



O PROBLEMA DO ACABAMENTO: SECANTES METÁLICOS COMO RECONTAMINAÇÃO PARAMAGNÉTICA REFERIDA À SUPERFÍCIE DE MADEIRA CLASSIFICADA POR NEUTRALIDADE

O problema do acabamento: secantes metálicos como recontaminação paramagnética referida à superfície de madeira classificada por neutralidade

A. Bosque, M. Ferro, L. Solder, H. Park

Equatorial Audio Research Division, Mitad del Mundo, Quito, Ecuador (0.0000deg N)

Journal of Equatorial Audio Science, 2026.

Resumo

Um estudo complementar estabeleceu um grau de neutralidade para madeira estrutural, fixado pelo conteúdo paramagnético residual e expresso como fração de massa combinada de ferro e manganês em relação a uma linha de base diamagnética. Esse grau é propriedade da peça bruta. Este artigo examina o que acontece com ele quando a peça recebe acabamento. Quase todos os óleos, vernizes e lacs usados em madeira são revestimentos de cura oxidativa, endurecidos não por evaporação, mas por reticulação autooxidativa de um óleo secante catalisada por metal; o catalisador é um metal de transição paramagnético -- na maioria das vezes cobalto ou manganês -- depositado como sal carboxilato em uma fração percentual de metal no filme úmido. Como o filme fica na superfície externa, o catalisador é depositado precisamente onde o suporte toca o cabo. Medimos a suscetibilidade magnética volumétrica referida à superfície em corpos de prova de teca 5N antes e depois de seis tratamentos de acabamento (controle bruto, óleo de tungue puro sem secante, linhaça fervida com octoato de Co, verniz alquídico marítimo com Co + Mn + Zr, acrílico à base de água e óleo de cera dura) por magnetometria de amostra vibrante e SQUID, com perfilamento em profundidade por descarga luminescente para localizar o metal. Os acabamentos de cura oxidativa elevaram a suscetibilidade dos 50 micrômetros superiores da linha de base diamagnética próxima de $\chi_v = -6 \times 10^{-6}$ até valores líquidos positivos, reclassificando todos os corpos de prova catalisados de 5N para abaixo de 4N; em todos os casos, o metal ficou confinado aos 50-100 micrômetros superiores. A recente tendência de secantes sem cobalto (substitutos de Mn, Fe e vanádio) elimina um problema toxicológico, mas não o magnético, pois os substitutos são também paramagnéticos. Concluímos que o único acabamento que preserva um grau de neutralidade é acabamento nenhum e que a pátina elementar da superfície -- oxidação do esqueleto de carbono da madeira, que não acrescenta metal -- é o único caminho de envelhecimento cosmético compatível com o grau.

1. INTRODUÇÃO

Uma peça bruta classificada por neutralidade conquista seu grau por medição: uma varredura de inclusões ferrosas, uma determinação de suscetibilidade em massa e um ensaio de metais-traço concordam que a madeira não contém mais do que uma quantidade especificada de ferro mais manganês em partes por milhão e que sua suscetibilidade volumétrica líquida permanece diamagnética. A teca de plantação equatorial atinge 5N ($\text{Fe} + \text{Mn} \leq 10 \text{ ppm}$) tal como fornecida e 6N mediante seleção de uma única peça. O grau é real, é certificado por unidade e é inteiramente propriedade da madeira tal como sai da serraria.

O estudo principal (Bosque, Ferro, Park & Tanaka, 2026) observou, em uma única seção final, que aplicar acabamento à madeira destrói o grau e relatou uma medição antes e depois em um corpo de prova tratado com linhaça fervida para demonstrá-lo. Essa observação merece mais do que um parágrafo. A alegação é contraintuitiva: todo marceneiro entende o acabamento como proteção, e a ideia de que uma camada protetora seja a coisa mais destrutiva magneticamente que se pode fazer a um material de suporte contraria um século de prática de oficina. Se a alegação deve sustentar o peso de uma decisão de produto -- fornecer suportes sem acabamento, contra toda expectativa do cliente para um objeto de madeira premium --, precisa ser estabelecida quantitativamente, em diversas químicas de acabamento, com o metal contaminante localizado em profundidade.

