura 2 – Espectros de FT-IR da madeira modificada com e sem silanização



Onde: G = *E. grandis*; U = *E. urophylla*; S2 = Silanização com 2 mL de MTMS; S4 = Silanização com 4 mL de MTMS. Fonte: Acervo do autor.

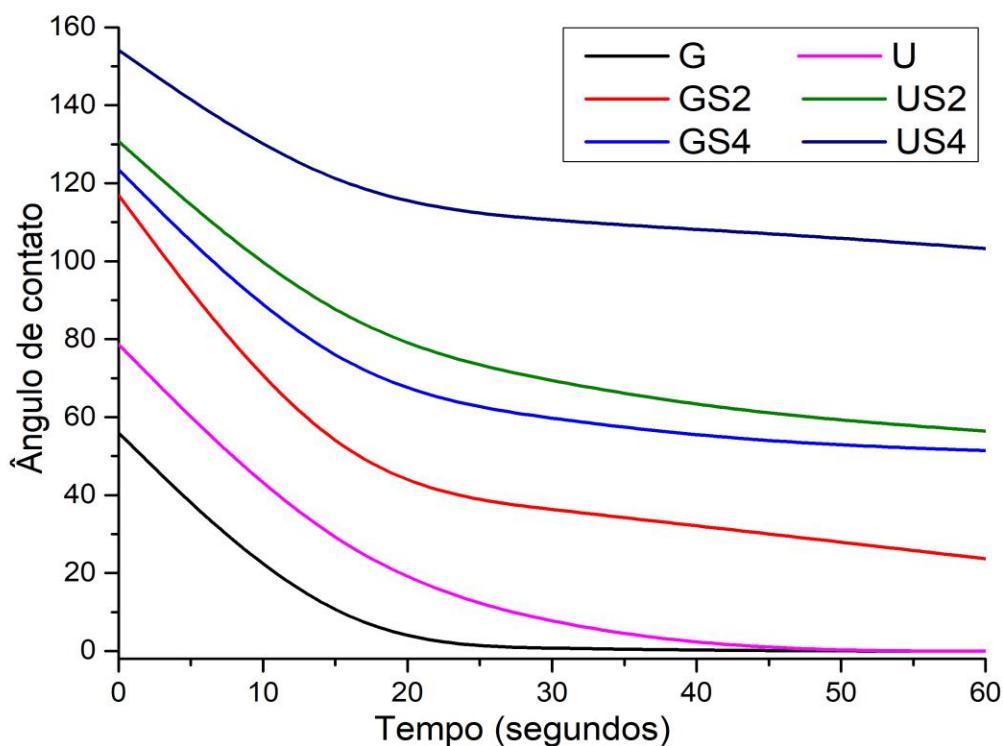
No processo de silanização o metiltrimetóxisilano se liga às hidroxilas dos polímeros constituintes da madeira formando uma barreira hidrofóbica de água pela indisponibilidade de sítios de absorção e aumento dos grupos metil ( $\text{OH} - \text{Si} - \text{O} - \text{CH}_3$ ), conforme proposto por Feng et al. (2015) e Huang et al. (2020).

A hidrofobicidade do material foi analisada por meio do ensaio de ângulo de contato, expresso na Figura 3, em que as madeiras modificadas sem a silanização apresentaram o pior desempenho, com ângulos iniciais inferiores a  $80^\circ$  e total absorção da gota em até 45 segundos. Em contrapartida, os tratamentos com silanização apresentaram ângulos superiores a  $110^\circ$  no momento de contato e mantiveram a gota em sua superfície por mais de 60 segundos, comprovando sua natureza hidrofóbica.

Os tratamentos com maior quantidade de metiltrimetóxisilano (US4 e GS4) apresentaram os maiores ângulos de contato ao longo de todo o tempo analisado,

iniciando em 154,16° (US4) e 123,45° (GS4) e após 60 segundos com 103,30° (US4) e 51,39° (GS4).

