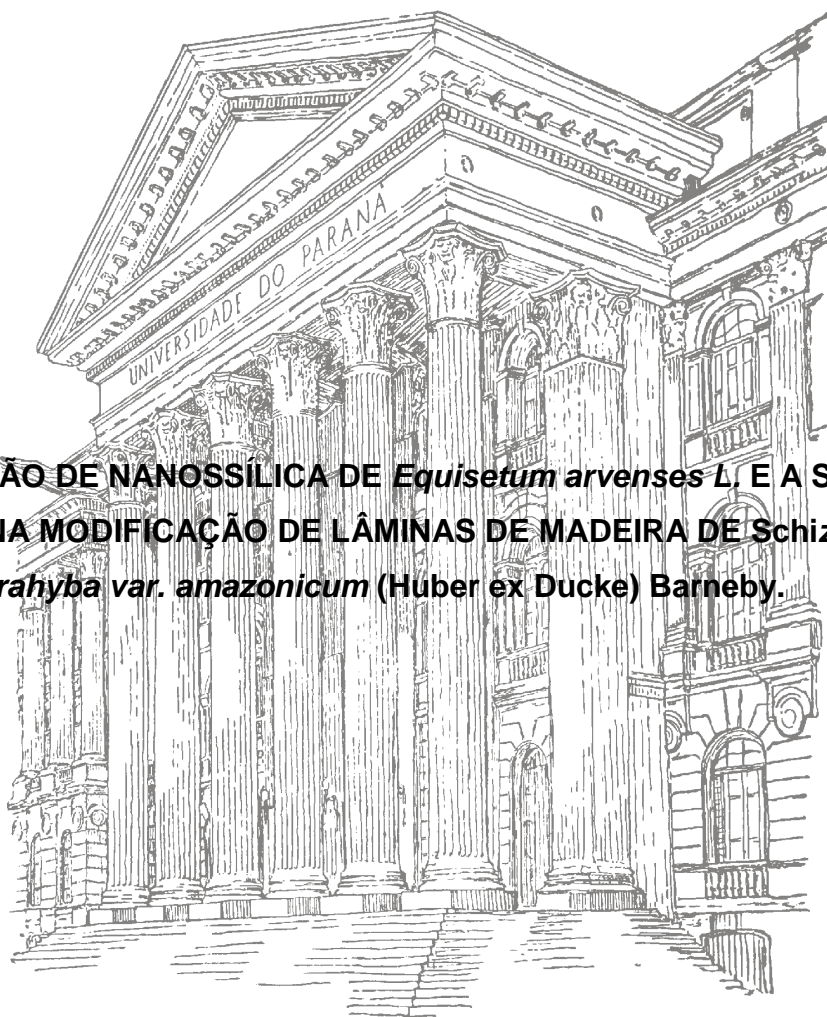


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAYARA ELITA CARNEIRO

OBTENÇÃO DE NANOSSÍLICA DE *Equisetum arvenses* L. E A SUA  
UTILIZAÇÃO NA MODIFICAÇÃO DE LÂMINAS DE MADEIRA DE *Schizolobium*  
*parahyba* var. *amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby.



CURITIBA

2012

**MAYARA ELITA CARNEIRO**

**OBTENÇÃO DE NANOSSÍLICA DE *Equisetum arvenses* L. E A SUA  
UTILIZAÇÃO NA MODIFICAÇÃO DE LÂMINAS DE MADEIRA DE *Schizolobium  
parahyba* var. *amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Título de Doutor em Engenharia Florestal.

Orientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dra. Graciela I. B. de Muñiz.

Co-orientadores:

Prof<sup>a</sup>. Dra. Silvana Nisgoski e

Dr. Washington L. E. Magalhães.

**CURITIBA**

**2012**

## Ficha catalográfica elaborada por Denis Uezu – CRB 1720/PR

Carneiro, Mayara Elita

Obtenção de nanossílica de *Equisetum arvenses* L. e a sua utilização na modificação de lâminas de madeira de *Schizolobium amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby / Mayara Elita Carneiro. – 2012

137 f. : il.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dra. Graciela I. B. de Muñiz

Coorientadores: Prof<sup>a</sup>. Dra. Silvana Nisgoski; Dr. Washington L. E. Magalhães  
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 17/08/2012.

Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Madeira – Produtos. 2. Lâminas de madeira. 3. Madeira – Qualidade. 4. Sílica. 5. Teses. I. Muñiz, Graciela I. B. de. II. Nisgoski, Silvana. III. Magalhães, Washington L. E. IV. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. V. Título.

CDD – 674.8

CDU – 634.0.832.2



Universidade Federal do Paraná  
Setor de Ciências Agrárias - Centro de Ciências Florestais e da Madeira  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal**

## PARECER

Defesa nº. 940

A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) doutorando(a) *Mayara Elita Carneiro* em relação ao seu trabalho de tese intitulado "**Obtenção de Nanossilica de *Equisetum arvense* L. e sua utilização na modificação de lâminas de madeira de *Schizolobium parahyba* var. *amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby**", é de parecer favorável à APROVAÇÃO do(a) acadêmico(a), habilitando-o(a) ao título de *Doutor* em Engenharia Florestal, área de concentração em TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS.

*Dr. Francides Gomes da Silva Júnior*  
Universidade de São Paulo  
Primeiro examinador

*Dr. Cláudio Henrique Soares Del Menezzi*  
Universidade de Brasília  
Segundo examinador

*Dr. Edilson Sérgio Silveira*  
Universidade Federal do Paraná  
Terceiro examinador

*Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães*  
Embitapa/Florestas  
Quarto examinador

*Dr. Graciela Ines Bolzon de Muniz*  
Universidade Federal do Paraná  
Orientador e presidente da banca examinadora



Curitiba, 17 de agosto de 2012.

*Antonio Carlos Batista*  
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal  
*Carlos Roberto Sanquetta*  
Vice-coordenador do curso

*Dedico este trabalho,  
aos meus pais, pelo amor incondicional e pela educação;  
aos meus irmãos, pelo incentivo e apoio;  
ao Carlos, meu esposo, pela compreensão e amor e  
ao Cauã e o Enzo, os meus meninos, que dão sentido a minha vida.*

## **AGRADECIMENTOS**

Um trabalho de pesquisa experimental, nunca se faz sozinho, de forma isolada. Sempre há aquelas pessoas e instituições que, de uma forma ou de outra se tornaram fundamentais e indispensáveis à sua realização. Ao olhar para traz, é gratificante lembrar-se de tantas pessoas engajadas e determinadas a colaborar para o êxito deste trabalho.

Acima de tudo, sou grata a Deus pela vida e pela coragem que sempre me acompanha a cada desafio, pela família que recebi e pelos amigos que colocou em meu caminho.

À minha família, pelos valores que me foram passados, pela confiança, carinho e apoio incondicional ao longo de todos os meus anos de estudo.

À minha orientadora, Professora Dra. Graciela I. B. de Muñiz, pelo carinho, amizade, incentivo, por ter mostrado o caminho e pela oportunidade de trabalhar em suas pesquisas desde a graduação.

Ao Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães pelos ensinamentos, discussões, explicações, compressão nas dificuldades, por acreditar e ajudar-me no meu crescimento pessoal e profissional despertando em mim o interesse pelo científico e pelo novo.

À Professora Dra. Silvana Nisgoski, pelo importante auxílio e amizade ao longo do trabalho, pelas palavras incentivadoras, sugestões e correções.

À Universidade Federal do Paraná pela formação acadêmica e pelo ensino público, gratuito e de qualidade.

Aos colegas professores e funcionários do Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal (DETF) da Universidade Federal do Paraná.

À Indústria Palmasola S/A pela doação das lâminas de Paricá, em especial ao Eng. Ind. Madeireiro Thiago da Silva responsável pela coleta e transporte.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida em parte do doutoramento.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA Florestas), pela infraestrutura sempre a disposição, em especial, à Química Tiélidy Lima pelo grande auxílio nas análises e ao Eng. Ind. Madeireiro Bruno Mattos pela ajuda nos ensaios.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) e ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME), da Universidade Federal do Paraná, pela disponibilidade de análise com microscópio eletrônico de varredura.

Ao Laboratório de Análises de Minerais e Rochas (LAMIR), da Universidade Federal do Paraná, pelas análises de fluorescência de raio-X.

Ao Laboratório de Difração de Raios-X, da Universidade Federal do Paraná, em especial ao Professor Dr. Irineu Mazzaro.

As amigas do Curso de Pós-Graduação que, direta ou indiretamente, auxiliaram neste trabalho.

Aos alunos do curso de Engenharia Industrial Madeireira, pela compreensão, incentivo e ensinamentos diários.

E a todos aqueles que, mesmo não tendo sido citados, colaboraram de alguma forma, para o desenvolvimento deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos!

## EPÍGRAFE

***"É preciso que não tenham medo de dizer alguma coisa que possa ser considerada como erro. Porque tudo que é novo, aparece aos olhos antigos como coisa errada. É sempre nesta violação do que é considerado certo, que nasce o novo e há a criação. E este espírito deve ser redescoberto pela juventude brasileira".***

***(Mário Schenberg).***



## RESUMO

Este trabalho apresenta a obtenção e caracterização de nanopartículas de sílica a partir do *Equisetum arvenses* e a sua impregnação em lâminas de madeira de *Schizolobium parahyba var. amazonicum* (Paricá). O objetivo da utilização das nanopartículas é para melhorar as propriedades desta espécie. O processo de obtenção da nanossílica baseou-se em diferentes combinações de ciclos de lixiviações ácidas seguidas por calcinações. Dentre os materiais produzidos, o tratamento que apresentou melhores resultados foi o submetido a dois ciclos de lixiviação ácida e temperatura de calcinação de 500°C, gerando um material com área específica superficial de 330,63 m<sup>2</sup>/g, diâmetro de 8,21 nm, composto de 93,5% de silício e de natureza amorfa, resultados avaliados pela técnica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), que se mostrou eficaz e capaz de prever as propriedades das nanopartículas de sílica. Os tratamentos para a modificação das lâminas de Paricá foram à impregnação com álcool furfurílico, estireno e as nanopartículas de sílica em diferentes combinações. As lâminas utilizadas nesta pesquisa provêm da indústria, e em condições de laboratório foram confeccionados os corpos-de-prova que sofreram as modificações e posteriormente caracterizados pelo percentual de ganho em massa, macro e microscopicamente, por espectroscopia no infravermelho, pela resistência à flexão estática, pela exposição ao intemperismo natural e ao comportamento a degradação térmica. Os tratamentos com álcool furfurílico proporcionaram a madeira uma coloração escura e mostraram-se superiores quando avaliados na exposição ao intemperismo natural e para a resistência a degradação térmica. O estireno deu um aspecto lustroso e melhorou a resistência a flexão estática. No geral, as nanopartículas de sílica proporcionaram aos tratamentos uma melhora na resistência a flexão e na degradação térmica. As lâminas modificadas foram caracterizadas por espectroscopia no infravermelho próximo, técnica que se mostrou capaz de discriminar os tratamentos e os modelos desenvolvidos apresentaram-se eficientes e com a capacidade de predição das propriedades avaliadas independente do tratamento. As modificações propostas melhoraram distintas propriedades e identificando interessantes aprimoramentos na qualidade tecnológica de lâminas de Paricá.

Palavras-chave: Nanopartículas de sílica. Lâminas de Paricá. Modificações de madeira.

## ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of nanoparticles of silica from *Equisetum arvense* and its impregnation of wood veneer *Schizolobium parahyba* var. *amazonicum* (Quanwood). The aim is the use of nanoparticles to improve the properties of this species. The process for obtaining nanosilica was based on different combinations of cycles of acid leaching followed by calcinations. Among the materials produced, the treatment which showed the best results was subjected to two cycles of acid leaching and calcination temperature of 500 °C, yielding a material with specific surface area of 330.63 m<sup>2</sup>/g, average diameter of 8.21 nm, compound 93.5% silicon and amorphous nature, results evaluated by the technique of near infrared spectroscopy (NIR), which proved effective and able to predict the properties of the silica nanoparticles. Treatments for modifying the sheets of Quanwood to impregnation with furfuryl alcohol (FA), styrene and silica nanoparticles in different combinations. The laminate used in this research come from the industry and in laboratory conditions were made the body of test that suffered changes and subsequently characterized by weight per cent gain, macro and microscopic, infrared spectroscopy, the resistance to bending by exposure to natural weathering and thermal degradation behavior. Treatment with FA gave the wood a dark color and proved superior when assessed exposure to natural weathering and resistance to thermal degradation. The styrene gave a glossy appearance and improved resistance to bending. Overall the silica nanoparticles treatments provided an improvement in flexural strength and thermal degradation. The modified sheets were characterized by near infrared spectroscopy, a technique that has been shown to discriminate treatments and developed models presented up and efficient with the ability to predict the properties evaluated independent of treatment. The proposed changes have improved properties distinct and identifying interesting technological enhancements in the quality of sheets of Quanwood.

Keywords: Nano particles of silica. Sheet Quanwood. Modifications of wood.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 2.1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESTRUTURAS BÁSICAS DA SÍLICA.....	26
FIGURA 2.2 - FOTOS EM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV), A. SEÇÃO TRANSVERSAL DO <i>Equisetum hyemale</i> . B. MAPEAMENTO DE SI.....	29
FIGURA 2.3 – <i>Equisetum arvenses</i> L. (CAVALINHA).....	32
FIGURA 2.4 – FLUXOGRAMA PARA A PRODUÇÃO DA NANOSSÍLICA.....	34
FIGURA 2.5 – NANOPARTÍCULAS OBTIDAS EM DIFERENTES TRATAMENTOS. A. AMOSTRA T1, VEGETAL CALCINADO. B. AMOSTRA T2, VEGETAL LIXIVIADO SEM CARBONIZAÇÃO. C. AMOSTRA T13, DOIS CICLOS DE LIXIVIAÇÃO E CARBONIZAÇÃO. D. AMOSTRA T7, UM CICLO DE LIXIVIAÇÃO E CARBONIZAÇÃO.....	39
FIGURA 2.6 – NANOSSÍLICAS. A. AMOSTRA T11 (TRATAMENTO COM DOIS CICLOS DE LIXIVIAÇÃO, PH NEUTRO E CALCINAÇÃO). B. AMOSTRA T7 (TRATAMENTO COM DOIS CICLOS DE LIXIVIAÇÃO, PH ÁCIDO E CALCINAÇÃO), SETAS INDICANDO AGLOMERAÇÕES DE PARTÍCULAS.....	40
FIGURA 2.7 – NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA OBTIDAS A. AGLOMERADO DE NANOSSÍLICAS. B. NANOPARTÍCULA DE SÍLICA.....	46
FIGURA 2.8 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA NANOSSÍLICA COM O PRINCIPAL PICO ASSINALADO PELA SETA.....	47
FIGURA 3.1 – PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO NO NIR.....	58
FIGURA 3.2 – ESPECTROS NIR MÉDIOS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA COM DIFERENTES TEORES DE UMIDADE.....	65
FIGURA 3.3 – MODELOS PLS PARA PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS NANOSSÍLICAS, GRÁFICO DE VALORES PREDITOS x VALORES MENSURADOS, PARA A. ÀREA ESPECÍFICA SUPERFICIAL. B. DIÂMETRO DAS NANOPARTÍCULAS. C. VOLUME DA ÁREA ESPECÍFICA SUPERFICIAL E D. COEFICIENTES DE REGRESSÃO.....	67
FIGURA 4.1 – ÁRVORE DE <i>Schizolobium parahyba</i> var. <i>amazonicum</i> .....	76
FIGURA 4.2 – PRODUTOS COMERCIALIZADOS COM MADEIRA FURFURILADA.	80

FIGURA 4.3 – CORPOS DE PROVA CONFECCIONADOS COM DIMENSÕES 185 X 24 X 2 mm.....	82
FIGURA 4.4 – ENSAIO DE INTEMPERISMO NATURAL. A. ORIENTAÇÃO PARA MELHOR APROVEITAMENTO DE GANHO SOLAR. B. VISTA LATERAL DA INCLINAÇÃO DO SUPORTE. C. SUPORTE COM AS AMOSTRAS.....	86
FIGURA 4.5 – FOTOMACROGRAFIAS DAS MADEIRAS TRATADAS.....	90
FIGURA 4.6 – FOTOMICROGRAFIAS EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) PARA AS LÂMINAS DE MADEIRA DE PARICÁ. ....	92
FIGURA 4.7 – FOTOMICROGRAFIAS EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) PARA AS LÂMINAS DE MADEIRA DE PARICÁ TRATADA EM CORTE TANGENCIAL.....	94
FIGURA 4.8 – FOTOMICROGRAFIAS (MEV) DAS LÂMINAS DE MADEIRA DE PARICÁ COM A INSERÇÃO DE NANOSSÍLICAS (MS).....	95
FIGURA 4.9 – ESPECTROS FTIR PARA A MADEIRA E SEUS TRATAMENTOS.....	96
FIGURA 4.10 – ESPECTROS FTIR PARA AMOSTRAS DE MADEIRA (M) E A MADEIRA COM A INSERÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (MS), DETALHE AUMENTO DA REGIÃO DE 2000 A 500 CM <sup>-1</sup> .....	99
FIGURA 4.11 – ESPECTROS FTIR PARA AMOSTRAS DE MADEIRA (M), MADEIRA COM ÁLCOOL FURFURILICO (MF) E MADEIRA COM ÁLCOOL FURFURILICO E NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (MFS), DETALHE AUMENTO NA REGIÃO APROXIMADAMENTE 1000CM <sup>-1</sup>	100
FIGURA 4.12 - ESPECTROS FTIR PARA AMOSTRAS DE MADEIRA (M), MADEIRA COM ESTIRENO (ME) E MADEIRA ESTIRENO E NANOSSÍLICAS (MES).....	102
FIGURA 4.13 – ENSAIO TERMOGRAVIMÉTRICO PARA AS LÂMINAS DE PARICA MODIFICADAS. A. CURVA DE VARIAÇÃO DA MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (TGA) E B. DERIVADA DA CURVA DE VARIAÇÃO DA MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (Dr TGA), PARA TESTEMUNHA (M), COM FURFUROL E NANOSSÍLICA (MFS), COM NANOSSÍLICA (MS) E COM ESTIRENO (ME).....	109

FIGURA 5.1 – SCORES, CLASSIFICANDO AS AMOSTRAS POR TIPO DE TRATAMENTO.....	128
FIGURA 5.2 – MODELOS PLS PARA PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS LÂMINAS DE PAPRICÁ, GRÁFICO DE VALORES PREDITOS x VALORES MENSURADOS. A. GANHO EM PERCENTUAL DE MASSA (%). B. MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE).....	129
FIGURA 5.3 – COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA O GANHO EM PERCENTUAL DE MASSA (WPG) E MODULO DE ELASTICIDADE (MOE).....	130

## LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – TRATAMENTOS PARA A PRODUÇÃO DA NANOSSÍLICA.....	35
TABELA 2.2 – VALORES DAS NANO ESTRUTURAS OBTIDAS COM O ENSAIO DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET).....	41
TABELA 2.3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DA SÍLICA OBTIDA APÓS TRATAMENTO DA CAVALINHA.....	44
TABELA 3.1 – CICLOS DE TRATAMENTOS PARA PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA.....	61
TABELA 3.2 – VALORES DAS NANO ESTRUTURAS OBTIDAS COM O ENSAIO DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET).....	63
TABELA 3.3 – TEOR DE UMIDADE MÉDIO DAS AMOSTRAS MANTIDAS EM DIFERENTES SOLUÇÕES SALINAS.....	64
TABELA 4.1 – CLASSIFICAÇÃO DA VARIAÇÃO TOTAL DA COR ( $\Delta E^*$ ) DE MADEIRAS.....	87
TABELA 4.2 – RESULTADOS MÉDIOS E ESTATÍSTICAS PARA O GANHO EM PERCENTUAL DE MASSA (WPG) PARA OS TRATAMENTOS AVALIADOS.....	88
TABELA 4.3 – ATRIBUIÇÕES DAS PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO DOS ESPECTROS FTIR PARA MADEIRA.....	98
TABELA 4.4 – RESULTADOS MÉDIOS DO MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE) À FLEXÃO ESTÁTICA DETERMINADOS NOS CORPOS-DE-PROVA DA MADEIRA PARICÁ SUBMETIDA A DIFERENTES TRATAMENTOS.....	105
TABELA 4.5 – CORES DA MADEIRA TRATADA, PELO SISTEMA CIELAB, INICIALMENTE E APÓS 672 h DE ENSAIO.....	106
TABELA 4.6 – CARACTERÍSTICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS LÂMINAS DE PARICÁ MODIFICADAS, LEVANTAMENTO DOS PICOS DE MÁXIMA TEMPERATURA E DA PERDA DE MASSA .....	110
TABELA 5.1 – RESULTADOS MÉDIOS E ESTATÍSTICAS REFERENTES AOS ENSAIOS CONVENCIONAIS PARA O GANHO DO PERCENTUAL EM MASSA (WPG) E O MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE) PARA AS LÂMINAS DE PARICÁ.....	127

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ASE</b>	- Estalibilidade dimensional da madeira.
<b>ASTM</b>	- <i>American Society for Testing and Materials Standards.</i>
<b>BET</b>	- Barnauer, Emmett e Telles.
<b>DAP</b>	- Diâmetro a altura do peito.
<b>DRX</b>	- Difração de raio-X.
<b>FFA</b>	- Álcool Furfurílico.
<b>FRX</b>	- Fluorescência de raios-X.
<b>FTIR</b>	- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier.
<b>FTNIR</b>	- Espectroscopia no infravermelho próximo por transformada de Fourier
<b>MEV</b>	- Microscopia Eletrônica de Varredura.
<b>MLR</b>	- Regressão Linear Múltipla.
<b>NIR</b>	- Infravermelho Próximo (do inglês, <i>Near Infrared</i> ).
<b>PCA</b>	- Análise por Componentes Principais.
<b>PCR</b>	- Regressão por Componentes Principais.
<b>PLS</b>	- Regressão por Mínimos Quadrados Parciais.
<b>RPD</b>	- Relação performance desvio.
<b>SECV</b>	- Erro Quadrático da Calibração estimado por Validação Cruzada.
<b>SEP</b>	- Erro Quadrático da Previsão (do inglês, <i>Square Error of Prediction</i> ).
<b>SNP</b>	- Nanopartículas de sílica.
<b>SSA</b>	- Área específica superficial.
<b>TGA</b>	- Análise Termogravimétrica.
<b>VSSA</b>	- Volume da área específica superficial.