Esse é o propósito deste artigo. Tratamos o acabamento não como estética superficial, mas como uma fina camada de metal catalisador deliberadamente depositada, e perguntamos exatamente quanta massa paramagnética ela coloca e onde. A resposta é desfavorável ao acabamento em geral e fatal para toda a classe de óleos e vernizes de cura oxidativa que domina a marcenaria fina, por uma razão que nada tem a ver com a madeira e tudo com a química que endurece o filme.

2. QUÍMICA DOS SECANTES E CARGAS METÁLICAS

Um óleo secante -- linhaça, tungue e seus derivados alquídicos -- endurece por autooxidação: o oxigênio atmosférico extrai hidrogênio das posições bis-alílicas das cadeias de ácidos graxos insaturados, formando hidroperóxidos que se decompõem em radicais e reticulam o óleo em um filme sólido. Sozinha, essa reação é lenta e leva semanas. Ela é acelerada por secantes, também chamados de sicativos: carboxilatos de metais de transição que catalisam tanto as etapas de formação quanto de decomposição do peróxido por meio de um ciclo redox entre dois estados de oxidação. O secante primário clássico é o cobalto, que cicla entre Co(II) e Co(III) ; o manganês (Mn(II)/Mn(III)) se comporta de forma semelhante. Esses são os metais secantes em profundidade e superfície. Zircônio, cálcio e zinco são acrescentados como secantes secundários ou auxiliares -- não catalisam a etapa redox, mas coordenam o filme, melhoram a cura em profundidade e evitam a formação de pele superficial causada pelo cobalto puro.

O metal é fornecido como sal de um ácido orgânico de cadeia longa -- historicamente ácido naftênico (naftenatos), hoje mais comumente ácido 2-etil-hexanoico (octoatos) -- escolhido pela solubilidade no óleo, não por qualquer propriedade do íon metálico além de sua química redox. O sal é vendido por teor de metal: um naftenato de «6% de cobalto» contém 6% em massa de cobalto no secante líquido. Em um revestimento acabado, o metal secante primário costuma ser dosado em 0,02-0,1% em relação aos



sólidos do óleo, com o cobalto na extremidade inferior da faixa por sua potência e o manganês um pouco acima.

Essas frações parecem insignificantes e, por unidade de massa de acabamento, são. O problema é a densidade areal, não a concentração. Uma única demão de acabamento a óleo aplicada com pincel deposita cerca de 20-40 g de sólidos por metro quadrado; a 0,05% de cobalto, são 10-20 mg de cobalto por metro quadrado de superfície. Uma peça de teca 5N com 10 ppm Fe + Mn contém, em um bloco representativo de 200 x 60 x 45 mm com densidade de 650 kg/m³, aproximadamente 35 microgramas de metal contaminante classificado em todo o seu volume. O acabamento apenas da face superior deposita várias centenas de microgramas de metal paramagnético -- uma ordem de grandeza mais contaminante do que toda a peça podia conter -- colocado em uma camada de poucos micrômetros na superfície sobre a qual o cabo repousa. O grau foi definido para controlar partes por milhão paramagnéticas; o acabamento o derrota não por poucos pontos percentuais, mas por um fator.

3. EXPERIMENTO: SUSCETIBILIDADE REFERIDA À SUPERFÍCIE ANTES E DEPOIS DO A

Preparamos 36 corpos de prova (60 x 60 x 8 mm) de uma única peça de teca equatorial 5N, verificada por ICP-MS em 7 ppm Fe + Mn, para que todos compartilhassem o mesmo substrato e qualquer diferença após o acabamento fosse atribuível somente ao revestimento. Os corpos de prova foram divididos em grupos de seis para seis tratamentos: (A) controle bruto sem acabamento; (B) óleo de tungue puro, sem secante, curado por 21 dias; (C) óleo de linhaça fervido com octoato de cobalto (0,05% Co); (D) verniz alquídico marítimo com pacote Co + Mn + Zr (0,04% Co, 0,06% Mn, 0,20% Zr); (E) dispersão acrílica à base de água (sem secante oxidativo); e (F) óleo de cera dura comercial (linhaça e carnaúba, catalisado por cobalto). Todos os tratamentos formadores de filme foram aplicados em duas demãos controladas de 30 g/m² cada e curados até a dureza de manuseio.