Figura 3 – Ângulo de contato da madeira modificada com e sem silanização em função do tempo

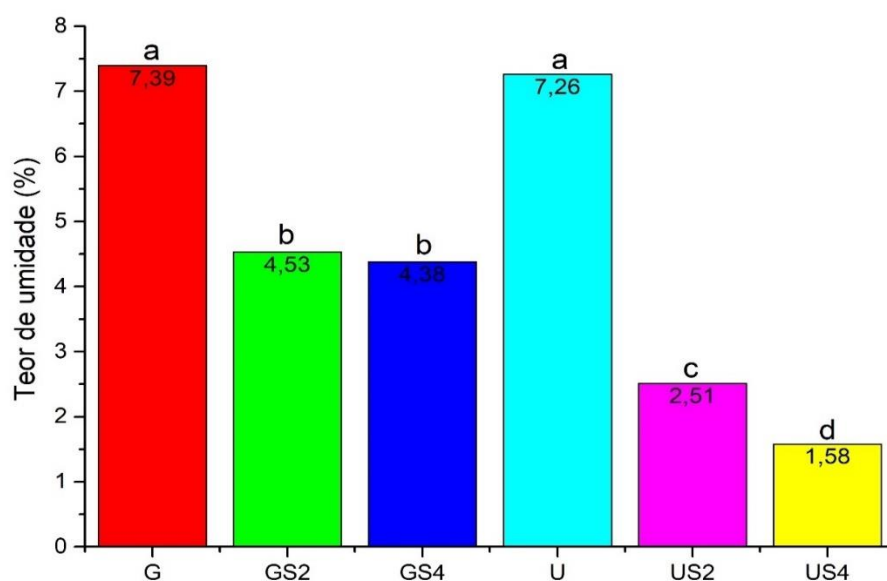


Onde: G = *E. grandis*; U = *E. urophylla*; S2 = Silanização com 2 mL de MTMS; S4 = Silanização com 4 mL de MTMS. Fonte: Acervo do autor.

A mesma tendência do ângulo de contato foi observada no teor de umidade de equilíbrio da madeira com e sem silanização (Figura 4), indicando a diminuição da capacidade do material em absorver a umidade do ambiente. A higroscopicidade da madeira foi alterada em função redução na quantidade de hidroxilas livres na parede celular provocada pela sua ocupação por metiltrimetóxisilano (HUANG et al., 2020).



Figura 4 – Teor de umidade de equilíbrio da madeira modificada com e sem silanização em função do tempo



Onde: G = *E. grandis*; U = *E. urophylla*; S2 = Silanização com 2 mL de MTMS; S4 = Silanização com 4 mL de MTMS. Letras iguais na coluna não diferem estatisticamente no teste de médias Scott-Knott ( $p < 0,05$ ). Fonte: Acervo do autor.

## CONCLUSÃO

Na presente pesquisa foi desenvolvido um material com elevadas hidrofobicidade e refletância na região visível do espectro eletromagnético, por meio de um processo ambientalmente correto de modificação da lignina seguida de deposição química de vapor de metiltrimetóxisilano.

O baixo teor de umidade e ângulos de contato acima de  $110^\circ$  comprovam que a silanização foi exitosa em tornar o material hidrofóbico, bem como a espectroscopia na região do visível demonstra que o material desenvolvido reflete grande quantidade de energia.

## AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

BEUSCH, L.; NAUELS, A.; GUDMUNDSSON, L.; GÜTSCHOW, J.; SCHLEUSSNER, C.-F.; SENEVIRATNE, S. I. Responsibility of major emitters for country-level warming and extreme hot years. **Communications Earth & Environment**, v. 3, n. 1, p. 7, 2022. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/s43247-021-00320-6> >.

BRODA, M.; SPEAR, M. J.; CURLING, S. F.; ORMONDROYD, G. A. The Viscoelastic Behaviour of Waterlogged Archaeological Wood Treated with Methyltrimethoxysilane. **Materials**, v. 14, n. 18, p. 5150, 2021. Disponível em: < <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/18/5150> >.

CHEN, J.; LU, L. Development of radiative cooling and its integration with buildings: A comprehensive review. **Solar Energy**, v. 212, p. 125-151, 2020. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X20310677> >.

COGULET, A.; BLANCHET, P.; LANDRY, V. Wood degradation under UV irradiation: A lignin characterization. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 158, p. 184-191, 2016.

FENG, J.; NGUYEN, S. T.; FAN, Z.; DUONG, H. M. Advanced fabrication and oil absorption properties of super-hydrophobic recycled cellulose aerogels. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 168-175, 2015.

GUO, J.; MIN, J.; HAN, L. Theoretical analysis of the relationship between color and efficiency of the opaque and semitransparent organic photovoltaics. **Solar Energy**, v. 233, p. 153-160, 2022.