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1</b> .....	<b>19</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>2. ESTRUTURA DA TESE</b> .....	<b>21</b>
<b>Capítulo 2</b> .....	<b>23</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>24</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>24</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>26</b>
2.1 A SÍLICA.....	26
2.2 <i>Equisetum arvenses</i> L.....	27
2.2.1 Considerações gerais sobre a espécie.....	27
2.2.2 A sílica do gênero <i>Equisetum</i> .....	28
2.3 PRODUÇÃO DE SÍLICA BIOGÊNICA.....	30
2.4 NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (SNP).....	31
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>32</b>
3.1 MATERIAL.....	32
3.2 PREPARAÇÃO DO MATERIAL.....	33
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA.....	35
3.3.1 Área específica superficial (SSA).....	36
3.3.2 Fluorescência de raio-X.....	37
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	37
3.3.4 Difração de raios-X.....	38
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>39</b>
4.1 ÁREA ESPECÍFICA SUPERFICIAL (SSA).....	41
4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	44
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	46
4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	47
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>48</b>
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>49</b>
<b>Capítulo 3</b> .....	<b>54</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>55</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>55</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>56</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>57</b>
2.1 CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE SÍLICA.....	57
2.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR).....	58
2.3 MÉTODOS DE ANÁLISE MULTIVARIADA.....	59
2.3.1 Mínimos Quadrados Parciais (PLS- <i>Partial Least Squares</i> ).....	60
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>61</b>
3.1 MATERIAL.....	61
3.2 MÉTODOS.....	62
3.2.1 Obtenção dos espectros FTNIR.....	62
3.2.2 Construção dos Modelos de Calibração.....	62
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>63</b>
4.1 CARACTERÍSTICAS DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA.....	63
4.2 ESPECTROS FTNIR.....	65



4.3 MODELOS DE CALIBRAÇÃO.....	65
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>68</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>69</b>
<b>Capítulo 4.....</b>	<b>72</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>73</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>74</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>75</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>76</b>
2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O <i>Shizolobium amazonicum</i> (PARICÁ).....	76
2.2 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA MADEIRA.....	77
2.3 UTILIZAÇÕES E PRODUTOS INDUSTRIAIS COM A MADEIRA DE PARICÁ.....	78
2.4 TRATAMENTOS PARA MADEIRA.....	79
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>82</b>
3.1 MATERIAL.....	82
3.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO PARA AS LÂMINAS DE MADEIRA.....	82
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS PARA A MADEIRA.....	84
3.3.1 Caracterização Macroscópica.....	84
3.3.2 Caracterização Microscópica.....	84
3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	84
3.3.4 Caracterização Mecânica da Madeira.....	85
3.3.5 Caracterização ao Intemperismo Natural.....	85
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>88</b>
4.1 AVALIAÇÃO DAS IMPREGNAÇÕES.....	88
4.2 CARACTERIZAÇÃO MACROSCÓPICA.....	89
4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA.....	91
4.4.ESPECTROSCÓPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR).....	96
4.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA MADEIRA.....	103
4.6 CARACTERIZAÇÃO AO INTEMPERISMO NATURAL.....	106
4.7 CARACTERIZAÇÃO TERMOGRAVIMÉTRICA.....	108
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>112</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>113</b>
<b>Capítulo 5.....</b>	<b>120</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>121</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>121</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>122</b>
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>123</b>
2.1 ESPECTROSCÓPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR).....	123
2.2 MODIFICAÇÕES DE MADEIRAS.....	124
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>126</b>
3.1 MATERIAL.....	126
3.2 MÉTODOS.....	126
3.2.1 Obtenção dos espectros FTNIR.....	126
3.2.2 Construção dos Modelos de Calibração.....	126
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>127</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>131</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>132</b>

<b>Capítulo 6.....</b>	<b>135</b>
<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>136</b>

## *Capítulo 1*

### **Introdução.**



## 1 INTRODUÇÃO

Com a escassez de algumas espécies florestais em várias regiões da Amazônia, buscam-se alternativas para manter as atividades industriais, seja por meio de adoção de técnicas de manejo florestal, seja por meio de plantios com espécies potenciais para a região, entre as quais se destacam o Paricá, *Schizolobium parahyba var. amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby.

Em virtude do seu rápido crescimento, da sua capacidade de se adaptar às diversas condições edafoclimáticas, bem como do seu valor econômico, o Paricá tem sido a espécie nativa mais cultivada em áreas de plantios da Região Amazônica, é uma das poucas espécies florestais que apresenta uma silvicultura relativamente fácil. Os primeiros plantios em escala comercial iniciaram no final de 1993, em Dom Eliseu, Estado do Pará. Sendo uma espécie que apresenta um rápido crescimento, com abundância de sementes, excelentes desenvolvimentos em plantios comerciais, facilidade no cultivo de mudas e a produção de madeira de cor clara, homogênea e sem nó e com grande aceitação no mercado.

A madeira do Paricá possui facilidades quanto à retirada da casca, laminação, secagem, prensagem e excelente acabamento, porém apresenta uma baixa durabilidade natural, o que limita a sua utilização.

Com a crescente pressão ambiental, legislativa e elevado custo das madeiras diferentes tecnologias de modificação da madeira vêm sendo desenvolvidas, aprimoradas e comercializadas. Estas técnicas baseiam-se em melhorar as propriedades, como a resistência à biodegradação, a estabilidade dimensional, a resistência à radiação ultravioleta, entre outras, produzindo um novo material que ao final do seu ciclo de vida não apresente um perigo ambiental. Existem quatro tipos de processos: a modificação térmica, química, da superfície e a impregnação. A modificação térmica é aquela que tem mais sucesso sendo o processo Thermowood o mais utilizado. Dentre os outros processos comerciais a acetilação (modificação química) e a furfurilação (modificação por impregnação) também se encontram bem implantados no mercado.

Com a comercialização de vários processos, vem crescendo exponencialmente as quantidades de madeiras modificadas indicando, que num futuro próximo, poderá substituir a madeira tratada com biocidas. Em aplicações mais nobres a madeira modificada já apresenta uma considerável cota do mercado europeu, principalmente nos países nórdicos.

Assim, esse trabalho buscou a produção de nanopartículas de sílica a partir do vegetal cavalinha (*Equisetum arvense* L.) e a sua impregnação através de diferentes meios em lâminas de madeira de Paricá (*Schizolobium parahyba* var. *amazonicum*) para modificação das propriedades tecnológicas desta espécie.

## 2 ESTRUTURA DA TESE

Este trabalho contém, além deste capítulo inicial, mais cinco capítulos:

Capítulo 2: *Métodos de obtenção e caracterização da nanopartículas de sílica a partir de Equisetum arvense L. para uso industrial.* Este capítulo descreve a tentativa de isolar a biossílica presente no *Equisetum arvense*, através de diferentes combinações de tratamentos químicos e térmicos e a caracterização do material gerado.

Capítulo 3: *Predição das propriedades de nano sílicas por espectroscopia no infravermelho próximo.* Neste capítulo é apresentado modelos de calibração multivariada, construídos a partir de espectros no infravermelho próximo, para a predição das propriedades de área específica superficial, diâmetro e volume da área específica superficial das nano sílicas.

Capítulo 4: *Tratamentos para modificação de lâminas de madeira de Paricá (Schizolobium parahyba var. amazonicum).* Neste capítulo as lâminas de Paricá são submetidas a diferentes modificações com a aplicação das nanopartículas por meio do estireno e do álcool furfurílico, onde são caracterizadas e avaliadas perante ao ganho em percentual de massa, macro e microscopicamente, a flexão estática, a espectroscopia no infravermelho, ao intemperismo natural e colorimetria e ao desempenho termogravimétrico.

Capítulo 5: *Predição das propriedades das madeiras modificadas por espectroscopia no infravermelho próximo.* Este capítulo demonstra a espectroscopia no infravermelho próximo aliada às ferramentas multivariadas para a predição das

propriedades de ganho em percentual de massa e flexão estática das lâminas modificadas.

Capítulo 6: *Considerações finais e recomendações*. As principais conclusões gerais desta tese são salientadas, assim como as suas contribuições e recomendações.

## Capítulo 2

### **Métodos de obtenção e caracterização de nanopartículas de sílica a partir de *Equisetum arvense* L. para uso industrial.**



## RESUMO

Com o avanço da nanotecnologia, diversas indústrias passaram a utilizar em seus processos nanopartículas de sílica, conseqüentemente, aumentando a sua demanda. Assim, a busca por novas fontes capazes de produzirem este material tem atraído o interesse de muitos pesquisadores. Frente a essa abordagem, este trabalho buscou a obtenção de nanopartículas a partir do *Equisetum arvenses*, planta que possui grande concentração de silício. O processo de produção baseou-se em diferentes combinações de ciclos de lixiviações ácidas seguidas por calcinações com temperaturas variando entre 500 e 600°C. As nanopartículas de sílica produzidas foram caracterizadas pelo ensaio de sorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência e difração de raios-X. Dentre os materiais produzidos, o tratamento que apresentou melhores resultados foi o submetido a dois ciclos de lixiviação ácida e temperatura de calcinação de 500°C, gerando um material com área específica superficial de 330,63 m<sup>2</sup>/g, diâmetro de 8,21 nm, composto de 93,5% de silício e de natureza amorfa. Estas nanopartículas de sílica produzidas apresentam potencial para a sua utilização como matéria-prima industrial.

Palavras-chaves: *Equisetum arvenses*, nanopartículas de sílica.

## ABSTRACT

With the advancement of nanotechnology, multiple industries started to use in their processes silica nanoparticles, thereby increasing their demand. Thus, the search for new sources capable of producing this material has attracted the interest of many researchers. Faced with this approach, this study sought to obtain nanoparticles from *Equisetum arvenses* plant that has a large concentration of silicon. The production process was based on different combinations of cycles of acid leaching followed by calcinations at temperatures ranging between 500 and 600 °C. The silica nanoparticles produced were characterized by nitrogen sorption test, scanning electron microscopy, fluorescence and X-ray diffraction. Among the materials produced, the treatment which showed the best results was subjected to two cycles of acid leaching and calcination temperature of 500 °C, yielding a material with specific surface area of 330.63 m<sup>2</sup>/g, average diameter of 8.21 nm, compound 93.5% silicon and amorphous nature. These silica nanoparticles produced have potential for use as an industrial raw material.

Keywords: *Equisetum arvenses*, silica nanoparticles.



## 1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia tem, recentemente, atraído um considerável interesse científico devido aos novos usos potenciais de partículas em escala nanométrica (THUADAIJ e NUNTIYA, 2008). As nanopartículas têm aplicações em um vasto campo, com o propósito de fabricar ou modificar materiais com as mais variadas utilizações tecnológicas (SEFFF *et al.*, 2010).

Em especial, as nanopartículas de sílica (SNP) tem recebido grande atenção em diversos segmentos industriais, sendo produzidas em escala industrial para diversos fins, podendo ser utilizada para produção de pigmentos cerâmicos, vidros, refratários, tubos cerâmicos, isolantes térmicos, abrasivos, cimentos, argamassas, materiais avançados (SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>Si), zeólitos, e ainda como substitutos da sílica ativa ou microssílica na formulação de concretos de alto desempenho.

Na literatura há relatos da produção de nanopartículas de sílica a partir de vegetais capazes de acumularem grandes quantidades de silício. Há muita referência principalmente com a utilização da casca de arroz e com outros resíduos agrícolas, porém são muito escassos trabalhos utilizando plantas do gênero *Equisetum*. Estas que já foram usadas na Antiguidade como lixas para polir pratos e peças de estanho, devido às incrustações de sílica sobre os caules (KISSMANN, 1997).

Sendo o *Equisetum arvenses* (nome vulgar: cavalinha), planta terrestre com grande quantidade de sílica e muito conhecida popularmente por esta característica, este capítulo tem como objetivo a obtenção de partículas de sílica a partir do vegetal *Equisetum arvenses* L. (cavalinha), avaliando diferentes combinações de tratamentos químicos e térmicos, caracterizando o material produzido por meio do ensaio de sorção de nitrogênio, microscopia eletrônica de varredura, fluorescência e difração de raios-X.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 A SÍLICA

Dentre os elementos químicos o silício (Si) apresenta um grande interesse, pois, ao lado do oxigênio (O), são os mais abundantes na crosta terrestre (Sjöberg, 1996). A associação destes elementos forma o composto químico, dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), comumente chamado de sílica (AUDLEY, 1921).

Existem pelo menos 12 formas diferentes de sílica, sendo que em todas, a unidade estrutural da sílica é o tetraedro ( $\text{SiO}_4$ ), com o átomo de silício, em posição central, ligando-se a quatro átomos de oxigênio. Esse arranjo permite a formação de uma rede cristalina tridimensional, através do compartilhamento dos oxigênios tetraédricos com grupos vizinhos, onde as diferenças nos arranjos resultam em diferentes estruturas, Figura 2.1 (EL SHAFEI, 2000).

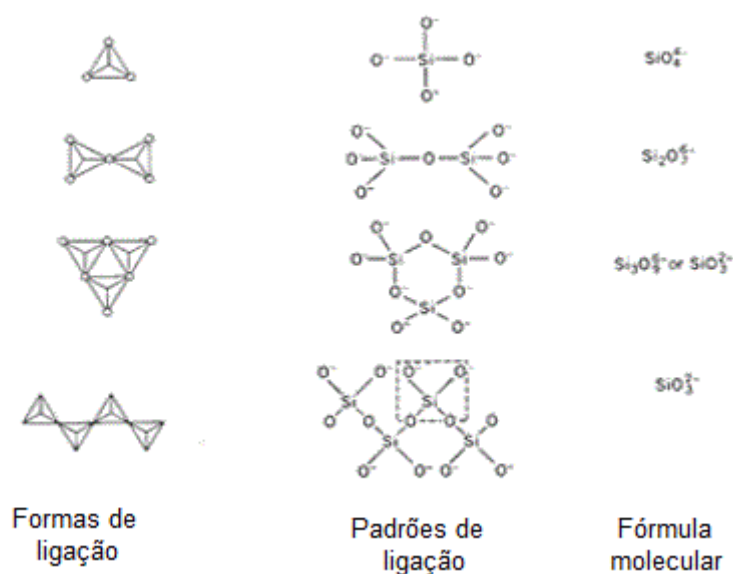


FIGURA 2.1– REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS ESTRUTURAS BÁSICAS DA SÍLICA.

FONTE: OTMER, 1997 (adptado).

Os depósitos de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) existem em todas as regiões da Terra e foram formados em diferentes eras geológicas (EL SHAFEI, 2000), podendo ser encontrados na natureza puro ou na forma de minerais. No estado puro são observados em rochas de quartzo, areia, arenitos e quartzitos. Como mineral

apresenta-se em associações que dão origem a feldspatos, silicatos de magnésio, zircônia e entre outros (DELLA *et al.*, 2006).

As sílicas podem ser de origem mineral e biogênica (natural ou sintética). A biogênica ou biossíllica é toda a sílica que é produzida em organismos vivos, tais como plantas e animais (CHAVES, 2008).

Para a formação da sílica biogênica, o Si é absorvido pelas raízes das plantas na forma de ácido mono silícico –  $H_4SiO_4$  e ácido polisilícico, sendo transportado para as folhas quase na totalidade. Com a saída da água das plantas pela transpiração, o Si é depositado na parede externa das células da epiderme como sílica gel (ADATHIA e BESFORD, 1986), sendo constituída a partir da agregação de pequenas partículas (menores que 5 nm de diâmetro) (PERRY e KEELING-TUCKER, 2003).

O acúmulo de sílica nas plantas superiores tem como finalidade o aumento da resistência mecânica estrutural, aumento da resistência contra fungos patógenos e a melhora da taxa fotossintética (FAUTEUX *et al.*, 2005).

Entre estas as plantas, são considerados vegetais acumuladores de Si, as gramíneas (Poaceae / Gramineae), o arroz, o bambu, o trigo, a cevada, o centeio, a aveia e em especial o Equisetum (cavalinha). Plantas que armazenam grandes quantidades de sílica, principalmente nos seus tecidos aéreos (SAPEI, 2007).

## 2.2 *Equisetum arvense* L.

### 2.2.1 Considerações gerais sobre a espécie

O *Equisetum arvense* L. popularmente conhecido como “cavalinha”, é uma planta que pertence à classe Articulatae, ordem Equisetales e a família das Equisetaceae, considerada um fóssil vivo datando do fim do período Paleozóico, no Carbonífero Superior (FERREIRA, 2001).

As plantas do gênero *Equisetum* são identificadas em aproximadamente 15 espécies, onde há catalogados diversos híbridos (VEIT *et al.*, 1995a). Apresentam uma morfologia extremamente variável e a sua identificação pode ser particularmente difícil, principalmente para as híbridas (VEIT *et al.*, 1995b).

O nome *Equisetum* deve-se ao fato de seus caules germários parecerem encavalados. Tanto seu nome latino, derivado de equi, cavalo, e setum, cauda, quanto seu nome vulgar, rabo-de-cavalo, descrevem sua forma (WEBERLING, 1986). Segundo Kissmann (1997), é conhecida popularmente por: cavalinha, pinheirinho, ervacanudo, cauda-de-raposa, árvore-de-natal.

Considerada uma planta daninha de solos úmidos e pantanosos, infestando principalmente pastagens, lavouras perenes, terrenos baldios e beira de estradas. Sendo uma planta tóxica para equinos e outros animais domésticos, por conter substâncias antitiamínicas. Com características muito agressivas em terrenos úmidos e pantanosos, é persistente e de difícil erradicação (LORENZI, 2000).

São plantas desprovidas de folhas e flores, constituídas basicamente de um rizoma alongado que emite talos aéreos de cor verde acinzentada, os quais são subdivididos por vários nós em todo o seu comprimento, e que vão reduzindo seu diâmetro da base para o ápice. Esses talos, do ponto de vista visual, são as partes mais representativas da planta, e podem emitir muitas ramificações a partir de cada nó (VEIT *et al.*, 1995a).

A partir de cada nó eleva-se um anel membranáceo, com cerca de 1 cm de altura, envolvendo de forma ajustada uma porção do entrenó correspondente. Esse anel é formado por brácteas soldadas lateralmente, com a porção terminal livre, formando projeções chamadas de “dentes”. Essas estruturas podem corresponder ao que em plantas superiores seriam folhas. Como as plantas não apresentam folhas, a fotossíntese é efetuada nos caules e ramos (KISSMANN, 1997).

### 2.2.2 A sílica no gênero *Equisetum*

As espécies do gênero *Equisetum* são conhecidas como uma das plantas com maior acúmulo de silício (sílica biogênica) (SAPEI *et al.*, 2007), além disso, possuem em sua composição: sais minerais, potássio, magnésio, cálcio, fósforo, sódio, flúor e alumínio, apresentando, mais de 10% de constituintes inorgânicos (D'AGOSTINO *et al.*, 1984.), compostos fenólicos, flavonóides, entre outros (WICHTL, 1994).