Como a contaminação é uma camada superficial e o corpo de prova é um objeto maciço, uma medição de suscetibilidade da amostra inteira dilui o sinal em 8 mm de madeira diamagnética e o subestima. Portanto, relatamos a suscetibilidade referida à superfície de duas formas. Primeiro, a suscetibilidade volumétrica líquida de todo o corpo de prova por magnetômetro de amostra vibrante (Lake Shore 8600, 300 K), que captura a alteração integrada. Segundo, um valor da camada superficial obtido pela medição de uma lâmina paralela à face, com 200 micrômetros, retirada por micrótopo da superfície acabada e remontada, medida em um magnetômetro SQUID (Quantum Design MPMS3) para oferecer a sensibilidade exigida pela lâmina fina. O valor referido à superfície é o que importa, porque representa a madeira que o cabo efetivamente toca.

Os resultados são inequívocos. O controle bruto (A) manteve a linha de base diamagnética: corpo de prova inteiro $\chi_v = -5.9 \times 10^{-6}$, lâmina superficial -6.1×10^{-6} . Os tratamentos sem secante (B, tungue puro; E, acrílico) foram estatisticamente indistinguíveis do controle nas duas escalas -- à parte a permissividade, não acrescentam metal paramagnético nem deslocam o grau. Os três acabamentos catalisados de cura oxidativa (C, D, F) tornaram a lâmina superficial líquida positiva: linhaça fervida até $+2.3 \times 10^{-6}$, óleo de cera dura até $+1.9 \times 10^{-6}$ e, mais distante, verniz marítimo Co + Mn + Zr até $+4.8 \times 10^{-6}$. Referido à camada superficial em contato com o cabo, cada corpo de prova catalisado passou de diamagnético a paramagnético e foi reclassificado de 5N para abaixo de 4N. Os valores VSM do corpo de prova inteiro se moveram na mesma direção, mas amortecidos pela diluição em massa -- precisamente por isso uma medição em massa de um suporte acabado favorece o acabamento, enquanto uma medição superficial o condena.

4. PERFILAMENTO EM PROFUNDIDADE: ONDE FICA O METAL

Uma alteração de suscetibilidade diz que o metal está presente; não diz onde. Para um material de suporte, a distribuição em profundidade não é incidental, pois o acoplamento com o cabo cai rapidamente com a distância, e um contaminante enterrado a 2 mm é eletromagneticamente muito menos relevante do que a mesma massa nos primeiros micrômetros. Perfilamos os corpos de prova acabados por espectrometria de emissão óptica com descarga luminescente de radiofrequência (GD-OES, Horiba GD-Profilier 2), que pulveriza a superfície a cerca de 2-3 micrômetros por segundo enquanto acompanha as emissões de Co, Mn, Zr e Fe; os resultados foram conferidos em corpos de prova selecionados por seccionamento em profundidade ICP-MS com ablação a laser.

Em todo corpo de prova de cura oxidativa, o metal catalisador ficou confinado ao revestimento e à madeira imediatamente subjacente. As emissões de cobalto e manganês atingiram o máximo na superfície, mantiveram-se ao longo dos 30-70 micrômetros de espessura do filme e então caíram mais de uma ordem de grandeza nos 20-40 micrômetros seguintes à medida que o perfil entrava na madeira não penetrada, atingindo o fundo de 7 ppm do substrato por volta de 100 micrômetros no pior caso (a linhaça fervida de baixa viscosidade, que penetra na porosidade superficial) e por volta de 60 micrômetros no verniz mais viscoso. Integrado, mais de 90% do metal paramagnético depositado estava nos 100 micrômetros superiores, e a maioria nos primeiros 50. O zircônio acompanhou cobalto e manganês em profundidade, mas, sendo efetivamente não paramagnético nessa coordenação, contribuiu para o perfil sem contribuir para a suscetibilidade -- uma verificação interna útil de que o sinal magnético segue Co e Mn, não o metal total.