HUANG, H.; YU, Y.; QING, Y.; ZHANG, X.; CUI, J.; WANG, H. Ultralight Industrial Bamboo Residue-Derived Holocellulose Thermal Insulation Aerogels with Hydrophobic and Fire Resistant Properties. **Materials (Basel, Switzerland)**, v. 13, n. 2, p. 477, 2020.

LI, T.; ZHAI, Y.; HE, S.; GAN, W.; WEI, Z.; HEIDARINEJAD, M.; DALGO, D.; MI, R.; ZHAO, X.; SONG, J.; DAI, J.; CHEN, C.; AILI, A.; VELLORE, A.; MARTINI, A.; YANG, R.; SREBRIC, J.; YIN, X.; HU, L. A radiative cooling structural material. **Science**, v. 364, n. 6442, p. 760-763, 2019. Disponível em: < <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aau9101> >.

LI, W.; LI, Y.; SHAH, K. W. A materials perspective on radiative cooling structures for buildings. **Solar Energy**, v. 207, p. 247-269, 2020. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038092X2030709X> >.

LI, X.; SUN, B.; SUI, C.; NANDI, A.; FANG, H.; PENG, Y.; TAN, G.; HSU, P.-C. Integration of daytime radiative cooling and solar heating for year-round energy saving in buildings. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 6101, 2020. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19790-x> >.

MANDAL, J.; YANG, Y.; YU, N.; RAMAN, A. P. Paints as a Scalable and Effective Radiative Cooling Technology for Buildings. **Joule**, v. 4, n. 7, p. 1350-1356, 2020. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.04.010> >

QIU, X.; YU, J.; YANG, D.; WANG, J.; MO, W.; QIAN, Y. Whitening Sulfonated Alkali Lignin via H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Radiation and Its Application As Dye Dispersant. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1055-1060, 2018. Disponível em: < <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03369> >.

RAMAN, A. P.; ANOMA, M. A.; ZHU, L.; REPHAELI, E.; FAN, S. Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight. **Nature**, v. 515, n. 7528, p. 540-544, 2014. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/nature13883> >.

WU, Y.; WANG, Y.; YANG, F. Comparison of Multilayer Transparent Wood and Single Layer Transparent Wood With the Same Thickness. **Frontiers in Materials**, v. 8, 2021. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmats.2021.633345>>.

XIA, Q.; CHEN, C.; YAO, Y.; HE, S.; WANG, X.; LI, J.; GAO, J.; GAN, W.; JIANG, B.; CUI, M.; HU, L. In Situ Lignin Modification toward Photonic Wood. **Advanced Materials**, v. 33, n. 8, p. 2001588, 2021. Disponível em: < <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202001588> >.

ZHOU, Y.; LIU, Y.; LI, Y.; JIANG, R.; LI, W.; ZHAO, W.; MAO, R.; DENG, L.; ZHOU, P. Flexible radiative cooling material based on amorphous alumina nanotubes. **Optical Materials Express**, v. 10, n. 7, p. 1641-1648, 2020. Disponível em: < <http://opg.optica.org/ome/abstract.cfm?URI=ome-10-7-1641> >.

## APÊNDICES

Apêndice A – Análise de variância para os parâmetros colorimétricos luminosidade (L) e coordenadas cromáticas (a\* e b\*) e teor de umidade de equilíbrio (T<sub>Ueq</sub>) da madeira modificada com e sem silanização

Parâmetro	FV	GL	SQ	QM	F <sub>calculado</sub>
Luminosidade (L)	Tratamento	5	141,283214	28,256643	34,710*
	Resíduo	30	24,42550	0,814085	-
	Total corrigido	35	165,705764	-	-
Coordenada a*	Tratamento	5	6,762533	1,352507	10,723*
	Resíduo	30	3,783867	0,126129	-
	Total corrigido	35	10,546400	-	-
Coordenada b*	Tratamento	5	381,005714	76,201143	35,069*
	Resíduo	30	65,185917	2,172864	-
	Total corrigido	35	446,191631	-	-
T <sub>Ueq</sub> (%)	Tratamento	5	170,196840	34,039368	364,496*
	Resíduo	30	2,801625	0,093388	-
	Total corrigido	35	172,998465	-	-

Em que: FV = Fonte de variação; GL = Graus de liberdade; SQ = Soma de quadrados; QM = Quadrado médio; <sup>ns</sup> = Não significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro; \* = Significativo ao nível de 5% de probabilidade de erro.