Nestas espécies as concentrações de silício podem atingir cerca de 25% do seu peso seco (TIMELL, 1964). Por absorver o ácido silícico do solo (EPSTEIN, 1999) e transportá-lo para seu interior, a deposição da sílica nestes vegetais pode estar presente, desde a parede celular, no lume das células e nos espaços intercelulares (SAPEI, 2007).

Sapei (2007), utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o detector de energia dispersiva (EDX) e o microscópio raman confocal, avaliou a distribuição dos diferentes tipos de sílica presentes no vegetal *Equisetum hyemale*. Neste estudo conclui que há a presença de dois tipos de sílica. O primeiro é a sílica hidratada amorfa, encontrada nas brácteas ao longo do caule, sem nenhuma interação com polissacarídeos, e o segundo tipo é uma sílica não hidratada amorfa encontrada continuamente em todo caule. Neste tipo há escassez de grupos silanol sendo associada com bi polímeros da parede celular, tais como a pectina, hemiceluloses e celulose combinada aos compostos inorgânicos como o oxalato de cálcio.

Na Figura 2.2, observa-se fotos em microscopia eletrônica de varredura da seção transversal do *Equisetum hyemale* e o mapeamento do silício.

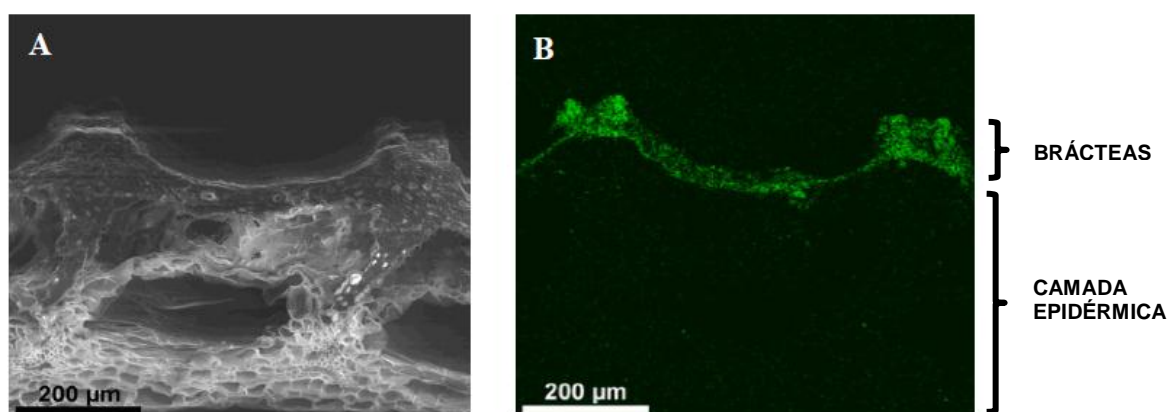


FIGURA 2.2– FOTOS EM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV), **A.** SEÇÃO TRANSVERSAL DO *Equisetum hyemale*. **B.** MAPEAMENTO DE SI.

FONTE: SAPEI, 2007 (adaptado).

Pela Figura 2.2 B, observa-se uma grande concentração de Si na constituição deste vegetal, onde na camada epidérmica tem-se uma distribuição mais uniforme e nas brácteas há uma maior concentração do silício.

### 2.3 PRODUÇÃO DE SÍLICA BIOGÊNICA

A sílica biogênica oriunda de fontes vegetais tem um grande potencial sustentável, com baixo custo e a possibilidade para a produção de novos materiais.

Na literatura encontram-se diferentes tratamentos, baseados em princípios químicos e térmicos para a produção de sílicas biogênicas puras e amorfas. Obtidas a partir de vegetais, há relato de produção com a casca de arroz (ESPÍNDOLA-GONZALEZ *et al.*, 2010; DELLA *et al.*, 2006; SOUZA *et al.*, 2002), bagaço de cana, casca de café (ESPÍNDOLA-GONZALEZ *et al.*, 2010) e com o *Equisetum hyemale* (SAPEI, 2007).

Durante o processo de produção das nanopartículas de sílica, deve-se estar atento a algumas particularidades de processamento. A sílica, um polímero inorgânico, amorfo, inerte e altamente poroso, apresenta suas propriedades intimamente relacionadas às suas condições de preparo. Por exemplo, a porosidade depende da severidade do processo de obtenção que também influi em outros fatores, entre os quais pode-se destacar pH, temperatura, presença de eletrólitos e tamanho de partículas (EL SHAFEI, 2000).

A área específica superficial (SSA) depende do pH do meio, pois este influi na agregação da partículas. Em pH elevado, acima de 7, as partículas formadas não são porosas, atribuindo à sílica uma baixa área para a superfície e menor volume de poros, uma vez que o processo é dificultado pela presença de cargas negativas em solução. Já, em pH abaixo de 5, formam-se cargas positivas, favorecendo a agregação da sílica (SJÖBERG, 1996).

Para a temperatura, quanto mais elevada maior será o tamanho das partículas e mais rapidamente ocorrerá o processo de polimerização e agregação (ILER, 1955).

A presença de eletrólitos influi que quando adiciona-se cátions com menor raio iônico (Li+, Na+ e K+), a taxa de formação do gel de sílica aumenta, resultando em uma rápida condensação, uma vez que a sílica começa a adquirir carga negativa, diminuindo o efeito da repulsão (MOOKERJEE e NIYOGI, 1975).

Quanto ao efeito da concentração de sílica, quanto maior for esta quantidade, menor será a distância entre as partículas e mais rapidamente ocorrerá a formação do gel (ILER, 1955).

Então, ao definir um ciclo de tratamento todos estes fatores devem ser levados em consideração, para conseguir uma combinação gerando uma biossílica, amorfa e de alta pureza.

## 2.4 NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (SNP)

Nos dias de hoje, muito interesse tem sido voltado para pesquisa de nano materiais e desenvolvimento de nanotecnologias. Nanopartículas de sílica recebem atenção especial por apresentarem uma gama de aplicações em diversas áreas da ciência.

As SNP são produzidas em escala industrial e utilizadas como aditivos para cosméticos, medicamentos, toners de impressoras, vernizes, alimentos e pesticidas. Além disto, as nanossílicas também têm aplicações biomédicas e biotecnológicas, pode-se destacar as utilizações na terapia do câncer e para a transecção de DNA (HIRSCH, *et al.*, 2003; MOGHIMI *et al.*, 2005; RAVI *et al.*, 2004; VIJAYANATHAN *et al.*, 2002; SLOWING *et al.*, 2008).

Efetivamente as SNP vêm sendo utilizadas nos mais diversos setores industriais e a busca por novas fontes capazes de produzirem uma sílica amorfa de alta qualidade vem atraindo o interesse de muitos pesquisadores.

Assim, este trabalho buscou desenvolver um método de produção barato, eficiente e capaz de produzir uma nanossílica de alta pureza, com a utilização de um recurso vegetal renovável.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAL

As amostras de *Equisetum arvense* L. (Figura 2.3), obtidas de plantios experimentais da EMBRAPA Florestas, município de Colombo, PR. A coleta foi realizada em agosto de 2009.



FIGURA 2.3- *Equisetum arvense* L. (CAVALINHA)

FONTE: CARR, 2012.



### 3.2 PREPARAÇÃO DO MATERIAL

A fim de se obter nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) de elevada pureza a partir da cavalinha, foram realizados diferentes tratamentos químicos e térmicos.

Para a obtenção desta nanossílica a partir da cavalinha o vegetal passou primeiramente por um processo de lavagem com água deionizada para remoção de sujeiras superficiais (poeira e terra) e outros contaminantes possivelmente presentes.

Com o intuito de remover impurezas metálicas presentes neste material, responsáveis pela diminuição da pureza da sílica, foram utilizados ciclos de lixiviação ácida (tratamento químico). Realizaram-se ciclos de lixiviações, utilizando cerca de 500 g da cavalinha lavada para cada 2000 mL de solução (água deionizada + HCl 2%), este material permaneceu cerca de 2 horas em ebulição em autoclave vertical, com pressão de 1,5 kgf/cm<sup>2</sup> e temperatura aproximada de 120°C. Foram testados dois tratamentos, que consistiram em submeter à amostragem a um ou dois ciclos de fervura.

Posteriormente o vegetal foi lavado com água deionizada, até obter o pH desejado (foram avaliados amostras com pH neutro e ácido) e, em seguida submetido à secagem em estufa a 103°C, para eliminação da água residual.

O material seco foi moído em moinho de bolas, durante 24 horas, tempo constante para todas as amostras, a fim de obter amostras com granulometria menor que 2,5 mm. O equipamento utilizado foi o Gira Moinho Horizontal (da marca Servitech), com jarro de porcelana e movido por um motor com rotação aproximada de 54 RPM. A carga empregada para a moagem seguiu recomendações de Bristot (1996), onde o volume do recipiente foi ocupado com cerca de 20% do vegetal e 50% com o meio de moagem, sendo que o vegetal cobriu ligeiramente as bolas. Os corpos moedores utilizados foram bolas de cerâmica, com diâmetros variáveis entre 10 e 20 mm.

A próxima etapa consistiu em submeter o vegetal lixiviado e moído a calcinações, em diferentes temperaturas (tratamento térmico). Utilizou-se o forno mufla, da marca Quimis. O material foi colocado em cadinhos, em pequenas proporções, para proporcionar uma queima uniforme do material, durante 2 horas.

As temperaturas definidas para calcinação foram 500, 550 e 600 °C. Temperaturas determinadas a partir da literatura, onde Sapei (2007) obteve-se melhores propriedades, para as nanossílicas produzias em temperaturas de 500 e 600°C.

Na Figura 2.4, é apresentado o fluxograma de preparação destas amostras de nanossílica.

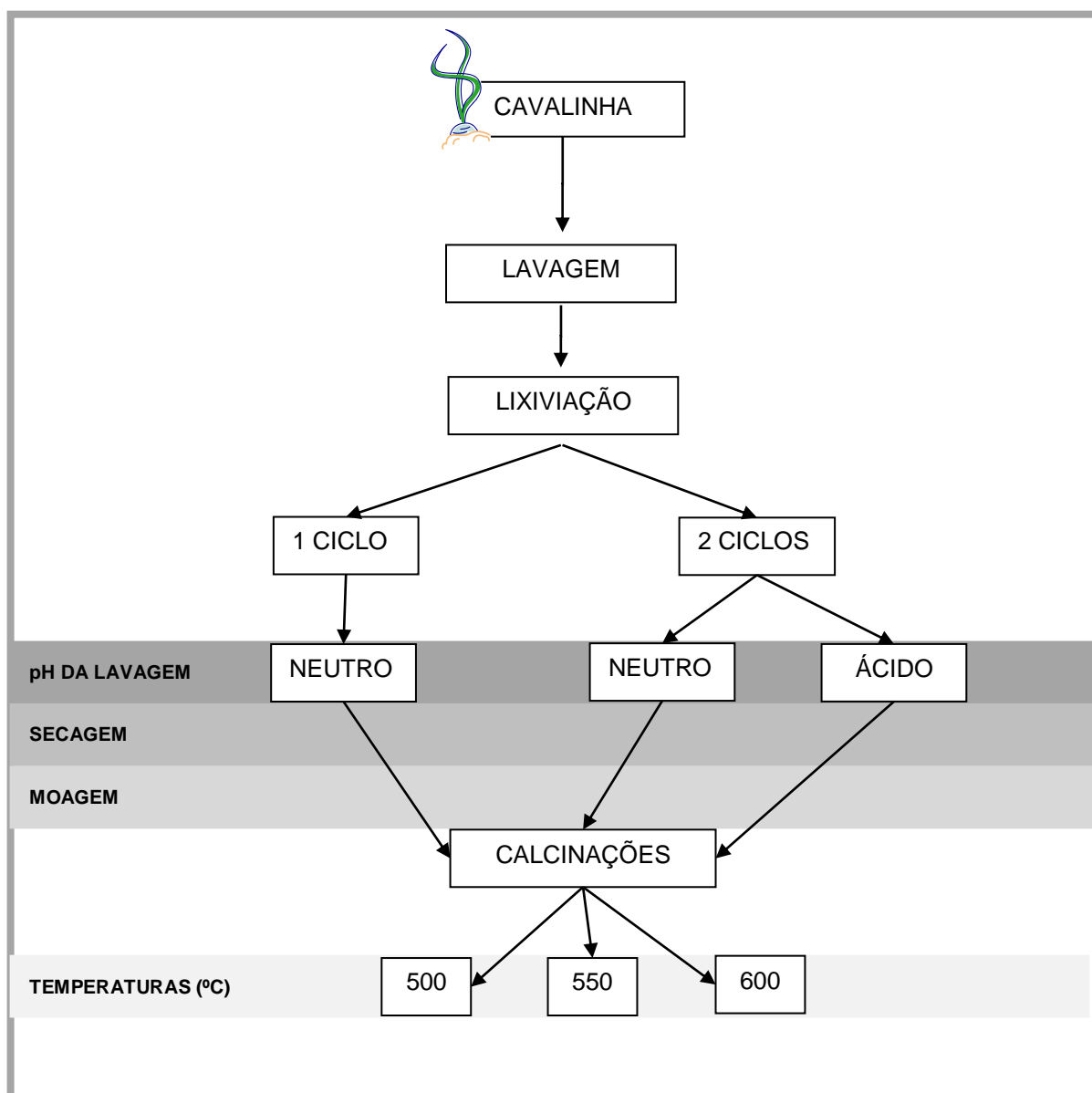


FIGURA 2.4 – FLUXOGRAMA PARA A PRODUÇÃO DA NANOSSÍLICA.

Foram avaliadas diferentes combinações de variáveis, amostras produzidas em duplicata. A descrição dos tratamentos e a nomenclatura das amostras encontra-se na Tabela 2.1.

TABELA 2.1 – TRATAMENTOS PARA A PRODUÇÃO DA NANOSSÍLICA.

Tratamentos	Ciclos de lixiviação	pH	Temperatura (° C)
T1	-	-	500
T2	1	7	-
T3	1	7	500
T4	1	7	550
T5	1	7	600
T6	2	4	-
T7	2	4	500
T8	2	4	550
T9	2	4	600
T10	2	7	-
T11	2	7	500
T12	2	7	550
T13	2	7	600

A amostra T1 representa o vegetal seco, moído em moinho de bolas e calcinado. As amostras subsequentes representam quantos ciclos de lixiviação sofreram, o pH admitido após a lavagem e a temperatura na qual foi calcinada. As amostras T2, T6 e T10 não foram submetidas à calcinação.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DA NANOPARTÍCULA DE SÍLICA

As técnicas utilizadas para a caracterização da nanossílica foram: mensuração da área específica superficial (SSA), espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX) que serão descritas nos próximos tópicos.

### 3.3.1 Área superficial específica (SSA)

As medidas da área superficial específica foram realizadas em um equipamento da marca Quantachrome, modelo NOVA® 1200e.

A amostra é acondicionada em um tubo de vidro na forma de “U”, permanecendo em processo de purga (*degs*) a 250° C por 2 horas com um fluxo de N<sub>2</sub> constante.

A próxima etapa consiste no processo de adsorção e dessorção, onde o tubo é mergulhado em recipiente criogênico contendo o N<sub>2</sub> líquido a 77 K, e nesta temperatura o N<sub>2</sub> da mistura gasosa é adsorvido pela amostra. Depois da adsorção o tubo de vidro é retirado do banho criogênico e aquecido com um jato de ar quente, provocando a dessorção do N<sub>2</sub> da amostra, os resultados são as isotermas.

A partir de modelos físicos estudados por Baunauer, Emmett e Telles – BET (WEBB e ORR, 1997), que incorporou o conceito de adsorção de multicamadas, estas isotermas podem ser decompostas em três regiões características. A primeira delas ocorre nos baixos valores de pressão relativa, e diz respeito à adsorção das moléculas de N<sub>2</sub> nas regiões favoravelmente energéticas da superfície da partícula. É nesta região que reside a informação sobre a área superficial da partícula e onde é feito o tratamento BET para a sua determinação.

A técnica de adsorção gasosa é uma excelente ferramenta para caracterização textural dos materiais, sendo possível a obtenção não só da área superficial específica dos mesmos, como também da distribuição de tamanho e tipos de poros presentes, bem como estimar o tamanho de partícula.

O tamanho médio de partículas  $D_{(BET)}$  foi calculado a partir de medidas de BET pela Equação (1) considerando-se uma aproximação isomérica para os grãos (GOUVÊA, 1995).

$$D_{(BET)} = 6 / \rho \cdot SSA_{(BET)} \quad (1)$$

onde  $\rho$  é a densidade (g/cm<sup>3</sup>) do material e  $SSA_{(BET)}$  é a área superficial específica (m<sup>2</sup>/g) medida por BET.

Kreyling *et al.*(2010), avaliaram as definições de nano materiais e a partir deste estudo definiram o volume da área específica superficial (VSSA). Medida obtida entre a relação direta da área específica superficial - SSA (determinada pelo método BET) pela densidade do material, conforme equação (2):

$$VSSA (m^2.cm^{-3}) = SSA (m^2.g^{-1}) / \rho (g.cm^{-3}) \quad (2)$$

Com o resultado desta relação, define-se um nano material se  $VSSA \geq 60 m^2/cm^3$ .

Para a determinação da densidade das amostras, utilizou-se o picnómetro, que é um frasco com um volume definido. O peso do picnómetro vazio e peso do picnómetro cheio de água foram medidos utilizando uma balança analítica, assim, a densidade da água foi obtida. A massa da amostra foi determinada com base na quantidade de água deslocada pelo pó.

### 3.3.2 Fluorescência de raio- X

A fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada no equipamento Philips/Panalytical, modelo PW 2400, com tubo de raios X de ródio, em atmosfera de hélio. Este aparelho determina semiquantitativamente os elementos contidos em uma determinada amostra.

### 3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a caracterização microscópica da nanossílica obtida utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em microscópio da marca JEOL (JMS-6360LV). A amostra foi diluída em álcool iso-propílico e com o auxílio do conta-gotas a solução foi dispersa no porta amostras, Esperou-se a evaporação do álcool e posteriormente houve a metalização, processo que consiste em recobrir as amostras com uma fina camada de ouro.

### 3.3.4 Difração de raio-X

O difratograma de raios-X (DRX) foi registrado para a amostra que apresentou a maior SSA (amostra T11). O equipamento utilizado foi o difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-6000. O ângulo de difração ( $2\theta$ ) variou de 10 a 70° em intervalos de 0,02 °, com radiação Cu-K $\alpha$ , em ambiente atmosférico.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos para a caracterização das partículas de sílicas no intuito de determinar as

+melhores condições de preparação e as principais características do material obtido.

Na Figura 2.5, são apresentadas as características visuais das amostras produzidas.

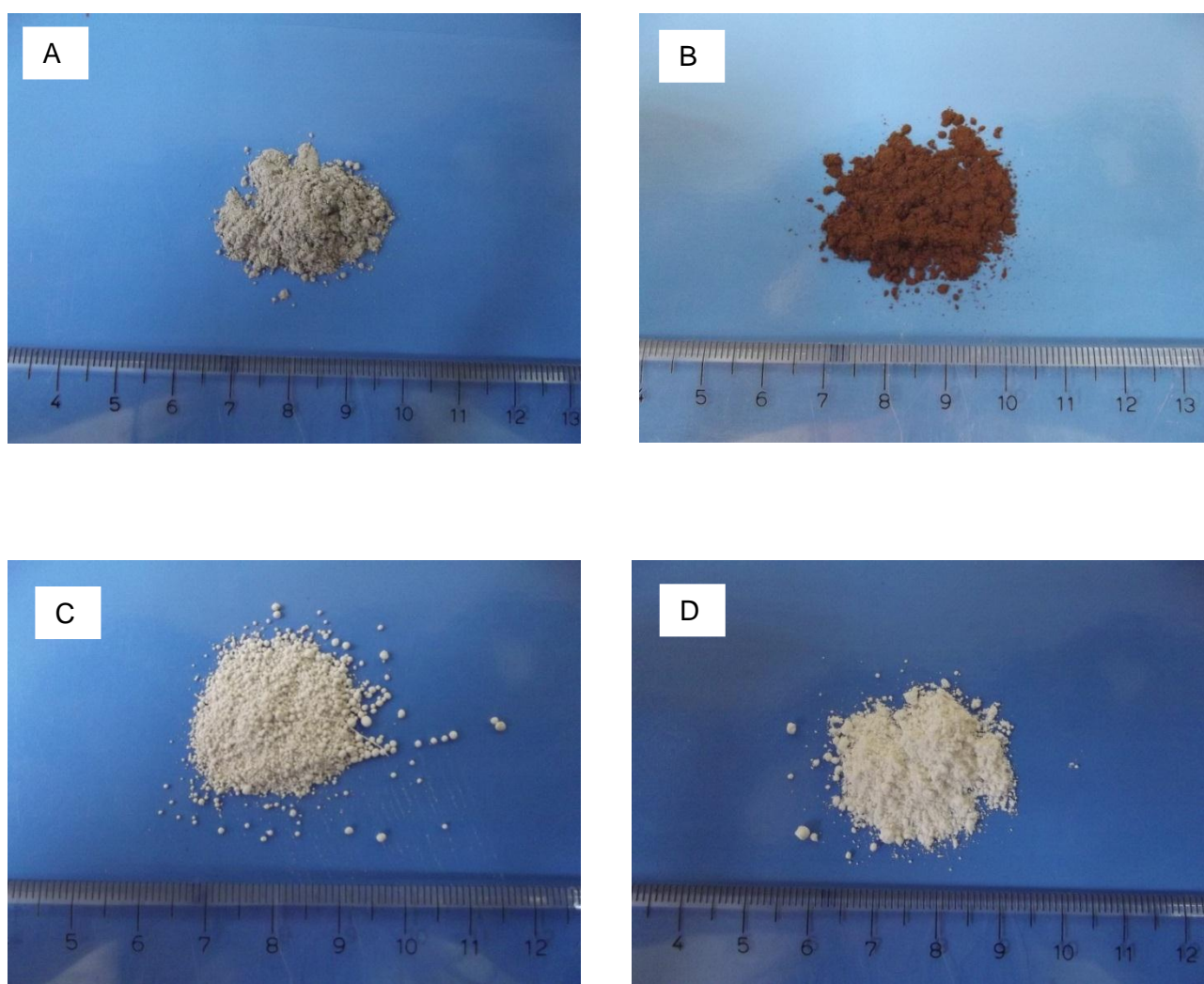


FIGURA 2.5 - NANOPARTÍCULAS OBTIDAS EM DIFERENTES TRATAMENTOS. **A.** AMOSTRA T1, VEGETAL CALCINADO. **B.** AMOSTRA T2, VEGETAL LIXIVIADO SEM CARBONIZAÇÃO. **C.** AMOSTRA T13, DOIS CICLOS DE LIXIVIAÇÃO E CARBONIZAÇÃO. **D.** AMOSTRA T7, UM CICLO DE LIXIVIAÇÃO E CARBONIZAÇÃO.