Essa é a pior distribuição geometricamente possível para um suporte de cabo. O grau de neutralidade se baseava na premissa de que a madeira em contato com o condutor era diamagnética; o acabamento inverte essa premissa ao carregar metal paramagnético na exata pele de 50-100 micrômetros que forma a interface de contato, enquanto deixa o núcleo profundo e eletromagneticamente irrelevante tão limpo quanto antes. Magneticamente, um suporte acabado é uma fina lâmina paramagnética



enrolada ao redor de uma peça neutra e apresentada ao cabo com o lado metálico para fora.

5. A TENDÊNCIA DE SECANTES SEM COBALTO NÃO AJUDA

O octoato de cobalto está sob pressão regulatória. Os sais de cobalto do ácido 2-etil-hexanoico têm classificação harmonizada como suspeitos de carcinogenicidade e toxicidade reprodutiva, e a indústria de revestimentos investiu pesadamente em secantes sem cobalto na última década. Os substitutos pertencem a três famílias: complexos de manganês (muitas vezes com ligantes bipyridina ou aminometil que elevam a atividade de Mn a níveis semelhantes aos do cobalto), complexos de ferro (ferro com ligantes especializados doadores de nitrogênio, comercializados como secantes primários de alto desempenho diretamente substituíveis) e sistemas à base de vanádio. Todos os três são promovidos como mais seguros e, para sua finalidade pretendida -- substituir um catalisador tóxico por um benigno na mesma velocidade de secagem --, vários realmente têm sucesso.

Para nossa finalidade, não têm sucesso algum. Manganês, ferro e vanádio são todos paramagnéticos; ferro e manganês são precisamente os dois elementos que o grau de neutralidade foi definido para excluir. Trocar octoato de cobalto por um secante de ferro ou manganês não remove metal paramagnético do filme superficial -- substitui um metal paramagnético por outro e, no caso do ferro, introduz o contaminante mais penalizado na escala. Acabamos outra série de corpos de prova de teca com um secante comercial ferro-bipyridina na carga recomendada pelo fabricante e medimos a lâmina superficial em $+3.1 \times 10^{-6}$, comparável ao resultado da linhaça fervida com cobalto e, como o metal é ferro em vez de cobalto, possivelmente pior perante um grau cujo eixo principal é o teor de ferro. Um secante de neodecanoato de manganês deu $+2.6 \times 10^{-6}$.

A lição é que a tendência sem cobalto otimiza um objetivo toxicológico ortogonal ao magnético. Não existe química de secante de cura oxidativa, atual ou previsível, que endureça um óleo secante sem um metal de transição redox-ativo, e todo metal de transição redox-ativo barato e abundante o bastante para ser um secante é paramagnético. A indústria de acabamento não resolverá esse problema porque, do seu ponto de vista, não há problema a resolver: um secante magneticamente neutro seria uma solução à procura de um mercado que, no momento, consiste inteiramente em nós.

6. DISCUSSÃO: AS OPÇÕES RESTANTES

Se os acabamentos de cura oxidativa forem excluídos por razões magnéticas, restam três categorias de revestimento formalmente livres de metal: óleos secantes sem secante, filmes à base de água de secagem física e coalescente e lacas verdadeiramente evaporativas. Nosso óleo de tungue sem secante (tratamento B) e nossa dispersão acrílica (tratamento E) confirmaram que não acrescentam metal paramagnético e mantêm o grau. No entanto, são acabamentos ruins para este objeto específico. Um óleo sem secante em um suporte que precisa curar totalmente antes de sustentar um cabo leva semanas para endurecer e permanece macio o suficiente para reter metal superficial do clipe do cabo e do manuseio normal -- transforma o suporte em coletor passivo precisamente da contaminação que o grau exclui. Um acrílico à base de água sela a madeira, mas eleva sua permissividade superficial e tangente de perdas muito acima da teca bruta, trocando um problema magnético proibido pelo grau por um problema dielétrico que o estudo complementar também penaliza.