## 5 DISCUSSÃO GERAL

Atualmente, vivenciamos um cenário mundial marcado pelas discussões acerca dos efeitos sobre a vida no planeta Terra causados pela degradação ambiental de ordem antrópica e pelo crescimento da consciência ecológica (SILVA et al., 2019). Dessa forma, a crescente preocupação com questões ambientais e a busca pelo desenvolvimento sustentável tem direcionado as pesquisas mundiais para processos e produtos de base biológica e ambientalmente corretos (SUBBA RAO et al., 2019).

Nesse contexto, a madeira é reconhecida por Akpan et al. (2021) como o material ambientalmente correto com maior capacidade de aplicações de todo o globo terrestre. Isso porque a madeira é renovável, atóxica, biodegradável e possui uma estrutura hierárquica porosa e organizada formada por três polímeros naturais (AKPAN et al., 2021; WACHTER et al., 2021; XIA et al., 2021b). Por conseguinte, o material objeto de estudo da presente tese foi a madeira de eucalipto proveniente de reflorestamento.

A partir da madeira *in natura* de duas espécies de eucalipto foram desenvolvidos dois produtos ambientalmente corretos e de fácil disposição final, o primeiro, a madeira fotônica e o segundo, uma madeira hidrofóbica de resfriamento radiativo. Em ambos os produtos há a necessidade de remover os grupos cromóforos da lignina, tal processo comumente é realizado pela deslignificação da madeira (KUMAR et al., 2021; XIA et al., 2021a).

A deslignificação da madeira, contudo, apresenta as desvantagens do elevado consumo energético, utilização de produtos químicos tóxicos e geração de resíduo líquido criando um impacto ambiental (XIA et al., 2021b). Dessa forma, foi apresentada na presente tese uma metodologia ambientalmente correta, livre de geração de resíduos, sem reagentes químicos tóxicos e bom baixo consumo energético para a modificação da lignina da madeira.

A partir da melhoria obtida no processo de modificação da madeira foram obtidos produtos com possibilidade de aplicação na eficiência do uso da luz e no resfriamento de construções sem o consumo de energia elétrica contribuindo significativamente na preservação e sustentabilidade dos recursos naturais.

## 6 CONCLUSÃO GERAL

A pesquisa desenvolvida na presente tese está alinhada com a fronteira do conhecimento na área de funcionalização da madeira com o objetivo de desenvolver novos produtos ambientalmente sustentáveis com possibilidade de aplicações em diversas áreas.

Inicialmente, no primeiro artigo foram caracterizadas as madeiras de seis espécies de eucalipto, das quais foram selecionadas duas, a de *Eucalyptus grandis* e de *Eucalyptus urophylla*, para os testes de funcionalização.

O segundo artigo enfatiza o processo de obtenção da madeira fotônica e sua caracterização. Nesse artigo foi apresentada a técnica de pulverização como opção à imersão em reagente químico, evitando a contaminação e geração de efluentes. O material obtido foi caracterizado química, física e mecanicamente e apresentou resultados que demonstram sua aptidão de uso em diversos produtos.

No terceiro artigo, um novo material foi desenvolvido a partir do conhecimento adquirido no segundo artigo e do objetivo de melhorar as características físicas da madeira fotônica por meio da silanização, surge assim um material hidrofóbico de resfriamento radiativo à base de madeira.

Ambos os produtos desenvolvidos são derivados da madeira de duas espécies de *Eucalyptus* – gênero amplamente cultivado no Brasil –, não geram resíduos tóxicos no seu processo fabril e o descarte não oferece riscos ao ambiente, por ser biodegradável e atóxico.

O presente trabalho pode servir de embasamento para futuras pesquisas que visem o desenvolvimento de novos produtos derivados da madeira e estudos que visem a aplicação dos materiais aqui apresentados, bem como sua avaliação em condições de serviço.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKPAN, E. I.; WETZEL, B.; FRIEDRICH, K. Eco-friendly and sustainable processing of wood-based materials. *Green Chemistry*, v. 23, n. 6, p. 2198-2232, 2021. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/D0GC04430J> >.

ALMEIDA, M. N. F. D.; VIDAURRE, G. B.; PEZZOPANE, J. E. M.; LOUSADA, J. L. P. C.; SILVA, M. E. C. M.; CÂMARA, A. P.; ROCHA, S. M. G.; OLIVEIRA, J. C. L. D.; CAMPOE, O. C.; CARNEIRO, R. L.; ALVARES, C. A.; TOMAZZELO-FILHO, M.; FIGUEIREDO, F. D. M. D.; OLIVEIRA, R. F. Heartwood variation of *Eucalyptus urophylla* is influenced by climatic conditions. ***Forest Ecology and Management***, v. 458, p. 117743, 2020/02/15/ 2020. ISSN 0378-1127. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037811271931285X> >.