A amostra T1 (Figura 2.5A), vegetal somente sofreu a carbonização, a sílica resultante apresentou coloração predominante entre cinza claro e branco, indicio que há ainda presença de compostos orgânicos.

A amostra T2 (Figura 2.5B), representa também o aspecto das amostras T6 e T10, com coloração marrom esverdeado, uma vez que este grupo somente foi lixiviado e não sofreu calcinação (ainda também com a presença de compostos orgânicos).

A Figura 2.5 C, amostra T13, demonstra partículas de coloração branca. As amostras T3, T4, T5, T11 e T12 também possuem esta característica, que indica que as amostras estão quase isentas de matéria orgânica.

A Figura 2.5 D, amostra T7 representa também os tratamentos T8 e T9, apresenta coloração próxima a Figura 2.5 C, porém, na constituição destas amostras ocorreu a aglomeração de partículas de sílica. A Figura 2.6 buscou evidenciar este agrupamento.

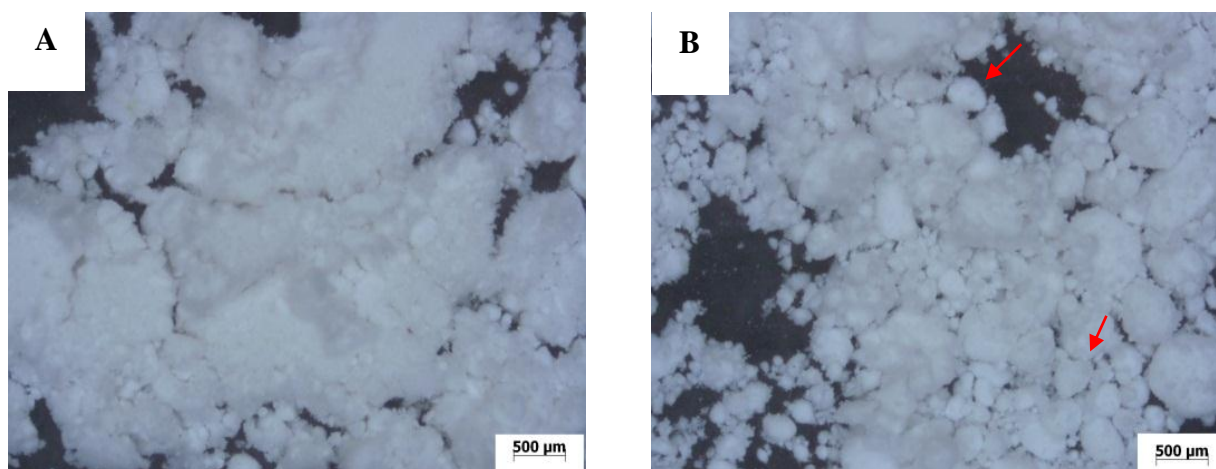


FIGURA 2.6 – NANOSSÍLICAS. **A.** AMOSTRA T11 (TRATAMENTO COM DOIS CICLOS DE LIXIVIAÇÃO, PH NEUTRO E CALCINAÇÃO). **B.** AMOSTRA T7 (TRATAMENTO COM DOIS CICLOS DE LIXIVIAÇÃO, PH ÁCIDO E CALCINAÇÃO), SETAS INDICANDO AGLOMERAÇÕES DE PARTÍCULAS.

Na Figura 2.6 B que representa a amostra T7, tem-se um pó com a presença de algumas partículas agregadas, indicadas pela seta, o que não foi evidenciado na Figura 2.6 A, amostra T11, onde tem-se um pó mais fino.



A característica de agregação foi bem particular deste grupo, indicando que ao manter-se o pH ácido pós lixiviação, ocorre este fenômeno. Sjöberg (1996), relatou que em pH abaixo de 5, formam-se cargas positivas, favorecendo o agregamento da sílica.

#### 4.1 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA (SSA)

Na Tabela 2.2, são apresentados os valores das nano estruturas obtidas com o ensaio de sorção de nitrogênio (BET), resultados para a área superficial específica (SSA), tamanho médio das partículas ( $D_{BET}$ ) e o volume da área superficial específica (VSSA). Para o cálculo destes valores utilizou-se de suas densidades reais que variaram entre 2,1 g/cm<sup>3</sup> e 2,4 g/cm<sup>3</sup>.

TABELA 2.2 - VALORES DAS NANO ESTRUTURAS OBTIDAS COM O ENSAIO DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET).

Tratamentos	SSA (m <sup>2</sup> /g)	$D_{BET}$ nm	VSSA (m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )
T1	54,00 (0,80)	50,28	119,34
T2	74,08 (0,32)	36,65	163,72
T3	296,40 (0,55)	9,16	655,04
T4	274,64 (0,60)	9,89	606,95
T5	230,63 (0,27)	11,77	509,70
T6	69,57 (0,96)	39,03	153,75
T7	250,49 (0,48)	10,84	553,57
T8	228,03 (0,76)	11,91	503,94
T9	216,91 (0,16)	12,52	479,36
T10	83,45 (0,93)	32,54	184,41
T11	330,63 (0,68)	8,21	730,70
T12	296,40 (1,02)	9,16	655,04
T13	250,73 (0,45)	10,83	554,12

Valores expressos entre parênteses representam o Coeficiente de Variação (CV).

#### Definições:

**SSA** – área específica superficial

$D_{BET}$  – diâmetro

**VSSA** – volume da área específica superficial

#### Tratamentos:

**T1** – Vegetal moído e calcinado a 500°C;

**T2** – 1 ciclo de lixiviação e pH 7;

**T3** – 1 ciclo de lixiviação, pH 7 e calcinação 500°C;

**T4** – 1 ciclo de lixiviação, pH 7 e calcinação 550°C;

**T5** – 1 ciclo de lixiviação, pH 7 e calcinação 600°C;

**T6** – 2 ciclos de lixiviação e pH 4;

**T7** – 2 ciclos de lixiviação, pH 4 e calcinação 500°C;

**T8** – 2 ciclos de lixiviação, pH 4 e calcinação 550°C;

**T9** – 2 ciclos de lixiviação, pH 4 e calcinação 600°C;

**T10** – 2 ciclos de lixiviação e pH 7;

**T11** – 2 ciclos de lixiviação, pH 7 e calcinação 500°C;

**T12** – 2 ciclos de lixiviação, pH 7 e calcinação 550°C;

**T13** – 2 ciclos de lixiviação, pH 7 e calcinação 600°C.

Considerando a vasta gama de tratamentos testados, que abrangeu desde o vegetal simplesmente carbonizado, o efeito que a lixiviação ácida provocou nas amostras e o efeito das diferentes temperaturas para a produção da sílica, ao avaliar os indicadores obtidos com a análise de sorção ao nitrogênio (Tabela 2.2) tem-se, que todos os produtos gerados nos tratamentos são considerados como nanopartículas, pois possuem a  $VSSA \geq 60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$  (KREYLING *et al.*, 2010).

Os tratamentos completos avaliados apresentaram valores para a SSA, que variaram de 230,63 a 330,63  $\text{m}^2/\text{g}$ , ou seja, nanopartículas de sílica com resultados (características) superiores às produzidas a partir da casca de arroz em processos semelhantes (DELLA *et al.*, 2006) e também às microssílicas comerciais, que apresentam valores de SSA entre 15 a 28  $\text{m}^2/\text{g}$  (NORCHEM, 2012).

Para a amostra T1, vegetal carbonizado, já se obteve uma nano partícula, porém percebe-se que o produto produzido apresenta certo grau de impurezas, devido à sua coloração.

O grupo de amostras T3, T4 e T5 resultou em nanossílicas com alto grau de pureza. Suas SSA variaram de 296,40, 274,64 e 230,63  $\text{m}^2/\text{g}$  respectivamente. Este grupo somente sofreu um ciclo de lixiviação ácida. Ao comparar com o grupo T11, T12 e T13 que foram submetidas à duas lixiviações ácidas, este se apresenta superior. As SSA são 250,73, 296,40 e 330,63  $\text{m}^2/\text{g}$ , demonstrando que ao introduzir mais um ciclo de lixiviação no processo, este contribui para a produção de um material com maior área superficial específica.

No grupo de amostras em que se manteve o pH ácido pós lixiviação (T7, T8 e T9), apesar de apresentarem uma manipulação mais simplificada (o material era facilmente moído no moinho de bolas), as variáveis avaliadas tiveram desempenho inferior, fato justificado por Sjöberg (1996), que indica que a área superficial depende do pH do meio, pois este influi nas partículas.

O melhor resultado, para todos os tratamentos, foi para a amostra T11 que corresponde a dois ciclos de lixiviação e temperatura de calcinação de 500°C, com SSA de 330,63  $\text{m}^2/\text{g}$ .

No geral, a menor temperatura avaliada (500°C) foi a que produziu melhores valores para SSA, e à medida que houve o acréscimo da temperatura a SSA decresceu. Para as três temperaturas avaliadas têm-se nanopartículas de sílica, aparentemente com um alto grau de pureza, quando se avalia a coloração destas amostras, todas se apresentam brancas. A tendência ao decréscimo da SSA com o

aumento da temperatura está relacionada com o fato da superfície das partículas sofrerem fusão e agregamento umas às outras em temperaturas mais elevadas (NAGATA *et al.*, 1989). Sapei (2007) avaliou diferentes temperaturas entre 350 a 700°C e obteve também, o melhor resultado a temperatura de 500°C.

Ao analisar as amostras T2, T6 e T10, consideradas referências, pois este conjunto somente sofreu a lixiviação, pode-se avaliar o quanto as lixiviações ácidas são representativas e influenciam no processo.

A amostra T2, representa 1 ciclo e a T10, dois ciclos. As SSA são de 74,08 e 83,45 m<sup>2</sup>/g respectivamente. Ao inserir mais um ciclo de lixiviação no processo tem-se um aumento da SSA, de aproximadamente 10 m<sup>2</sup>/g.

Ao tratar a cavalinha com a solução de HCl a 2%, além de remover substâncias inorgânicas, tais como K e Ca, possivelmente também dissolvem-se a pectina (TROFIMOVA *et al.*, 2001), as hemiceluloses (TROFIMOVA *et al.*, 2001; SMIRNOVA *et al.*, 2003) da constituição do vegetal. Além disso, a celulose amorfa também pode ter-se sido dissolvida (ZHANG *et al.*, 2006) e há a possibilidade da celulose cristalina ter sofrido uma hidrólise parcial levando-a a uma redução no grau de polimerização, fenômeno chamado de hidrocélulose, que é o estado de inchaço da celulose (FENGEL E WEGENER, 1989). Devido à ação do HCl, cerca de 95% de impurezas inorgânicas e 65% orgânicos são removidas deixando cavidades e espaços vazios (SAPEI, 2007). Com a lixiviação tem-se um material mais poroso. Liou (2004) define que uma estrutura altamente porosa permite uma melhor remoção da matéria orgânica durante a sua decomposição térmica e contribuindo para o aumento da área superficial específica.

## 4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIO- X (FRX).

As amostras T1 (vegetal carbonizado) e a T11 (vegetal lixiviado e carbonizado), representam os extremos. Sendo T1 o tratamento mais simples e a T11 onde se obteve a área superficial específica. Assim, procurou-se identificar, por meio da técnica de fluorescência de raio-X a composição química destas nanopartículas (Tabela 2.3).

TABELA 2.3 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DA SÍLICA OBTIDA APÓS TRATAMENTO DA CAVALINHA.

Óxidos	T1(%)	T11 (%)
SiO <sub>2</sub>	59,6	93,5
CaO	15,2	1,8
SO <sub>3</sub>	2,2	0,9
K <sub>2</sub> O	11,0	0,6
MgO	4,9	0,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,5	0,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	0,1
ZnO	0,1	<0,1
TiO <sub>2</sub>	0	<0,1
CuO	<0,1	<0,1
SrO	0,1	0
MnO	0,1	0
BaO	0,1	0
ZnO	0,1	0
CuO	<0,1	0
Perda ao fogo	2,19	1,76

**T1** – Vegetal moído e calcinado a 500°C;

**T11** – 2 ciclos de lixiviação, pH 7 e calcinação 500°C.

Pela Tabela 2.3, evidencia que o ataque ácido proposto (lixiviação), para o tratamento da cavalinha, mostrou-se realmente efetivo para a redução de íons alcalinos e alcalinos terrosos, indicados com a cor azul. Ao comparar os percentuais para as duas amostras, há efetivamente uma redução de alguns elementos, principalmente de cálcio, potássio, manganês, fósforo entre outros, que interferem negativamente sobre a área específica superficial da nanossílica.

A sílica obtida diretamente da cavalinha (amostra T1), apresenta um alto percentual de impurezas. Já a amostra T11, que sofreu o processo completo para obtenção da sílica, apresenta uma maior concentração de  $\text{SiO}_2$ . Pode-se afirmar que com a lixiviação as impurezas são realmente dissociadas e posteriormente removidas na lavagem subsequente, o carbono é liberado normalmente durante a calcinação, resultando em uma sílica de maior pureza.

A porcentagem maior de perda ao fogo para a mostra T1 já era esperada, sabendo que esta amostra possui maior quantidade de carbonos evidenciados por sua coloração.

### 4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens obtidas por MEV para as amostras de sílica de alta pureza são mostradas na Figura 2.7.

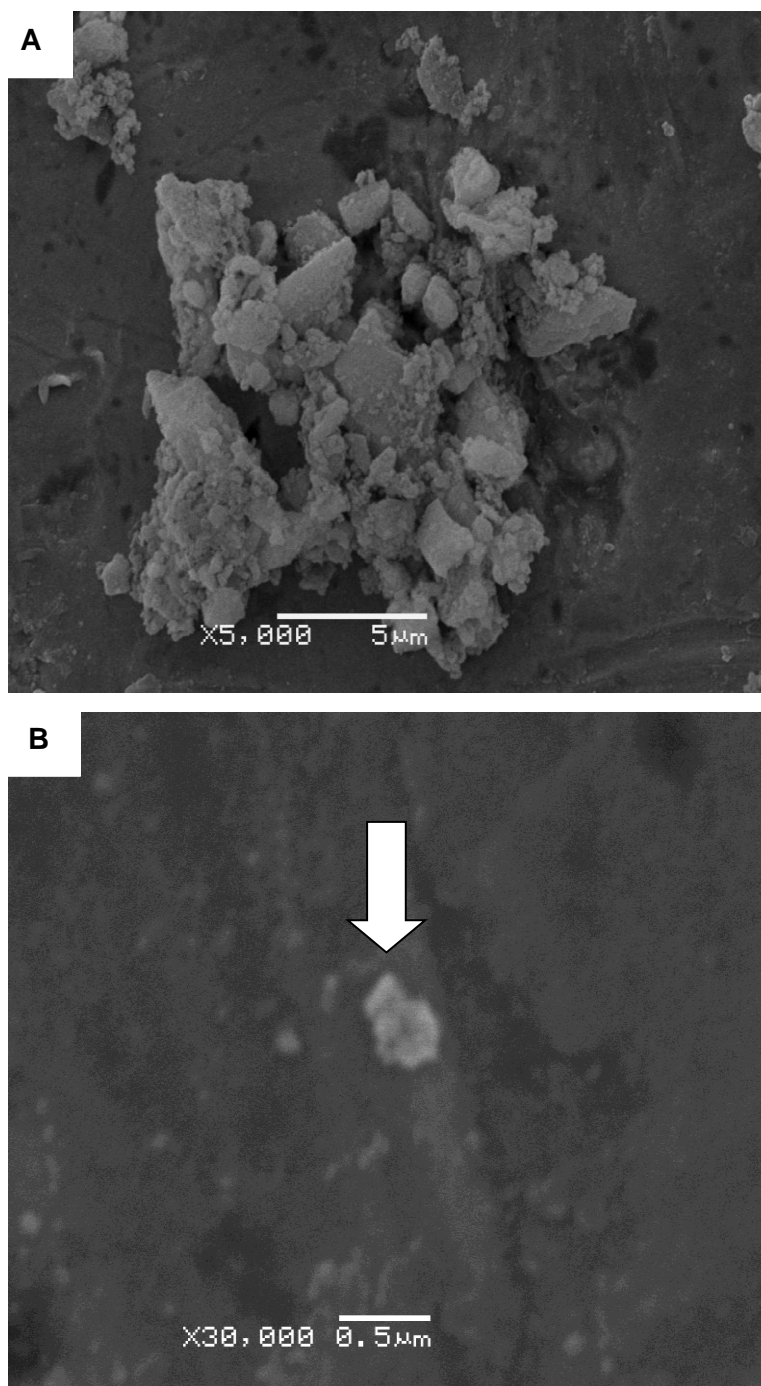


FIGURA 2.7 – NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA OBTIDAS **A.** AGLOMERADO DE NANOSSÍLICAS. **B.** NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA.

Para esta análise houve grande dificuldade nesta separação das partículas, pois ao inserir as nanopartículas no porta amostras elas compactam-se (Figura 2.6 A). O tamanho de partícula observado (Figura 2.6 HB) está na faixa de 300 nm, indicando que não foi possível a individualização, o tamanho médio do diâmetro destas amostras é de aproximadamente 8 nm, valor determinado pelo ensaio de sorção de nitrogênio.

#### 4.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Observando o difratograma para a amostra de nanossílica de alta pureza (Figura 2.8), verifica-se a presença do pico associado à sílica (ABREU, 2002), em aproximadamente  $22^\circ$ , sendo uma reflexão atribuída à sílica amorfa (FREITAS *et al.*, 2000).

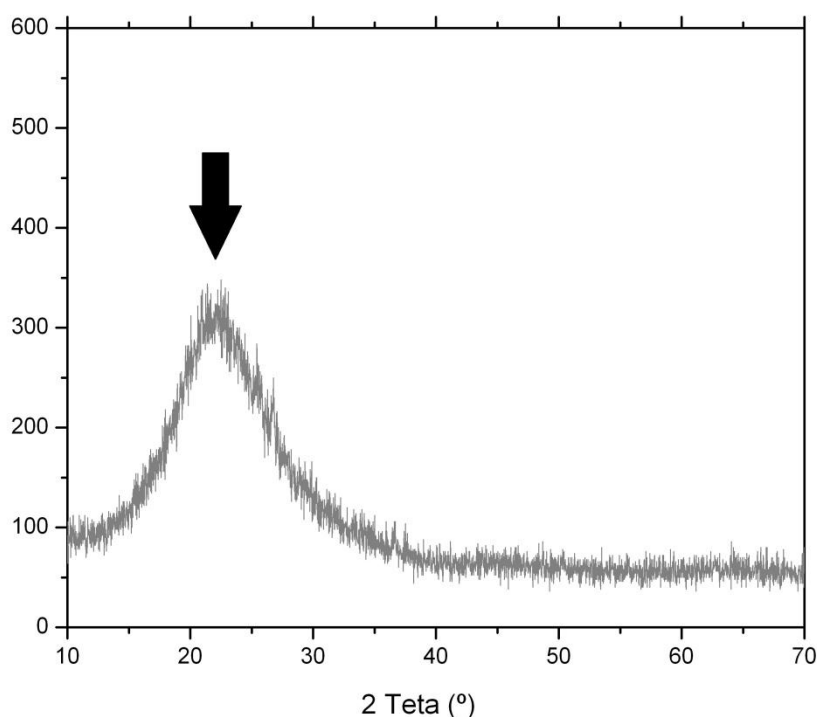


FIGURA 2.8 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA NANOSSÍLICA COM O PRINCIPAL PICO ASSINALADO PELA SETA.