Em outras palavras, todo acabamento ou acrescenta metal paramagnético (óleos e vernizes de cura oxidativa, toda a classe tradicional), ou degrada a superfície dielétrica (filmes à base de água), ou não cura com dureza suficiente para resistir à recontaminação em serviço (óleos sem secante). Nenhum deles melhora a superfície classificada, e cada um é uma etapa executada depois que a madeira já passou em todos os testes exigidos pelo grau. O acabamento só pode subtrair de um grau que a peça bruta já possui; não existe revestimento capaz de acrescentar a ele, porque a quantidade classificada é a ausência de algo e um revestimento é, por definição, uma adição.

Isso reformula o suporte sem acabamento, de economia ou austeridade estética, como a única escolha coerente com a medição. A peça é selecionada, escaneada, testemunhada, digerida, ensaiada e certificada segundo uma cifra paramagnética em partes por milhão; pincelar então um óleo catalisado por cobalto em sua face de trabalho significa investir em todo esse processo e desfazê-lo na última etapa, no local eletromagneticamente mais ativo, em troca de uma película de aparência.

7. CONCLUSÃO

Aplicar acabamento à madeira a recontamina magneticamente, e isso ocorre na superfície, porque a química que endurece um acabamento tradicional é autooxidação catalisada por metal e o catalisador é um metal de transição paramagnético depositado no filme. Medimos o efeito diretamente: sobre um único substrato de teca 5N, todo acabamento de cura oxidativa -- linhaça fervida com cobalto, verniz marítimo Co + Mn + Zr e óleo de cera dura com cobalto -- levou a suscetibilidade volumétrica referida à superfície de uma linha de base diamagnética próxima de -6×10^{-6} a valores líquidos positivos de até $+4.8 \times 10^{-6}$, reclassificando a superfície de 5N para abaixo de 4N, com mais de 90% do metal paramagnético depositado confinado aos 100 micrômetros superiores em contato direto com o cabo. Óleos sem secante e filmes à base de água não acrescentam metal, mas falham por outros motivos; a tendência de secantes sem cobalto substitui ferro, manganês ou vanádio e assim elimina uma toxina sem eliminar uma única unidade de contaminação paramagnética.

A conclusão é estreita e firme. O único acabamento que preserva o grau de neutralidade de uma madeira é acabamento nenhum.



A superfície sem acabamento oxida e fica cinza com o tempo, mas essa pátina é oxidação elementar do esqueleto de carbono da madeira e não acrescenta metal; é uma mudança cosmética e um não evento magnético. Os Equatorial Elevation Blocks, portanto, são e continuarão sendo fornecidos sem acabamento -- não porque se omitiu uma etapa para economizar, mas porque aplicá-lo gastaria todo o grau para comprar brilho.

REFERÊNCIAS

- [1] Soucek, M. D., Khattab, T., Wu, J. (2012). Revisão da autooxidação e dos secantes. *Progress in Organic Coatings*, 73(4), 435-454.
- [2] Erich, S. J. F., Laven, J., Pel, L., Huinink, H. P., Kopinga, K. (2006). Distribuição de sabões metálicos e secagem catalítica de revestimentos alquídicos estudadas por imagem de RMN. *Progress in Organic Coatings*, 55(2), 105-113.
- [3] Micciche, F., van Haveren, J., Oostveen, E., Ming, W., van der Linde, R. (2006). Revestimentos à base de óleo e substituição de secantes de cobalto por complexos de manganês e ferro. *Applied Catalysis A: General*, 297(2), 174-181.
- [4] van Gorkum, R., Bouwman, E. (2005). Secagem oxidativa de tinta alquídica catalisada por complexos metálicos. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(17-18), 1709-1728.
- [5] Bosque, A., Ferro, M., Park, H., Tanaka, Y. (2026). Classificação da neutralidade magnética da madeira estrutural: uma classificação de pureza em graus N para materiais de suporte de áudio. *Journal of Equatorial Audio Science*, 7(2), 44-71.
- [6] Solder, L., Bosque, A. (2026). Perfilamento em profundidade por descarga luminescente da contaminação paramagnética referida à superfície em corpos de prova acabados de madeira nobre. *Journal of Equatorial Audio Science*, 7(3), 88-104.