BURGERT, I.; CABANE, E.; ZOLLFRANK, C.; BERGLUND, L. Bio-inspired functional wood-based materials – hybrids and replicates. ***International Materials Reviews***, v. 60, n. 8, p. 431-450, 2015. DOI: 10.1179/1743280415Y.0000000009.

CHANG, T. C.; CHANG, H. T.; WU, C. L.; LIN, H. Y.; CHANG, S. T. Stabilizing effect of extractives on the photo-oxidation of *Acacia confusa* wood. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 95, n. 9, p. 5, 2010.

CHEN, C.; KUANG, Y.; ZHU, S.; BURGERT, I.; KEPLINGER, T.; GONG, A.; LI, T.; BERGLUND, L.; EICHHORN, S. J.; HU, L. Structure–property–function relationships of natural and engineered wood. ***Nature Reviews Materials***, v. 5, n. 9, p. 642-666, 2020/09/01 2020. ISSN 2058-8437. Disponível em: < <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0195-z> >.

FENGEL, D.; WEGENER, G. ***Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions***. Berlim: Walter De Gruyter, 1989. 613.

FORSS, K.; FREMER, K. ***The Nature and Reactions of Lignin - A New Paradigm***. Atlanta, GA: TAPPI Press, 2003.

FU, Q. ***Wood Nanotechnologies for Transparency, Fire Retardancy and Liquid Separation***. 2018. (Tese). KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia.

GEORGE, B.; SUTTIE, E.; MERLIN, A.; DEGLISE, X. Photodegradation and photostabilisation of wood – the state of the art. ***Polymer Degradation and Stability***, v. 88, n. 2, p. 7, 2005.

GOLDHAHN, C.; CABANE, E.; CHANANA, M. Sustainability in wood materials science: an opinion about current material development techniques and the end of lifetime perspectives. ***Philosophical Transactions of the Royal Society A***:

**Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 379, n. 2206, 2021. DOI: 10.1098/rsta.2020.0339 >.

HILL, C. A. S. **Wood modification: chemical, thermal and other processes**. John Wiley & Sons Ltd, 2006.

HOLMBOM, B. Extractives. In: SJÖSTRÖM, E. A. (Ed.). **Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking**. Heidelberg: Springer, 1999. p.125-148.

JOHANSSON, M. **Formation of chromophores and leucochromophores during manufacturing of mechanical pulp**. 2000. (Licentiate Thesis). Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. Universidade Federal do Paraná, 2005.

KOSHIJIMA, T.; WATANABE, T. **Association Between Lignin and Carbohydrates in Wood and Other Plant Tissues**. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2003.

KEPLINGER, T.; WITTEL, F. K.; RÜGGERBERG, M.; BURGERT, I. Wood Derived Cellulose Scaffolds – Processing and Mechanics. **Advanced Materials**, v. 33, n. 28, 2021. DOI: 10.1002/adma.202001375.

KUMAR, A.; JYSKE, T.; PETRIČ, M. Delignified Wood from Understanding the Hierarchically Aligned Cellulosic Structures to Creating Novel Functional Materials: A Review. **Advanced Sustainable Systems**, v. 5, n. 5, 2021. DOI: 10.1002/adsu.202000251.

MANTANIS, G. I. Chemical modification of wood by acetylation or furfurylation: A review of the present scaled-up technologies. **BioRes**, v. 12, n. 2, p. 12, 2017.

MORSING, N. **Densification of Wood - The Influence of Hygrothermal Treatment on Compression of Beech Perpendicular to the Grain**. 2000. Technical University of Denmark.

PANZARASA, G.; BURGERT, I. Designing functional wood materials for novel engineering applications. **Holzforschung**, v. 76, n. 2, p. 211-222, 2022. DOI: 10.1515/hf-2021-0125.

PASTORE, T. C. M. **Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopias raman (ft-raman), de refletância difusa no infravermelho (drift) e no visível (cie-l\*a\*b\*)**. 2004. (Tese). Universidade de Brasília, Brasília, Brasil.



PENG, L.; KAWAGOE, Y.; HOGAN, P.; DELMER, D. Sitosterol- $\beta$ -glucoside as primer for cellulose synthesis in plants. **Science**. v. 295, n. 5552, p. 3, 2002.