## 5 CONCLUSÕES

Os tratamentos químicos e térmicos propostos neste trabalho foram eficientes para a produção de nanopartículas de sílica produzidas a partir do vegetal *Equisetum arvense* (cavalinha).

Em relação aos tratamentos químicos propostos, a lixiviação ácida com HCl a 2%, solubilizou e removeu alguns elementos, dissociando-se o vegetal, fato comprovado pela FRX. Indicando que o tratamento com HCl, antes da calcinação é muito vantajoso e proporciona uma maior pureza ao material produzido.

Com os tratamentos térmicos avaliados permitiu-se definir a temperatura ideal de calcinação do vegetal (500°C) para obtenção de nanopartículas de elevada pureza e com alta área superficial específica.

As nanossílicas produzidas são de alta pureza, pois mesmo sob os tratamentos químicos e térmicos, as amostras permanecem amorfas, evidenciado pelo DRX.

Constatou-se que as duas rotas de lixiviações realizadas permitiram um considerável aumento no valor da área superficial específica da nanopartícula.

O tratamento que gerou as melhores nanopartículas de sílica foram dois ciclos de lixiviação e temperatura de calcinação de 500°C. As nanossílicas produzidas tiveram valores de SSA próximos a 300 m<sup>2</sup>/g.

A biossílica derivada do *Equisetum arvense* apresenta uma elevada área superficial específica, permitindo indicar um potencial uso, destas nanopartículas, como matérias-primas em indústrias, principalmente na indústria cerâmica e da construção civil, podendo ser utilizada para produção de pigmentos cerâmicos, vidros, refratários, tubos cerâmicos, isolantes térmicos, abrasivos, cimentos, argamassas, materiais avançados (SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Mg<sub>2</sub>Si), zeólitos, e ainda como substitutos da sílica ativa ou microssílica na formulação de concretos de alto desempenho e a tentativa posterior deste trabalho de aplicações em lâminas de madeira.



## 6 REFERÊNCIAS

ABREU, R. F. **Caracterização da estrutura de curto alcance de cimentos de cinzas de casca de arroz através da espectroscopia por ressonância magnética nuclear de alta resolução**. 145 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2002.

ADATHIA, M.H.; BESFORD, R.T. The effects of silicon on cucumber plants grown in recirculating nutrient solution. **Annals of Botany**, v. 58, p. 343-351, 1986.

AUDLEY, J.A. **Silica and the Silicates**. D. Van Nostrand Company, Eight warren street, New York, 1921.

BRISTOT, V.M. **Máquinas e Equipamentos para Cerâmica**. 1ª Edição – Editora e Livraria Luana Ltda. Criciúma – SC. 1996.

CARR, G.D. Oregon Flores Image Project, Disponível [http://www.botany.hawaii.edu/faculty/carr/ofp/fern\\_genus\\_index.htm](http://www.botany.hawaii.edu/faculty/carr/ofp/fern_genus_index.htm). Acesso em 04/05/2012.

CHAVES, M.R.M. **Preparação de sílica organofuncionalizada a partir de casca de arroz, com capacidade de adsorvente de íons metálicos**. TESE (Doutorado). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

D'AGOSTINO, M.; DINI, A.; PIZZA, C.; SENATORE, F.; AQUINO, R. Sterols from *Equisetum arvense*. **Bollettino-Societa Italiana Biologia Sperimentale**, n.60, p. 2241-2245, 1984.

DELLA, V.P.; HOTZA, D. JUNKES, J.A.; OLIVEIRA, A.P.N. Estudo comparativo entre a sílica obtida por lixiviação ácida da casca de arroz e sílica obtida por tratamento térmico da cinza de casca de arroz. **Química Nova**. v. 29, n.6, p.1175-1179, 2006.

EL SHAFEI, G.M.S. **Silica surface chemical properties in adsorption on silica surfaces**. Eugène Papier (ed.), Marcell Dekker: New York, 2000.p.35-62.

EPSTEIN, E. Silicion. **Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology**, n. 50, p.641-664, 1999.

ESPÍNDOLA-GONZALEZ, A.; MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ, A.L.; ANGELES-CHÁVEZ, C.; CASTAÑO, V.M.; VELASCO-SANTOS, C. Novel Crystalline SiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Annelids Bioprocessing of Agro-Industrial Wastes. **Nanoscale Research Letters**, n. 5, p.1408–1417, 2010.

FAUTEUX, F.; RÉMUS-BOREL, W.; MENZIES, J.G.; BÉLANGER, R.R. Silicon and plant disease resistance against pathogenic fungi. **FEMS Microbiology Letters**, n. 249, p.1-6, 2005.

FENGEL D.; WEGENER, G. **Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Remagen: Kessel Verlag. 1989.

FERREIRA, V. B. N. **Estudo químico e avaliação do potencial antioxidante da *Equisetum arvense* e da *Marsypianthes chamaedrys***. 79 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2001.

FREITAS, J.C.C.; EMMERICH, F.G.; BONAGAMBA, T.J. High-Resolution Solid-State NMR Study of the Occurrence and Thermal Transformations of Silicon-Containing species in Biomass Materials. **Chemistry of Materials**, n.12, p.711-718, 2000.

GOUVÊA, D. **Efeito da Segregação da Manganês na Morfologia dos pós e na sinterização do SnO<sub>2</sub>**. TESE (Doutorado). Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 1995.

HIRSCH, L.R.; STAFFORD, R.J.; BANKSON, J.A.; SERSHEN, S.R.; RIVERA, B.; PRICE, R.E.; HAZLE, J.D.; HALAS, N.J.; WEST, J.L. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v.100, n.23, p. 13549-13554, 2003.

ILER, R.K. **The Colloid Chemistry of Silica and Silicates**. Cornell University Press. USA. 1955.

KISSMANN, K. G. **Plantas infestantes e nocivas: plantas inferiores, monocotiledôneas**. 2.ed. São Paulo: BASF, 1997. v.1. 825 p.

KREYLING, W.G.; SEMMLER-BEHNKE, M.; CHAUDHRY Q. A complementary definition of nanomaterial. **Nano Today**, n.5, p.165-168, 2010.

LORENZI, H. **Plantas daninhas do Brasil: terrestres, aquáticas, parasitas e tóxicas**. 3 ed. São Paulo. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2000, 608 p.

LIOU, T. H. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. **Materials Science and Engineering**, v. A364, n.1-2 p. 313-323, 2004.

MOGHIMI, S.M.; HUNTER, A.C.; MURRAY, J.C. Nanomedicine: current status and future prospects. **FASEB Journal**, n.19, p.311-330, 2005.

MOOKERJEE, S.K.; NIYOGI, S.K. Relation between time of gelation and concentration of added electrolyte in silicic acid sol. **Bulletin - Central Glass and Ceramic Research Institute**, v.22, p. 1-5, 1975.

NAGATA, Y.; SUZUKI, M.; OKUTANI T.; KIKUCHI, M.; AKIYANA, T. Preparation and Properties of SiO<sub>2</sub> from Rice Hulls. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v.97, n.8, p.842-849, 1989.

NORCHEM. Silica fume – technical data sheet. Flórida, USA. Disponível em: <<http://www.norchem.com/pdf/silica-fume-data-sheet.pdf>>. Acesso em: 02/03/2012.

OTMER, K. **Encyclopedia of Chemical Technology. Sílica**. Fourth Edition. A Willy Interscience Publication. John Wiley&Sons. Inc. v. 21, p. 977-1005, 1997.

PERRY, C.C.; KEELING-TUCKER, T. Model studies of colloidal silica precipitation using biosilica extracts from *Equisetum telmateia*. **Colloid & Polymer Science**, v.281, p.652-664, 2003.

RAVI KUMAR, M.N.V.; SAMETI, M.; MOHAPATRA, S.S.; KONG, X.; LOCKEY, R.F.; BAKOWSKY, U.; LINDENBLATT, G.; SCHMIDT, C.H.; LEHR, M. Cationic Silica Nanoparticles as Gene Carriers: Synthesis, Characterization and Transfection Efficiency In vitro and In vivo. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, n.4, p.876-881, 2004.

SAPEI, L. **Characterisation of silica in *Equisetum hyemale* and its transformation into biomorphous ceramics**. TESE (Doutorado). Universidade Potsdam, Potsdam, 2007.

SAPEI, L.; GIERLINGER, N.; HARTMANN, J.; NÖSKE, R.; STRAUCH, P.; PARIS, O. Structural and analytical studies of silica accumulations in *Equisetum hyemale*. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, n.389, p.1249–1257, 2007.

SEFF, L.; HOTZA, D.; REPETTE, W.L. Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanossílica e dispersante policarboxílico. **Revista Matéria**, v. 15, n. 1, pp. 012 – 020, 2010. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11052>>. Acesso em 05/02/2012.

SLOWING, I.I.; VIVERO-ESCOTO, J.L.; WU, C.W.; LIN, V.S. Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, n. 60, p.1278-1288, 2008.

SJÖBERG, L. **Risk perceptions by politicians and the public**. Rhizikon: Risk Research Reports No. 23. Stockholm, Sweden: Center for Risk Research. 1996.

SMIRNOVA, L.G.; GRUNIN, Y.B.; KRASIL'NIKOVA, S.V.; ZAVERKINA, M.A.; BAKIEVA, D.R.; SMIRNOV, E.V. Study of the Structure and Sorption Properties of Some Types of Cellulose. **Colloid Journal**, v.65, n.6, p. 778-781, 2003.

SOUZA M.F.; MAGALHÃES, W.L.E.; PERSEGIL, M.C. Silica Derived from Burned Rice Hulls. **Material Research**. v.5, n.4. p.467-474, 2002.

TIMELL, T.E. Studies on Some Ancient Plants. **Svensk Papperstidning**, v. 67, n. 9, p. 356-363, 1964.

TROFIMOVA, N.S.; ZABIVALOVA, N.M.; BOCHEK, A.M.; NOVOSELOV, N.P. Properties of Flax Cellulose Solutions in Tertiary Amine N-Oxides and of Films Thereof. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v.74, n.11, p. 1924-1927, 2001.

THUADAIJ, N.; NUNTIYA, A. Preparation of Nanosilica Powder from Rice Husk Ash by Precipitation Method. **Chiang Mai Journal of Science**, v.35, n.1, p.206-211, 2008.

VEIT, M.; BECKERT, C., H...HNE, C., BAUER, K. und GEIGER, H. Interspecific and intraspecific variation of phenolics in the genus *Equisetum* subgenus *Equisetum*. **Phytochemistry**, v.38, p.881-891. 1995a.

VEIT, M.; GEIGER, H.; KAST, B.; BECKERT, C.; HORN, C.; MARKHAM, K. R.; WONG, H.; CZYGAN, F. Styrylpyrone glucosides from *Equisetum*. **Phytochemistry**, v.39, n.4, p.915-917. 1995b.

VIJAYANATHAN, V.; THOMAS, T.; THOMAS, T.J. DNA nanoparticles and development of DNA delivery vehicles for gene therapy. **Biochemistry**, n.41, p.14085-14094, 2002.

WEBB, P.A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine particle Technology**. Micromeritics Instrument Corporation – USA. 1997. p.193-217.

WEBERLING, F. **Taxionomia vegetal**. São Paulo: EDUSP, 1986.

WICHTL, M. **Herbal drug and phytopharmaceuticals**; Medpharm Scientific Publishers: Stuttgart, 1994. p. 188-191.

ZHANG, Y.-H.P.; HIMMEL, M.E.; MIELENZ, J.R. Outlook for cellulase improvement: Screening and selection strategies. **Biotechnology Advances**, v.24, n.5, p. 452-481, 2006.

## *Capítulo 3*

### **Predição das propriedades de nanopartículas de sílica por espectroscopia no infravermelho próximo.**

## RESUMO

Com as inúmeras aplicações industriais das nanopartículas de sílica, torna-se imprescindível a caracterização deste material, as técnicas convencionais de análise são baseadas em ensaios laboriosos e de alto custo. Assim, este capítulo buscou avaliar a técnica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para a predição das propriedades de nano sílicas. Foram utilizados 9 materiais, com 4 repetições. Que foram submetidas a ambientes contendo soluções salinas diferentes, gerando amostras com teores de umidade entre 2 e 85 %. Com os espectros NIR destas amostras desenvolveram-se modelos de calibração multivariada para a predição da área específica superficial (SSA), diâmetro e volume da área específica superficial (VSSA). Estes modelos mostraram-se eficientes, robustos, com altos coeficientes de correlação ( $R^2 > 0,9$ ) e com a capacidade de predição independente do teor de umidade. Mostrando-se uma técnica alternativa para caracterização de nanopartículas de sílica.

Palavras-chaves: nanopartículas de sílica, espectroscopia no infravermelho (NIR), propriedades.

## ABSTRACT

With the numerous industrial applications of nano silica particles, it is essential to the characterization of this material, conventional techniques of analysis are based on tests laborious and costly. Thus, this chapter aims to evaluate the technique of near infrared spectroscopy (NIRS) to predict the properties of nano silica. 9 materials were used, with four replications. That were subjected to environments containing different salt solutions, generating samples with moisture contents between 2 and 85%. With the NIR spectra of these samples were developed multivariate calibration models for predicting the specific surface area (SSA), diameter and volume specific surface area (VSSA). These models proved to be efficient, robust, with high correlation coefficients ( $R^2 > 0.9$ ) and the ability to independently predict the moisture content. Is showing an alternative technique for characterization of silica nanoparticles.

Keywords: silica nanoparticles. Near infrared spectroscopy (NIR), properties.

## 1 INTRODUÇÃO

Industrialmente a sílica apresenta inúmeras aplicações. Tradicionalmente é muito utilizada para adsorver vapores de processos produtivos, por exemplo, de indústrias de derivados de petróleo, éter, benzeno, álcool, explosivos entre outras. Apresenta excelentes características como material dessecante podendo ser utilizada para gases, líquidos e sólidos.

Há muitos relatos de produtos que utilizam sílicas em sua composição. Pode-se destacar o seu uso em revestimentos de eletrodos, composição de catalizadores, ingrediente ativo em pontas de filtros para cigarro, materiais sintéticos e adesivos.

Em todas as aplicações, a caracterização destas partículas é de grande importância e as técnicas usuais são baseadas no tamanho das partículas em técnicas de microscopia eletrônica e para a área específica superficial em experimentos baseados na adsorção de nitrogênio de acordo com a teoria de Braunnauer Emmet Teller (BET) (OHMACTH e MATUS, 1981). Métodos tradicionais de análise que são demorados, laboriosos, caros e requerem muita experiência do operador.

O uso da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) consagrou-se em muitas áreas. É uma técnica capaz de predizer as propriedades de diferentes materiais. Difundida praticamente em todas as áreas, devido ao seu nível de desenvolvimento tecnológico que atingiu nos últimos anos. Há uma ampla diversidade de aplicações da espectroscopia no NIR. Destacam-se as áreas agrícolas, médica, têxtil, cosméticos, polímeros, tintas, ambiental, petroquímica, farmacêutica e florestal. Além de se mostrar um método rápido, preciso, não destrutivo, robusto, confiável e de fácil utilização.

Desta maneira, buscou-se avaliar esta tecnologia para predição das propriedades de nanopartículas de sílica. Este capítulo tem como objetivo a construção de modelos de calibração multivariada para a predição de propriedades das nano sílicas, independente do teor de umidade do material.



## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS DE SÍLICA

A literatura apresenta poucos trabalhos que envolvem determinação de características de sólidos porosos, como a sílica, utilizando a espectroscopia na região do infravermelho próximo. A maioria dos estudos realizados até então nesta área dão ênfase à determinação de compostos adsorvidos na superfície de um determinado material (PANONTIN, 2007).

Anderson e Wickersheim (1964) realizaram estudos sobre o comportamento de grupos hidroxilas e moléculas de água adsorvidas em sílica gel utilizando espectroscopia NIR. Kamiya *et al.* (2000), com os espectros IR e NIR avaliaram os efeitos do diâmetro de partículas de sílicas sobre a dispersão e o comportamento em agregação em água.

Estudos sobre caracterização de sílicas usadas em cromatografia líquida utilizando espectroscopia NIR foram publicados por Huck *et al.* (2006) e neste trabalho os autores determinaram o volume de poro de diversas sílicas utilizando medidas de reflectância na região do infravermelho próximo. Foram obtidos espectros na região de 1000 a 2200 nm e diversos tratamentos matemáticos foram aplicados a fim de se conseguir classificar e quantificar as amostras. Aplicou-se a regressão de componentes principais (PCR) para obter a diferenciação entre as sílicas, obtendo-se 8 grupos bem definidos. Os espectros também foram submetidos à primeira derivada, sendo observadas diferenças no grau de saturação dos grupos -OH na superfície, por meio da banda de vibração em 1900 nm. Para as análises quantitativas, como determinação do volume de poro, tamanho de partícula e área superficial, foi utilizada a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS), obtendo uma alta linearidade ( $R > 0,97$ ) para calibração e para validação ( $r > 0,98$ ), sendo que o erro do método proposto está entre 0,010 e 13,7 %, o que melhora a precisão na determinação deste parâmetro da sílica frente ao método de referência (cromatografia de exclusão), que possui um desvio padrão relativo entre 6 e 28 %.

Panontin (2007), através da espectroscopia no infravermelho desenvolveu um método para a determinação do volume de poros de sílicas, utilizadas como

suportes de fases estacionárias para Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

## 2.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

O termo espectroscopia designa métodos analíticos, em que se estuda a interação de radiações eletromagnéticas com as moléculas. No caso da espectroscopia no infravermelho, esta tem por base os movimentos relativos dos átomos numa molécula, isto é, as suas vibrações (ALCÁCER, 2007). Assim, esta espectroscopia detecta a radiação que é absorvida pelas ligações vibracionais moleculares, resultando em informações espectrais.

No espectro eletromagnético a região do infravermelho encontra-se entre as gamas do visível e as micro-ondas, e subdivide-se em infravermelho próximo (4000 – 12500  $\text{cm}^{-1}$ ), médio (400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) e distante (10 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Assim, a região espectral do infravermelho próximo compreende o intervalo entre os 800 e os 2500 nm, para leituras em comprimentos de onda, equivalente a 4000 - 12500  $\text{cm}^{-1}$  para leituras em números de onda (SIESLER *et al.*, 2002).

Os espectros NIR são complexos devido às absorções nesta região serem menos intensas, quando comparadas a outras regiões do espectro eletromagnético. Desta maneira, ocorre sobreposições e combinações das ligações CH, OH e NH dos vários grupos funcionais, conforme Figura 3.1.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	4000	<b>C-H</b>	<b>Combinação de vibrações</b>
	4545	<b>O-H N-H</b>	<b>Combinação de vibrações</b>
	5556	<b>C-H</b>	<b>Primeiro Sobretom</b>
	6250	<b>N-H O-H</b>	<b>Primeiro Sobretom</b>
	7042	<b>C-H</b>	<b>Sobretom de combinações</b>
	7692	<b>C-H</b>	<b>Segundo Sobretom</b>
	9091	<b>N-H C-H</b>	<b>Terceiro Sobretom</b>
	12500		

FIGURA 3.1 - PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO NO NIR

FONTE: adaptado de OSBORNE (2000).

Assim, o espectro de uma amostra, é a soma das absorções elementares de seus constituintes, dependentes de determinados fatores inertes à amostra, tais como a sua temperatura e granulometria (JACONI, 2011). Sendo que estas absorções não são muito fortes, e muitas vezes são sobrepostas, havendo assim a necessidade da aplicação de métodos de calibração multivariada para as determinações quantitativas (FIDÊNCIO, 2001; NAES *et al.*, 2002).

O primeiro relato desta técnica foi descrito na década de 30, porém apenas durante a década de 60 ocorreu uma aplicação realmente prática, com o grupo de pesquisadores de Karl Norris. Após estes trabalhos, a espectroscopia no NIR foi fortemente impulsionada nas décadas de 80 e 90 pelo avanço da instrumentação relacionada à técnica e do desenvolvimento dos microcomputadores (SCAFI e PASQUINI, 2001).