PLÖTZE, M.; NIEMZ, P. Porosity and pore size distribution of different wood types as determined by mercury intrusion porosimetry. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 69, n. 4, p. 649-657, 2011. DOI: 10.1007/s00107-010-0504-0.

RAVEN, P. H.; EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Biologia Vegetal**. 5 edição. Guanabara Koogan, 1996. 728.

SALIBA, E. D. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L. D.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, p. 11, 2001.

SANDBERG, D.; KUTNAR, A.; MANTANIS, G. Wood modification technologies - a review. **iForest - Biogeosciences and Forestry**, v. 10, n. 6, p. 895-908, 2017. Disponível em: < <https://iforest.sisef.org/contents/?id=ifor2380-010> >.

SAVAGE, R. A. Tree growth and wood quality. In: BARNETT, J. R. e JERONIMIDIS, G. (Ed.). **Wood Quality and its Biological Basis**. Oxford, UK: Blackwell, 2003.

SHMULSKY, R.; JONES, P. D. **Forest Products and Wood Science: An Introduction**. Sixth Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2011.

SILVA, R. M. S.; MEDEIROS, A. P. D. O.; ALBUQUERQUE FILHO, A. R.; FONTENELE, R. E. S.; GUIMARÃES, D. B. Disposição a pagar e comportamento ecológico dos consumidores: Um estudo aplicado na área de construções verdes. **Gestão e Sociedade**, v. 13, n. 36, p. 3090-3113, 2019. Disponível em: < <https://www.gestaoesociedade.org/gestaoesociedade/article/view/2803> >.

SJÖSTRÖM, E. A. **Wood chemistry: fundamentals and application**. London: Academic Press, 1993.

SPEAR, M. J.; CURLING, S. F.; DIMITRIOU, A.; ORMONDROYD, G. A. Review of Functional Treatments for Modified Wood. **Coatings**, v. 11, n. 3, p. 327, 2021. ISSN 2079-6412. Disponível em: < <https://www.mdpi.com/2079-6412/11/3/327> >.

SUBBA RAO, A. N.; NAGARAJAPPA, G. B.; NAIR, S.; CHATHOTH, A. M.; PANDEY, K. K. Flexible transparent wood prepared from poplar veneer and polyvinyl alcohol. **Composites Science and Technology**, v. 182, p. 107719, 2019/09/29/ 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353819308218>>.

WACHTER, I.; ŠTEFKO, T.; RANTUCH, P.; MARTINKA, J.; PASTIEROVÁ, A. Effect of UV Radiation on Optical Properties and Hardness of Transparent Wood. **Polymers**, v. 13, n. 13, p. 2067, 2021. ISSN 2073-4360. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/13/13/2067>>.

WIEDENHOEFT, A. Structure and Function of Wood. In.: **Wood handbook - Wood as an engineering material**. Madison, WI, 2010.

WILKES, J. Variations in wood anatomy within species of Eucalyptus. **IAWA Bulletin**, v. 9, n. 1, p. 10, 1988.

WIMMERS, G. Wood: a construction material for tall buildings. **Nature Reviews Materials**, v. 2, n. 12, p. 17051, 2017. ISSN 2058-8437. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.51>>.

WU, Y.; WANG, Y.; YANG, F. Comparison of multilayer transparent wood and single layer transparent wood with the same thickness. **Frontiers in Materials**, v. 8, 2021. DOI: 10.3389/fmats.2021.633345.

XIA, Q.; CHEN, C.; LI, T.; HE, S.; GAO, J.; WANG, X.; HU, L. Solar-assisted fabrication of large-scale, patternable transparent wood. **Science Advances**, v. 7, n. 5, 2021a. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/abs/10.1126/sciadv.abd7342>>

XIA, Q.; CHEN, C.; YAO, Y.; HE, S.; WANG, X.; LI, J.; GAO, J.; GAN, W.; JIANG, B.; CUI, M.; HU, L. In Situ Lignin Modification toward Photonic Wood. **Advanced Materials**, v. 33, n. 8, p. 2001588, 2021b. ISSN 0935-9648. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202001588>>.

ZELINKA, S. L.; ALTGEN, M.; EMMERICH, L.; GUIGO, N.; KEPLINGER, T.; KYMÄLÄINEN, M.; THYBRING, E. E.; THYGESEN, L. G. Review of Wood Modification and Wood Functionalization Technologies. **Forests**, v. 13, n. 7, p. 1004, 2022. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1999-4907/13/7/1004>>.