Nos dias de hoje a utilização da espectrofotometria no infravermelho vem crescendo na indústria, assumindo a função principal em análises quantitativas e qualitativas de produtos e processos. Estas análises são possíveis porque a espectrofotometria no infravermelho tem como resultado espectros que se relacionam com algumas características das substâncias analisadas e do ambiente em que estão inseridas, podendo assim responder a uma série de variáveis de produto e processo (BORIN, 2003).

### 2.3 MÉTODOS DE ANÁLISE MULTIVARIADA

Existem diversas técnicas de estatística multivariada, com as mais variadas aplicações, podendo ser classificado em dois grupos principais: os métodos de análise exploratória e os métodos de calibração multivariada. A aplicação de um ou outro, ou até mesmo da combinação dos dois depende da natureza do problema que se deseja resolver, ou do tipo de informação que se deseja obter (MALINOWSKI, 1991).

Existem vários métodos matemáticos para realização da calibração multivariada, tais como: a Regressão Linear Múltipla (MLR), a Regressão por Componentes Principais (PCR) e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 1997).

### 2.3.1 Mínimos Quadrados Parciais (PLS – *Partial Least Squares*).

A regressão por mínimos quadrados parciais ou *Partial Least Squares* (PLS) é basicamente um algoritmo de regressão multivariável, fundamentado no método PCA (Análise por Componentes Principais). O PLS decompõe simultaneamente as matrizes de espectros (  $X$  ) e de dados de referência (  $Y$  ) em componentes principais (variáveis latentes), buscando descrever as variações dos espectros com base nas variações dos dados de referência (SANTOS, 2003).

O objetivo da construção de um modelo PLS é fazer previsões com base em novas observações. Se muitas variáveis forem usadas o modelo ajustará muito bem as amostras testadas, ajustando também os ruídos presentes nos dados (ARAÚJO, 2007).

O método de validação cruzada é usado para evitar um sobreajuste dos dados. Uma maneira típica é deixar uma ou mais amostras fora do conjunto de dados de treinamento e então treinar o modelo com os dados remanescentes (SANTOS, 2003).

Durante a modelagem calculam-se o erro quadrático de calibração (SECV) e o coeficiente de correlação (R). Apesar de trabalhoso, o método da validação cruzada é útil na determinação do número ideal de variáveis PLS (QIN e McAVOY, 1992), além de servir para a identificação de amostras espúrias (*outliers*) que devem ser eliminadas do conjunto de dados de calibração.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAL

As nanopartículas de sílica avaliadas neste trabalho foram extraídas da planta *Equisetum arvense* L., obtidas a partir de 9 tratamentos descritos na Tabela 3.1. Estes tratamentos resultaram em nanopartículas de sílica de alta pureza, já caracterizadas no capítulo 2.

TABELA 3.1 – CICLOS DE TRATAMENTOS PARA PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA.

Tratamentos	Ciclos de lixiviação	pH	Temperatura (° C)
T1	1	7	500
T2	1	7	550
T3	1	7	600
T4	2	4	500
T5	2	4	550
T6	2	4	600
T7	2	7	500
T8	2	7	550
T9	2	7	600

A fim de se obter uma maior amostragem, cada tratamento foi separado em 4 repetições. Destas repetições, uma serviu como padrão, e as outras 3 foram submetidas a ambientes com soluções salinas saturadas.

As amostras foram submetidas a recipientes isolados a temperatura de 25°C, em ambientes contendo os sais cloreto de potássio (KCl), hidróxido de potássio (KOH) e cloreto de sódio (NaCl), com intuito destes sais produzirem uma umidade relativa própria nas amostras de sílica. Para a produção das soluções salinas saturadas seguiram-se as recomendações dos fabricantes de cada produto, as amostras permaneceram neste ambiente por 3 meses. Para a verificação do teor de umidade destas amostras, realizada após a coleta dos espectros, utilizou-se o método estequiométrico, em balança determinadora de umidade.

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Obtenção dos espectros FTNIR

Os espectros foram coletados para as 36 amostras utilizando o espectrofotômetro Bruker Tensor 37, instrumento que tem base em interferometria e transformada de Fourier. Para a coleta em FTNIR empregou-se o acessório de esfera de integração, no modo de absorbância, captura com 64 varreduras (*scans*), resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  na faixa espectral de  $10000$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### 3.2.2 Construção dos Modelos de Calibração

Para o tratamento de dados foi utilizado o programa quimiométrico The Unscrambler (versão 10.1, da CAMO AS, Noruega). Os espectros sofreram tratamento de *baseline off set* seguido de segunda derivada com filtros de Savitzky-Golay (SAVITZKY; GOLAY, 1964) e polinômio de segunda ordem (janela de 11 pontos).

Para a construção dos modelos de calibração utilizou-se a técnica de Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS) acompanhado por validação cruzada. O número ideal de variáveis latentes foi avaliado pelo menor erro de previsão possível, os conjuntos de calibração foram otimizados pela eliminação de amostras anômalas identificadas através dos resíduos *studentizados* e com *leverage* extremos, conforme descrito na norma ASTM E1655-0.

Os erros avaliados foram o padrão validação cruzada SECV – Erro Quadrático da Calibração estimado por Validação Cruzada (do inglês, *Square Error of Cross Validation*), o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e RPD (Relação Desvio Performance) que representa a relação entre o desvio padrão dos valores da propriedade analisada pelo método convencional pelo erro padrão da validação.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERÍSTICAS DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

A Tabela 3.2 mostra os resultados obtidos através de seus métodos convencionais de análise, pelo ensaio de sorção de nitrogênio. Onde são expressos os valores para a área específica superficial (SSA), diâmetro médio das nanopartículas ( $D_{BET}$ ) e o volume da área específica superficial (VSSA).

TABELA 3.2 - VALORES DAS NANO ESTRUTURAS OBTIDAS COM O ENSAIO DE SORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET).

Tratamentos	SSA (m <sup>2</sup> /g)	$D_{BET}$ nm	VSSA (m <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )
T1	296,40	9,16	655,04
T2	274,64	9,89	606,95
T3	230,63	11,77	509,70
T4	250,49	10,84	553,57
T5	228,03	11,91	503,94
T6	216,91	12,52	479,36
T7	330,63	8,21	730,70
T8	296,40	9,16	655,04
T9	250,73	10,83	554,12
<b>Média</b>	250,73	10,83	554,12
<b>Sdev</b>	38,14	1,46	84,28
<b>CV (%)</b>	15,21	13,50	15,21

#### Definições:

**SSA** – área específica superficial

$D_{BET}$  – diâmetro

**VSSA** – volume da área específica superficial

#### Tratamentos:

**T1** –1 ciclo de lixiviação, pH 7 e calcinação 500°C;

**T2** –1 ciclo de lixiviação, pH 7 e calcinação 550°C;

**T3** –1 ciclo de lixiviação, pH 7 e calcinação 600°C;

**T4** –2 ciclos de lixiviação, pH 4 e calcinação 500°C;

**T5** –2 ciclos de lixiviação, pH 4 e calcinação 550°C;

**T6** –2 ciclos de lixiviação, pH 4 e calcinação 600°C;

**T7** – 2 ciclos de lixiviação, pH 7 e calcinação 500°C;

**T8** –2 ciclos de lixiviação, pH 7 e calcinação 550°C;

**T9** –2 ciclos de lixiviação, pH 7 e calcinação 600°C.

Como os tratamentos são muito similares, os valores para as propriedades das nanopartículas também são próximos. Analisando os valores para a SSA, que é uma propriedade correlacionada com as demais avaliadas, tem-se valores mínimos e máximos entre 216,91 e 330,63 m<sup>2</sup>/g respectivamente. Para todas as propriedades avaliadas têm-se baixos valores para o desvio padrão e para o coeficiente de variação mostrando-se a homogeneidade das nanopartículas produzidas.

Das amostras que permaneceram em ambientes saturados foram calculados seus teores de umidade. Na Tabela 3.3 estão os valores médios para estes teores.

TABELA 3.3 - TEOR DE UMIDADE MÉDIO DAS AMOSTRAS MANTIDAS EM DIFERENTES SOLUÇÕES SALINAS.

<i>Solução Salina</i>	<i>Teor de Umidade (%)</i>
KCl	85
NaCl	75
KOH	8

Para as amostras de referência o teor de umidade médio foi de 2%.



## 4.2 ESPECTROS FTNIR

A Figura 3.1 ilustra os espectros médios, na região do infravermelho próximo (10000 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ), das nanopartículas de sílica com diferentes teores de umidade.

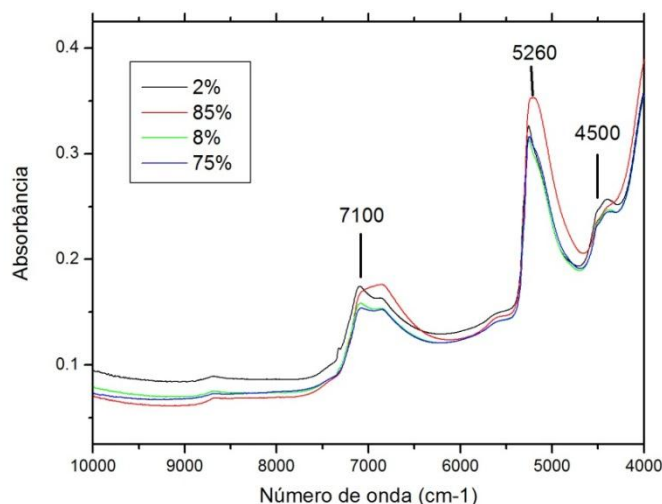


FIGURA 3.2 - ESPECTROS NIR MÉDIOS DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA COM DIFERENTES TEORES DE UMIDADE.

Pelos espectros, Figura 3.2, pode-se mencionar em um exame preliminar três regiões importantes influenciadas pelos diferentes teores de umidade.

As bandas de alta frequência podem ser indicadas, pois nestas regiões ocorrem absorções correspondentes aos grupos funcionais tais como ligações Si-OH em aproximadamente 7100 e 4500  $\text{cm}^{-1}$  (González-Santiago *et al.*, 2011) e em 5260  $\text{cm}^{-1}$  característico de absorção do estiramento OH (Huck *et al.*, 2006).

## 4.3 MODELOS DE CALIBRAÇÃO

Os modelos de calibração para predição das propriedades de SSA,  $D_{\text{BET}}$  e o VSSA por espectroscopia no infravermelho próximo foram desenvolvidos com a capacidade de predição independentemente da umidade do material. Assim, o modelo ajustado utilizou-se de 5 variáveis latentes e a eliminação de duas amostras, classificadas como *outliers*.

Na Figura 3.3 A, B e C são apresentados os modelos gerados para as três propriedades com seus erros avaliados.

Para os modelos PLS desenvolvidos para previsão das propriedades, obtiveram-se altos valores para o coeficiente de correlação (0,92); o erro SECV para todas foi considerado baixo e os valores para a relação performance do desvio (RPD) foram considerados satisfatórios (WILLIAM e NORIS, 1987).

Huck *et al.* (2006) avaliaram por NIR e realizaram a predição propriedades de micro sílicas comerciais. Os modelos gerados para a SSA tiveram erros de 13,55 m<sup>2</sup>/g e R de 0,99 e para o diâmetro o modelo teve uma erro de 0,26 µm e R de 0,99.

A partir destes modelos, analisaram-se os gráficos dos coeficientes de regressão, que evidenciam as faixas espectrais com maiores informações para a construção do modelo.

Na Figura 3.3 D há a indicação dos comprimentos de onda, que são regiões com sinais de maior importância para o modelo, correspondendo às absorções dos grupos funcionais que interferiram na construção destes modelos.

Pelo coeficiente de regressão, as regiões de maior interferência na construção dos modelos foram as absorções em 5204, 4560 e 4350 cm<sup>-1</sup>, para todas as propriedades avaliadas, fato já esperado sendo que estas características são diretamente relacionadas.

A absorção em 5204 cm<sup>-1</sup> é característica do estiramento-OH (Huck *et al.*, 2006), pico relevante devido à umidade das amostras. Já as regiões em 4560 cm<sup>-1</sup> são atribuídos às ligações livre de Si-OH e em 4350 cm<sup>-1</sup> às ligações Si-OR (Kamiya *et al.*, 2000). Orgaz e Rawson (1986) relataram que partículas de sílica com diâmetros maiores apresentam elevados picos em 4415 cm<sup>-1</sup> e posteriormente em 4560 cm<sup>-1</sup> esta banda decresce.

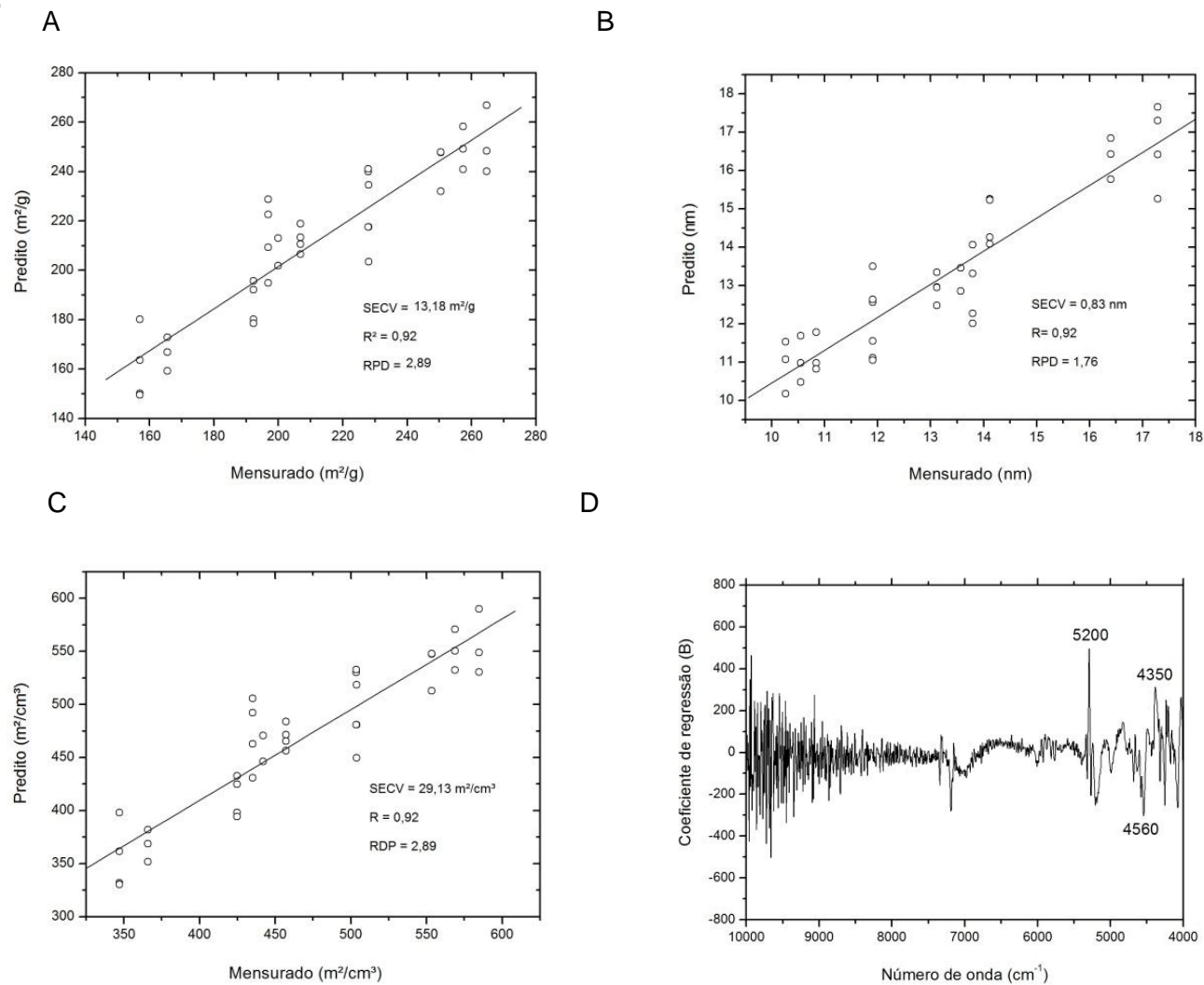


FIGURA 3.3 – MODELOS PLS PARA PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS NANO SÍLICAS, GRÁFICO DE VALORES PREDITOS x VALORES MENSURADOS, PARA **A** ÀREA ESPECÍFICA SUPERFICIAL. **B**. DIÂMETRO DAS NANO PARTÍCULAS. **C**. VOLUME DA ÁREA ESPECÍFICA SUPERFICIAL E **D**. COEFICIENTES DE REGRESSÃO.

## 5 CONCLUSÕES

Os sais propostos condicionaram as nano sílicas a diferentes teores de umidade. Com os espectros, destas amostras na região do infravermelho próximo, foi possível identificar as bandas que sofrem a interferência da umidade. As principais bandas identificadas foram em 7100 e 4500  $\text{cm}^{-1}$  bandas características dos grupos funcionais Si-OH e em aproximadamente 5200  $\text{cm}^{-1}$  característicos de ligações -OH.

Os modelos gerados para a predição das propriedades avaliadas mostraram-se eficientes, robustos e com elevados coeficientes de correlação ( $R > 0,9$ ). Com a capacidade de predição independentemente do teor de umidade das amostras.

## 6 REFERÊNCIAS

ALCÁCER, L. **Textos de apoio a Química-Física. Determinação da Estrutura Molecular. Métodos Espectroscópios.** AEIST. 2007

ANDERSON, J.H.; WICKERSHEIM, K.A. Near infrared characterization of water and hydroxyl groups on silica surfaces. **Surface Science**, v.2, p. 252-260, 1964.

ARAÚJO, A.M. **Monitoramento de processos em tempo real via espectrofotometria no infravermelho próximo.** 89 p. Dissertação de Mestrado. Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracajú, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standards pacties for infrared multivariate, quantitatic analysis,** E1655, vol 03.06. West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2000.

BORIN, A. **Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no Controle de Qualidade de Lubrificantes.** Dissertação de Mestrado, UNICAMP, São Paulo, SP, Brasil, 2003.

FIDÊNCIO, P.H. **Análise de solos por espectroscopia no infravermelho próximo e aplicação de métodos quimiométricos.** 138 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas -SP, 2001.

GONZÁLEZ-SANTIAGO, B.; LA LUZ, V.; COAHUILA-HERNÁNDEZ, M.I.; ROJAS, F.; TELLO-SOLIS, S.R.; CAMPERO, A. GARCIA-SÁNCHEZ, M.A. In situ physical or covalente trapping of phthalocyanine macrocycles within porous silica networks. **Polyhedron**. v. 30, p. 1318-1323, 2011.

HUCK, C.W.; OHMACHT, R.; SZABO, Z.; BONN, K. Near- infrared spectroscopy, cluster and multivariate analysis – characterization of silica materials for liquid chromatography. **Journal Infrared Spectroscopy**, n.14, p. 51-56, 2006.

KAMIYA, H.; MITSUI, M.; TAKANO, H.; MIYAZAWA, S. Influence of particle diameter on surface silanol structure, hydration forces, and aggregation behavior of alkoxido-derived silica particles. **Journal of the American Ceramic Society**, v.83, n.2, p. 287-293, 2000.

JACONI, A. **O uso da espectroscopia no infravermelho próximo na quantificação de carbono em solos sob o cultivo de cana-de-açúcar.** 53 p. Dissertação de Mestrado. Química na agricultura e meio ambiente, Universidade de São Paulo, 2011.

MALINOWSKI, E. R. **Factor Analysis in Chemistry**, 2th. Ed., John Wiley & Sons, Inc., 1991.

NAES, T., ISAKSSON, T., FEARN, T., DAVIES, T. **A User-Friendly Guide to multivariate Calibration and Classification.** *NIR Publications*. 2002

OHMACHT, R.; HALÁSZ, I. Hydrothermal treatment of silica gel. **Chromatographia**, v.14, n.1, p. 155-476, 1981.

ORGAZ, F.; RAWSON, H. Characterization of Various Stages of the Sol–Gel Process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.82, p. 57–68, 1986.

OSBORNE, B. G.. **Near-infrared Spectroscopy in Food Analysis.** Encyclopedia of Analytical Chemistry. *John Wiley & Sons Ltd*. 2000

PANONTIN, F. **Determinação de volume de poro de sílicas para CLAE utilizando espectroscopia no infravermelho próximo.** 111 p. Dissertação de mestrado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

PERALTA-ZAMORA, P.; CORNEJO-PONCE, L., NAGATA, N., POPPI, R. J. Alternativas quimiométricas para a resolução de problemas analíticos clássicos. Determinação espectrofotométrica de misturas de zircônio e háfnio. **Química Nova**, v.20, p.469, 1997.

QIN, S.J.; MCAVOY, T.J. Nonlinear PLS modeling using neural networks, **Computers & Chemical Engineering**, v. 16, p.379-391, 1992.

SANTOS, A.F. **Acompanhamento em tempo real de propriedades de sistemas de polimerização.** Tese de Doutorado, Coppe/UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least-squares procedures, **Analytical Chemistry**. Washington, n. 36, p. 1627-1639, 1964.

SCAFI, S.H.F., PASQUINI, C.; Identification of counterfeit drugs using near-infrared spectroscopy for identification of falsified. **The Analyst**,n.126, p. 2218-2224, 2001.

SIESLER, H.W. OZAKI, Y. KAWATA, S. HEISE, H. M. **Near-Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications**. *Wiley-VCH*. 2002.

WILLIAMS, P.; NORRIS, K. (Ed.). **Near-infrared technology in the agricultural and food industries**. St. Paul, MN: AACCC Press, 1987. 312 p.

## Capítulo 4

**Tratamentos para modificação de lâminas de madeira de Paricá (*Schizolobium parahyba* var. *amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby).**



## RESUMO

Este capítulo apresenta tratamentos para a modificação de lâminas de madeira de Paricá, com o objetivo de melhorar as propriedades desta espécie. O material utilizado foram lâminas de Paricá (*Schizolobium parahyba var. amazonicum*), onde em condições de laboratório foram confeccionados os corpos-de-prova com dimensões de 185x24x2 mm. Para a modificação destas lâminas, realizaram-se tratamentos com base em álcool furfurílico, estireno e nanopartículas de sílica. Totalizando cinco tratamentos, com 30 amostras, onde a metade destas sofreram inicialmente tratamento mecânico, a prensagem com 271, 98 Kgf/cm<sup>2</sup>. As lâminas modificadas foram caracterizadas pelo percentual de ganho em massa, macro e microscopicamente, por espectroscopia no infravermelho, pela resistência à flexão estática, pela exposição ao intemperismo natural e ao comportamento a degradação térmica. O tratamento mecânico não se mostrou recomendável para esta espécie, pois rompeu as finas paredes celulares. Os percentuais de ganho em massa foram classificados como baixos, pois esta espécie apresenta dificuldade na impregnação devido a sua estrutura anatômica especializada e complexa. Com os espectros FTIR foi possível verificar interações dos tratamentos com a madeira. Os tratamentos com álcool furfurílico proporcionou a madeira uma coloração escura e mostraram-se superiores quando avaliados na exposição ao intemperismo natural e para a resistência a degradação térmica. O estireno deu um aspecto lustroso e melhorou a resistência a flexão estática para as lâminas de madeira. As nanopartículas de sílica proporcionaram aos tratamentos uma melhora na resistência a flexão e na degradação térmica. As modificações propostas valorizaram distintas propriedades e identificando interessantes aprimoramentos na qualidade tecnológica de lâminas de Paricá.

Palavras-chaves: *Paricá, modificação de madeiras, nanopartículas de sílica.*

## ABSTRACT

This chapter provides treatments for modification of wood sheets of Quanwood, with the objective of improve the properties of this species. The material used sheets of were Quanwood (*Schizolobium parahyba var. Amazonicum*); where under laboratory conditions the bodies were made of the test piece with dimensions of 185x24x2 mm. For the modification of these sheets were held treatments based on furfuryl alcohol, styrene and silica nanoparticles. Totaling five treatments, with 30 samples, where half of these initially suffered mechanical treatment, pressing with 271, 98 kgf / cm<sup>2</sup>. The modified sheets were characterized by weight per cent gain, macro and microscopically, infrared spectroscopy, the resistance to bending, exposure to natural weathering and thermal degradation behavior. The mechanical treatment was not recommended for this species, because it ruptured the thin cell walls. The weight per cent gain were classified as downs, because this species has difficulty in impregnating due to its specialized and complex anatomical structure. With FTIR spectra were unable to verify interactions of treatments with wood. Treatment with FA gave the wood a dark color and proved superior when assessed exposure to natural weathering and resistance to thermal degradation. The styrene gave a glossy appearance and improved resistance to bending for the wood veneer. The silica nanoparticles treatments provided an improvement in flexural strength and thermal degradation. The proposed modifications valued distinct properties and identifying interesting technological enhancements in the quality of sheets of Quanwood.

Keywords: Quanwood, wood modification, silica nanoparticles.

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda do mercado por madeira tropical aliada à pressão dos organismos nacionais e internacionais para reduzir a exploração predatória fortalece o grande potencial para o plantio de florestas produtoras de madeira tropical.

Neste cenário, o *Schizolobium parahyba var. amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby, Paricá, vem se destacando, pois apresenta um rápido crescimento, excelente desenvolvimento em plantios comerciais, facilidade na produção de mudas, produção de madeira com aceitação no mercado, sendo umas das espécies mais plantadas no Brasil. A sua madeira é de fácil processamento, recebe um bom acabamento, porém possui uma baixa durabilidade natural, limitando a sua utilização.

As técnicas de modificação da madeira, que são usualmente empregadas para aprimorar as propriedades tecnológicas de uma determinada espécie, estão em pleno avanço, aonde muitos métodos e procedimentos vêm sendo desenvolvidos e tornando-os cada vez mais eficazes. As técnicas mais difundidas são o tratamento térmico, acetilação, furfurilação, os tratamentos com óleos e ceras, sílica, silicones, silanos e quitosanas. Porém, há ainda muitas questões relativas a princípios ativos, eficácia, custos e otimização destas tecnologias.

Assim, este trabalho buscou avaliar tratamentos com álcool furfurílico, estireno e nanossílica para a modificação em lâminas de madeira de Paricá. Para alcançar este objetivo, as lâminas modificadas foram caracterizadas macro e microscopicamente, por espectroscopia no infravermelho (FTIR), pela resistência à flexão estática, pela variação colorimétrica e termogravimétrica.

## 2. REVISÃO DE LITERATURA.

### 2.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O *Schizolobium amazonicum* (PARICÁ).

O *Schizolobium parahyba* var. *amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby é uma espécie arbórea pertencente à família Caesalpiniaceae, que ocorre naturalmente na Amazônia brasileira. A etimologia do seu nome deriva para o gênero *Schizolobium* que significa legume partido e o epíteto específico *amazonicum* é dado devido a sua localização de origem (CARVALHO, 2007).

O *Schizolobium amazonicum* é conhecido popularmente como Paricá, porém também recebe nacionalmente outras denominações como: canafístula, guapuruvu-da-amazônia, pinho cuiabano, faveira entre outros. Internacionalmente é comercializado como “quamwood” (RODRIGUEZ ROJAS e SIBILLE MARTINA, 1996).

As suas árvores maiores atingem dimensões próximas de 40 m de altura e 100 cm de DAP (diâmetro à altura do peito, medido a 1,30 m do solo), na idade adulta (CARVALHO, 2007). Apresenta tronco cilíndrico, bem formado e reto, sem nós, revestido por casca grossa. Nas árvores jovens, o tronco tem coloração verde acentuada e com cicatrizes transversais deixadas pela queda das folhas. Às vezes, apresenta sapopemas basais. O fuste mede até 25 m de comprimento (MATSUBARA, 2003).



FIGURA 4.1 – ÁRVORE DE *Schizolobium parahyba* var. *amazonicum*.

FONTE: CARVALHO (2007).

A ocorrência natural para esta espécie abrange a Bolívia, Colômbia, Costa Rica, Equador, Honduras, México e Peru. No Brasil, ocorre naturalmente nos Estados do Acre, Amazonas, Mato Grosso, Pará e Rondônia (REIS e PALUDZYSZYN FILHO, 2011).

Possui crescimento inicial vigoroso, chegando aos 15 anos com 55 cm de diâmetro à altura do peito (DAP), e aproximadamente 150 a 340 m<sup>3</sup>/hectare, dependendo da densidade do plantio. O Paricá é considerado uma espécie com crescimento bastante promissor, com excelente desenvolvimento em plantios, podendo atingir uma produção volumétrica de até 38 m<sup>3</sup>/ha/ano aos seis anos de idade, em Dom Elizeu, no Pará (CARVALHO, 2003).

Uma característica importante na silvicultura do Paricá é que ele pode ser utilizado em diferentes sistemas de produção. Apresenta grande potencial em plantios comerciais de monoculturas (PEREIRA *et al.*, 1982; ROSA, 2006) e também em sistemas agroflorestais (MARQUES e BRIENZA JÚNIOR, 1992; RIBEIRO, 1997).

## 2.2 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA MADEIRA.

Conforme Souza *et al.*(2003), a madeira de Paricá é branco-palha ou amarelo-pálido com manchas amareladas e rosadas, não havendo distinção entre o alburno e o cerne. O desenho é pouco definido, com linhas verticais, com faixas largas irregulares de coloração mais escura. A superfície é lisa ao tato, sedosa e irregularmente lustrosa, textura média a grossa, uniforme, grã irregular e reversa.

Em relação à sua massa específica esta é considerada de leve a moderadamente densa, com valores variando de 0,30 g/cm<sup>3</sup> a 0,62 g/cm<sup>3</sup> (PAULA, 1980; RODRIGUEZ ROJAS e SIBILLE MARTINA, 1996; MATSUBARA, 2003).

Melo *et al.* (1989) observaram que a madeira de paricá apresenta textura média (diâmetro dos poros de 100 a 110 µm) e grã entrecruzada e também avaliaram algumas propriedades mecânicas.

A descrição anatômica da madeira dessa espécie pode ser encontrada em Paula (1980) e em Rodriguez Rojas e Sibille Martina (1996).

### 2.3 UTILIZAÇÕES E PRODUTOS INDUSTRIAIS COM A MADEIRA DE PARICÁ.

A madeira maciça de Paricá apresenta facilidade para ser serrada e a seca, possuindo riscos de deformações e rachaduras leves. A trabalhabilidade é boa e o uso de pregos e parafusos é limitado devido à baixa capacidade de fixação. A durabilidade natural é baixa, sem resistência ao ataque de fungos, cupins e insetos de madeira seca (CARVALHO, 1994).

A madeira apresenta uso potencial para a fabricação de brinquedos, saltos para calçados, embalagens leves, aerodelismo, pranchetas, caixotaria leve e pesada, embalagens de frutas, obras civis internas como forros e tabuados, palitos de fósforo, lápis e chapas de compensado. Também pode ser utilizada em canoas feitas de tronco da madeira, que apresenta boa durabilidade quando em contato com água salgada (CARVALHO, 1994).

No Pará, são produzidas chapas de compensados de alta qualidade e uniformidade (GALEÃO *et al.*, 2005), sendo seu cultivo bastante difundido onde cerca de 40% das empresas reflorestadoras possuem plantios (GALEÃO, 2000).

De acordo com Carvalho (1994) segundo informações obtidas junto às principais empresas produtoras de compensado, localizadas na região de Dom Eliseu, no Estado do Pará, a madeira do paricá permite uma redução significativa nos custos de produção do compensado, pois reduz extremamente as despesas de colheita e transporte, pela homogeneidade e boa localização dos reflorestamentos e pela redução dos custos durante a industrialização da madeira. As empresas que produzem compensado com madeira de paricá conseguem lançar seu produto nos mercados externo e interno a um custo reduzido, quando comparado com outras empresas que usam espécies nativas diferentes.

## 2.4 TRATAMENTOS PARA A MADEIRA.

Os tratamentos para a madeira buscam a modificação e pretendem melhorar algumas propriedades deste material. Uma definição descrita por Hill (2006), define que a modificação da madeira é um processo que melhora as suas propriedades, produzindo um material novo que no final do seu ciclo de vida não apresentem um perigo ambiental superior ao da madeira não tratada.

A maioria dos métodos de modificação da madeira baseia-se na redução da acessibilidade dos grupos hidroxila que se encontram, sobretudo na celulose e hemiceluloses e que são os principais responsáveis pela higroscopicidade da madeira. Ao bloquear estes grupos, essencialmente os presentes nas hemiceluloses e que se encontram mais acessíveis, os tratamentos diminuem a capacidade de absorção de água, impactando em várias propriedades da madeira tratada.

O fato de nenhum método de modificação ter vingado no passado prendia-se com a existência em abundância de material de elevada qualidade e baixo custo. No entanto, nos últimos anos a produção de madeira durável vem decrescendo e tem havido uma necessidade crescente de materiais sustentáveis o que, aliado ao fato de haver um aumento das restrições na utilização de produtos químicos tóxicos, potencializou o aparecimento de vários processos de modificação com grande sucesso comercial (ESTEVEES e PEREIRA, 2009).

O processo de modificação por impregnação que mais tem evoluído nos últimos anos é a furfurilação, que pode ter um futuro promissor, uma vez que o álcool furfurílico (FFA) pode ser obtido através dos produtos secundários da produção do bioetanol, e o preço deste composto químico deverá baixar no futuro (ESTEVEES *et al.* 2010).

Os primeiros relatos da utilização de álcool furfurílico para modificar a madeira foram descritos por Goldstein (1955, 1960). Posteriormente Stamm (1977), tratou a madeira com uma solução de álcool furfurílico a 90% e avaliou quanto à sua estabilidade dimensional, durabilidade a ataque de fungos e a caracterização de algumas propriedades mecânicas. Neste processo utilizou-se do cloreto de zinco como catalisador, porém este não foi adequado para polimerizar madeira serrada em processos industriais. Desta maneira, Schneider (1995) e Westin (1995) desenvolveram processos semelhantes e indicam utilizar industrialmente como catalisadores produtos à base de anidridos carboxílicos cíclicos.

A primeira unidade semi-industrial para produção de madeira tratada com álcool furfurílico foi criada em Porsgrunn (Noruega), mas a primeira unidade de produção em escala comercial foi construída em Herøya (Noruega), em 2004, e a madeira tratada comercializada sobre a marca Kebony. Na Figura 4.2, exemplos de construções civis e outros produtos comercializados com a madeira furfurilada, como móveis interiores e exteriores.

A impregnação com álcool furfurílico (FFA) conduz a uma diminuição da umidade de equilíbrio e a um aumento da estabilidade dimensional da madeira (ASE), sendo este aumento proporcional ao aumento do percentual de massa (WPG) (LANDE *et al.*, 2004a).

Em relação às propriedades mecânicas, a que mais aumenta é a dureza Brinell que aumentou mais de 100% para a madeira tratada com 92% de ganho de massa (EPMEIER *et al.*, 2004). A madeira tratada por este método é ligeiramente mais resistente às condições climáticas do que a não tratada (TEMIZ *et al.* 2007). Em relação à durabilidade da madeira furfurilada, a agentes biodegradadores, apresentou elevada resistência à podridão (GOBAKKEN e WESTIN, 2008), cupins (HADI *et al.* 2005) e brocas marinhas (WESTIN *et al.*, 2006). A madeira furfurilada é mais resistente ao ataque de fungos de podridão parda e branca mesmo para aumentos de massa considerados baixos (aproximadamente 25%).



FIGURA 4.2 – PRODUTOS COMERCIALIZADOS COM MADEIRA FURFURILADA.

FONTE: WESTIN e LANDE, s/d.



A resistência contra térmitas depende do ganho de massa. Hadi *et al.* (2005) trataram por furfurilação madeira de *Pinus sylvestris*, *Agathis dammara* e *Paraserianthes falcataria* com três níveis diferentes, baixo (15-17%), médio (40-45%) e elevado (99-160%). Concluíram que a madeira com menor nível do tratamento estava pouco protegida, mas as outras eram altamente resistentes às térmitas, tanto para madeira úmida quanto seca.

Outro produto bastante utilizado para modificação da madeira é o estireno, que apresenta uma boa adesão (SIMONSEN e RIALS, 1992; OKSMAN e LINDBERG, 1995). Ao aplicar este produto ocorre o preenchimento intracelular e a cura desta resina, selando ligações químicas, minimizando a absorção de água (WILLIAMS *et al.*, 1996).

Uma técnica de modificação, pouco descrita na literatura, é a silificação da madeira. Tratamento inspirado na natureza, em madeiras fossilizadas, pois estas mantêm sua estrutura depois de milhões de anos. Mahltin *et al.*, (2008) descrevem a tentativa de impregnação do silicato de sódio em madeiras e acreditam que este material será uma nova oportunidade para os tratamentos.

Assim, este trabalho combinou tratamentos com base em álcool furfurílico e estireno aliado a nanopartículas de sílica para uma possível melhora nas propriedades das lâminas de *Schizolobium parahyba var. amazonicum*.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAL

As amostras foram obtidas em processo industrial, no setor de classificação foram coletadas aleatoriamente 2 lâminas torneadas de madeira de Paricá (*Schizolobium parahyba var. amazonicum*), com dimensões de 1220 x 2440 x 2 mm, as quais provêm de plantios florestais localizados no município de Dom Eliseu, Estado do Pará.

As lâminas foram acondicionadas e transportadas para a Universidade Federal do Paraná. No Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira foram confeccionados os corpos-de-prova com dimensões 185 x 24 x 2 mm (Figura 4.3).

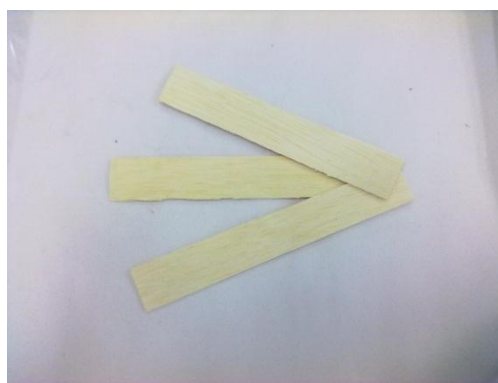


FIGURA 4.3 – CORPOS DE PROVA CONFECCIONADOS COM DIMENSÕES 185 X 24 X 2 mm.

#### 3.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO PARA AS LÂMINAS DE MADEIRA

As lâminas de Paricá foram submetidas a tratamentos com aplicação de álcool furfurílico, estireno e nanossílica. Para cada um avaliaram-se 30 corpos-de-prova, onde 15 destes sofreram ação mecânica, visando o aumento da permeabilidade destas amostras (MAGALHÃES et al., 2004).

Para este tratamento mecânico foram agrupadas 5 amostras, como um sanduíche, as quais foram prensadas com 271,98 Kgf/cm<sup>2</sup> (6 ton) de pressão por 15 minutos em uma prensa hidráulica, em plano tangencial.

As bases dos tratamentos avaliados foram a aplicação do estireno, a impregnação do álcool furfurílico e de nanopartículas de sílica.

O estireno, comercialmente conhecido como Stain, utilizado foi o fabricado pela Sayerlack. O álcool furfurílico, produzido pela Sigma-Aldrich.

A nanossílica utilizada para impregnação nestas amostras foi extraída da planta cavalinha. O processo de obtenção desta nanossílica compreende que, a partir do vegetal lavado realizou-se dois ciclos de lixiviação ácida (água deionizada + HCl 2%), posteriormente a lavagem do material até pH neutro, secagem e a moagem. A última etapa foi a de calcinação, em temperatura de 500°C por 2 horas.

Uma combinação destes compostos resultou nos 10 tratamentos avaliados neste trabalho, descritos a seguir:

1. Madeira e nanossílica (MS).
2. Madeira, nanossílica e compressão (MSC).
3. Madeira e álcool furfurílico (MF).
4. Madeira, álcool furfurílico e compressão (MFC).
5. Madeira, álcool furfurílico e nanossílica (MFS)
6. Madeira, álcool furfurílico, nanossílica e compressão (MFSC).
7. Madeira e estireno (ME).
8. Madeira, estireno e compressão (MEC).
9. Madeira, estireno e nanossílica (MES).
10. Madeira, estireno, nanossílica e compressão (MESC).

Para os dois primeiros tratamentos utilizou-se a água com meio de impregnação da sílica. Preparou-se uma solução com água destilada, 2% de nanossílicas e 0,5% de hexametáfosfato de sódio ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>n</sub> como catalizador.

Para os tratamentos com álcool furfurílico seguiu-se a seguinte relação, 2 % de nanossílica e 6 % de cloreto de zinco como catalizador.

Nos tratamentos líquidos para obter-se uma solução diluída, utilizou-se o moinho de bolas (sem elementos de moagem), por cerca de 1 hora. Assim as nanossílicas mantiveram-se em suspensão durante o período de impregnação. Para o processo de impregnação nas madeiras, as amostras foram submersas na solução e submetidas à pressão negativa. Neste esquema experimental utilizou-se de um dessecador e uma bomba de vácuo.

Pós-impregnação as amostras foram secas em estufa a 103°C por 4 horas. As amostras tratadas com estireno foram aplicadas com pincel. Para o tratamento de

estireno e nanossílica, foi utilizado a relação de 2%. Para homogeneização também se utilizou do moinho de bolas, como já descrito.

Para determinar a quantidade de solução que impregnou nas amostras mensuraram-se as massas dos corpos de prova antes e posteriormente ao processo de impregnação, caracterizando o seu ganho em percentual de massa (do inglês, *weight percent gain* - WPG), descritos em Magalhães e Silva (2004). Os resultados foram avaliados através da análise de variância e teste de Tukey ao nível de probabilidade de 95%.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS TRATAMENTOS PARA A MADEIRA

#### 3.3.1 Caracterização Macroscópica.

Para a caracterização macroscópica dos tratamentos da madeira foram capturadas imagens em Lupa Zeiss, modelo Discovery V.12, com magnitude de 12 vezes.

#### 3.3.2 Caracterização Microscópica.

Para analisar a interação microscópica entre o tratamento e a madeira, foram obtidas imagens em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Foram utilizados o equipamento da Marca HITACHI, modelo TM-1000 e o da Philips, modelo XL 30 series, que permite a análise sem nenhum preparo das amostras.

#### 3.3.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).

Os espectros FTIR foram coletados para os 10 tratamentos utilizando o espectrofotômetro da marca Bruker, modelo Tensor 37, instrumento que tem base em interferometria e transformada de Fourier, equipado com o acessório *Pike Easy* e operando no modo de absorbância. Foram efetuadas 16 varreduras (scans), com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , na faixa espectral de  $500\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros foram coletados em amostras sólidas de madeira.

### 3.3.4 Caracterização Mecânica da Madeira

Para o ensaio de flexão estática, 10 corpos de prova por tratamento foram ensaiados, totalizando 100 amostras. Os procedimentos de confecção, condicionamento e ensaio seguiram a recomendação da norma ASTM D 790-96, norma elaborada para compósitos. Este ensaio foi realizado com o uso de uma máquina universal de ensaios EMIC, servo-controlada, com capacidade de 20 toneladas.

### 3.3.5 Caracterização ao Intemperismo Natural

Para avaliar o comportamento ao intemperismo natural, utilizou-se uma amostra para cada tratamento e a referência, todas em plano tangencial. Construiu-se um suporte para as amostras, este foi projetado a fim de aproveitar-se da melhor forma dos ganhos solares. Desta maneira, considerou a geometria solar, onde o suporte teve uma inclinação de  $35^\circ$ , considerando a latitude de Curitiba de  $25^\circ 20' S$  (MAPS OF WORLD, 2012) e com orientação a norte-sul, conforme ilustrado na Figura 4.4.

O suporte ficou em condições externas durante 28 dias (672 h), onde a cada 7 dias avaliou-se o comportamento das amostras por colorimetria no verão.

Para esta análise utilizou-se do equipamento espectrômetro Konica Minolta, modelo CM-5, onde foram coletadas as coordenadas colorimétricas  $L^*a^*b^*$ , com base no espaço de cor CIELAB, onde o  $L^*$  é a indicação claro a escuro,  $a^*$  é uma indicação de tonalidade na direção do verde ( $-a^*$ ) para o vermelho ( $+a^*$ ) e  $b^*$  é uma indicação de tonalidade na direção do azul ( $-b^*$ ) para o amarelo ( $+b^*$ ).

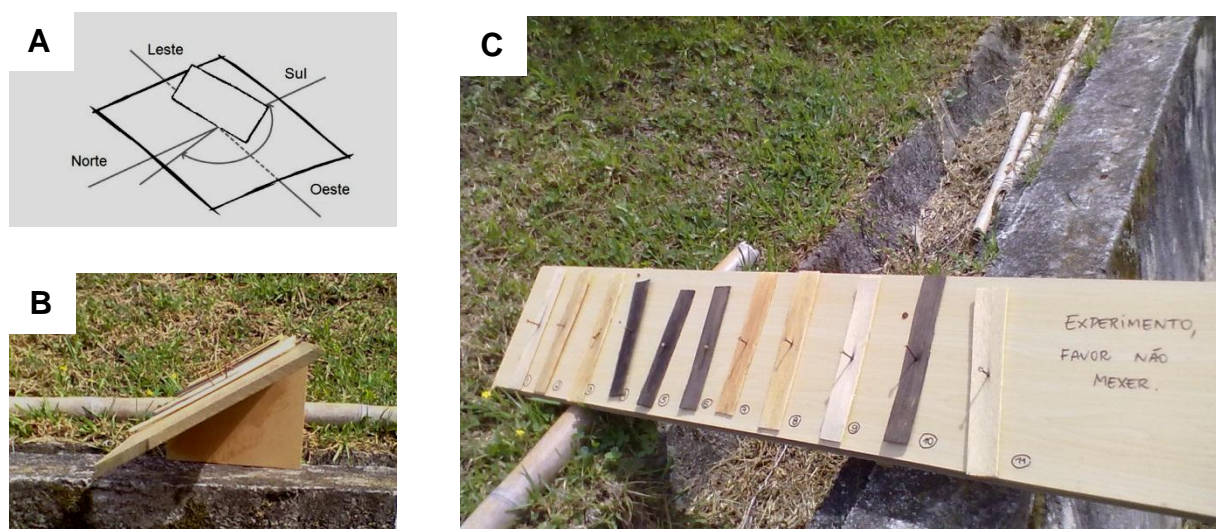


FIGURA 4.4 – ENSAIO DE INTEMPERISMO NATURAL. **A.** ORIENTAÇÃO PARA MELHOR APROVEITAMENTO DE GANHO SOLAR. **B.** VISTA LATERAL DA INCLINAÇÃO DO SUPORTE. **C.** SUPORTE COM AS AMOSTRAS.

As diferenças entre os parâmetros colorimétricos do sistema CIELAB (BILLMEYER JÚNIOR e SATZMAN, 1981) foram usadas para quantificar a mudança total de cor  $\Delta E^*$  por meio da Equação 4.1.

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (4.1)$$

Em que:  $\Delta L^*$  = variação da luminosidade dos tratamentos (amostra após 672 h de ensaio menos a cor inicial da madeira tratada);  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  = variação das coordenadas cromáticas (amostra após 672 h de ensaio menos a cor inicial da madeira tratada).

Os sinais positivo e negativo significam:  $+\Delta L^*$  aumento da luminosidade;  $-\Delta L^*$  redução da luminosidade;  $+\Delta a^*$  aumento na cor vermelha;  $-\Delta a^*$  aumento na cor verde;  $+\Delta b^*$  aumento na cor amarela e  $\Delta b^*$  aumento na cor azul.

Cui *et al.* (2004) utilizaram os valores de variação de cor ( $\Delta E^*$ ) para classificar e diferenciá-las e Hikita *et al.* (2001) basearam-se em níveis de percepção, elaborando a seguinte classificação de madeiras, Tabela 4.1.

TABELA 4.1 - CLASSIFICAÇÃO DA VARIAÇÃO TOTAL DA COR ( $\Delta E^*$ ) DE MADEIRAS.

<b>Variação total da cor (<math>\Delta E^*</math>)</b>	<b>Classificação</b>
0,0 – 0,5	Desprezível
0,5 – 1,5	Ligeiramente perceptível
1,5 – 3,0	Notável
3,0 – 6,0	Apreciável
6,0 – 12,0	Muito apreciável

### 3.3.6 Caracterização Termogravimétrica

Para caracterização termogravimétrica, avaliou-se uma amostra por tratamento. Onde as amostras foram aquecidas de 20 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, em equipamento Shimadzu, modelo DTG-60H.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 AVALIAÇÃO DAS IMPREGNAÇÕES

A Tabela 4.2 demonstra a quantificação das impregnações. Os valores estão expressos em porcentagem, para o ganho percentual em massa (WPG), indicando quanto produto ficou impregnado na madeira bem como a avaliação estatística dos tratamentos.

TABELA 4.2- RESULTADOS MÉDIOS E ESTATÍSTICAS PARA O GANHO EM PERCENTUAL DE MASSA (WPG) PARA OS TRATAMENTOS AVALIADOS.

WPG (%)	TRATAMENTO									
	MF	MFC	MFS	MFSC	ME	MEC	MES	MESC	MS	MSC
<b>MEDIA</b>	<b>16.56</b>	<b>17.10</b>	<b>17.26</b>	<b>18.00</b>	<b>24.08</b>	<b>24.23</b>	<b>25.52</b>	<b>27.92</b>	<b>4.68</b>	<b>11.22</b>
CV (%)*	2.22	42.84	3.63	50.36	20.05	24.36	33.19	79.68	2.15	25.57
TESTE MÉDIAS**	c	c	c	Bc	ab	ab	a	a	D	c

CV (%)\* – Coeficiente de variação expresso em porcentagem.

\*\*Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

MF – Madeira com álcool furfurílico;

MFC – Madeira com álcool furfurílico e compressão;

MFS – Madeira com álcool furfurílico e nanossílica;

MFSC – Madeira com álcool furfurílico nanossílica e compressão;

ME – Madeira e estireno e

MEC – Madeira estireno e compressão.

MES – Madeira estireno e nanossílica;

MESC – Madeira estireno nanossílica e compressão;

MS – Madeira e nanossílica;

MSC - Madeira nanossílica e compressão;

Para todos os tratamentos, Tabela 4.2, considerando o valor médio de WPG a quantidade de produto impregnado é classificado como baixo (HADI et al., 2005).

Avaliando o valor médio WPG dos tratamentos e comparando-os com a sua compressão, estatisticamente não diferiram entre si, com exceção do tratamento com sílica (MS) e o com compressão (MSC), onde ao comprimir, a quantidade de produto impregnada mostrou-se superior.



Neste primeiro resultado, pode-se perceber que a compressão com a aplicação de uma carga de 6 ton não mostrou-se eficiente para todos os tratamentos, não promovendo um grande acréscimo na absorção das soluções.

Os percentuais de WPG considerados baixos que foram obtidos estão relacionados principalmente com a morfologia da espécie. Na literatura há relatos de altos WPG para o gênero *Pinus* (ESTEVES *et al.* (2010) LANDE *et al.* (2004b).

Considerando a estrutura anatômica do Paricá, acredita-se que o processo de impregnação em folhosas é dificultado por sua estrutura mais especializada e complexa. Provavelmente a penetração dos produtos ocorre por difusão e a comunicação entre os elementos é mais restrita devido à pequena quantidade de potoações e com tamanho reduzindo quando comparado ao gênero *Pinus*.

Esta pesquisa foi à primeira tentativa de tratamento para o Paricá. Assim, nestes próximos itens será caracterizada a madeira tratada. Onde avaliará se o ganho em percentual de massa (WPG) obtido foi eficiente, aprimorando algumas propriedades desta espécie.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO MACROSCÓPICA.

Esta análise buscou demonstrar o aspecto que a espécie adquiriu após os tratamentos. Na Figura 4.5 têm-se as fotos capturadas na lupa, demonstrando o aspecto visual das amostras após os tratamentos, sendo visualmente todos uniformes.

Pelas características visuais não houve diferenciação entre o tratamento e o que sofreu a compressão. As amostras tratadas com o álcool furfurílico, Figura 4.5 A, tornaram-se escuras. O Paricá que inicialmente tem coloração alvacenta (PAULA, 1980) ficou com uma coloração castanha escura. No hemisfério norte, as espécies do gênero *Pinus* após este tratamento recebem a denominação de *Tropical wood appearance* (WESTIN e LANDE, s/d).

A amostra que foi submetida à impregnação de nanossílicas teve um aspecto mais esbranquiçado, Figura 4.5 B, característico das partículas que estão dispostas superficialmente.

Nas amostras tratadas com estireno, visualmente percebe-se a presença de um filme fino, Figura 4.5 C, tendo um aspecto mais lustroso.

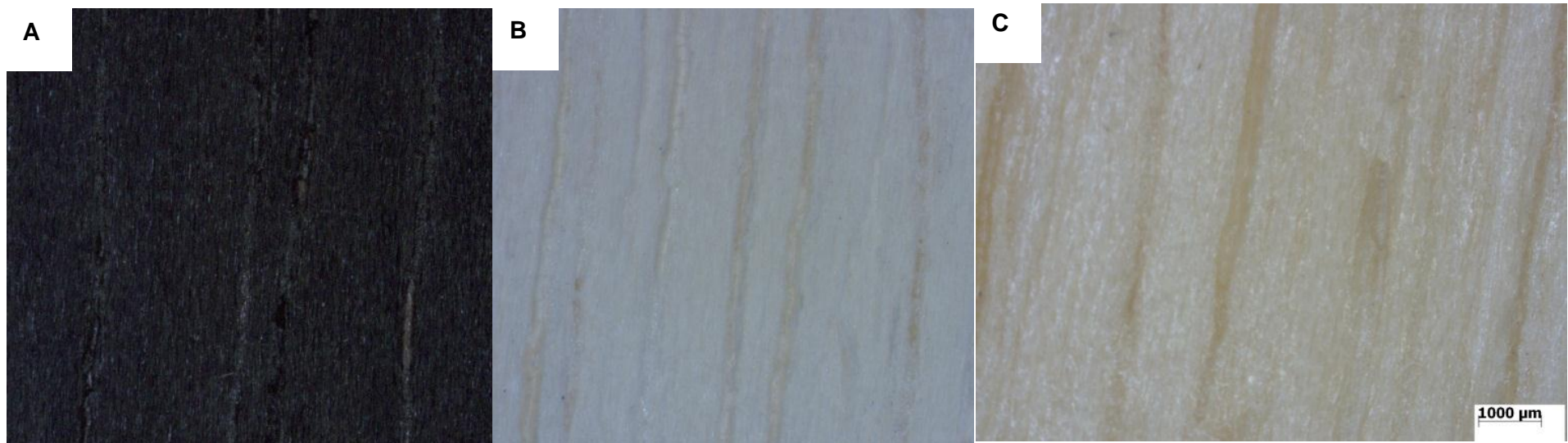


FIGURA 4.5- FOTOMACROGRAFIAS DAS LÂMINAS DE MADEIRAS TRATADAS.

**A.** MADEIRA COM ÁLCOOL FURFURÍLICO.

**B.** MADEIRA COM NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA.

**C.** MADEIRA COM A APLICAÇÃO DO ESTIRENO.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA.

A caracterização microscópica procurou avaliar os efeitos da compressão perante a anatomia e a interação entre os tratamentos propostos e a madeira do Paricá.

As características microscópicas da madeira de *Schizolobium amazonicum* apresentam-se de forma semelhante às descrições desta espécie, que apresenta pouco parênquima axial, poucos poros solitários a geminados, raios homogêneos, fibras abundantes de paredes moderadamente finas e curtas (PAULA, 1980). A Figura 4.6 A, mostra o corte transversal, com a indicação do poro geminado, evidenciando as pontoações intervasculares.

A Figura 4.6 D, E e F representam as amostras de madeira que sofreram a compressão, onde se pode indicar o que aconteceu com a estrutura anatômica pós prensagem. Pela Figura 4.6 A, B e C que apresenta a madeira de Paricá, pode-se confrontar e avaliar uma possível diferenciação na morfologia oriunda da compressão.

Observa-se que com a aplicação da pressão ocorre a fissura de elementos vasculares (Figura 4.6 D) que continuamente rompe outros tecidos celulares, como as fibras, parênquima radial e elementos vasculares (Figura 4.6 E). Pelo fato desta espécie possuir fibras de paredes moderadamente finas (PAULA, 1980) com a aplicação de uma carga o tecido celular não suporta ocasionando o surgimento destas fendas. Num comparativo entre a Figura 4.6 C e F observa-se que a compressão alterou parcialmente o formato das pontoações ornamentadas intervasculares. Com a pressão estas que inicialmente tem forma ovalada (Figura 4.6 C) passam a ter uma geometria mais arredondada (Figura 4.6 F).

Então, este processo de prensagem contribuiu com a abertura do diâmetro destas pontoações, justificando que as amostras comprimidas absorveram mais produtos durante as impregnações.

No geral, com a compressão há uma modificação das pontoações intervasculares e o rompimento de muitos tecidos celulares ocasionando fendas. Fatos que contribuem para uma maior penetração dos materiais propostos para os tratamentos. Porém, estas fissuras dos elementos celulares, que a compressão ocasionou, pode alterar o comportamento desta madeira a esforços mecânicos.

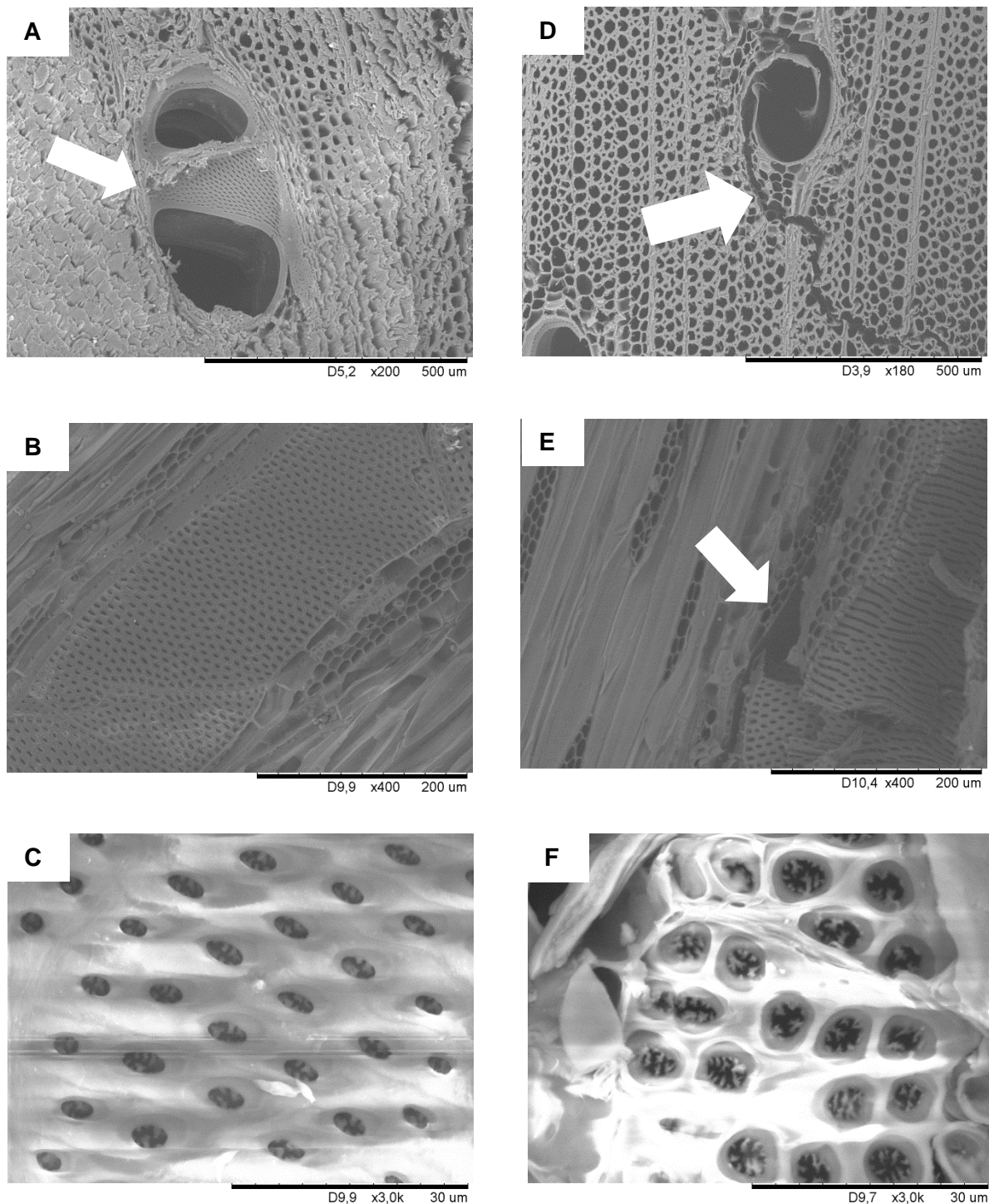


FIGURA 4.6 – FOTOMICROGRAFIAS EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) PARA MADEIRA DE PARICÁ.

**A, B e C.** AMOSTRAS DE PARICÁ. **A.** CORTE TRANSVERSAL, SETA INDICANDO PORO GEMINADO. **B.** CORTE TANGENCIAL. **C.** PONTOAÇÕES ORNAMENTADAS.

**D, E e F.** AMOSTRAS QUE SOFRERAM COMPRESSÃO DE 6 TON. **D.** CORTE TRANSVERSAL, SETA INDICANDO FISSURA DOS TECIDOS. **E.** CORTE TANGENCIAL, SETA INDICANDO FISSURA DOS TECIDOS. **F.** PONTOAÇÕES ORNAMENTADAS.

Nas fotomicrografias observa-se o aspecto das madeiras tratadas, onde na Figura 4.7 A, tem-se a madeira tratada com o álcool furfurílico (MF), com este tratamento o FFA impregnou na madeira e possivelmente polimerizou-se na parede celular (BAYSAL *et al.*, 2004). O fato do álcool furfurílico ocasionar um inchaço dos elementos celulares (MAGALHÃES e SILVA, 2004) torna a estrutura morfológica da madeira tratada com um aspecto mais definido.

Nas amostras tratadas com o estireno, Figura 4.7 C, este produto penetra nos espaços vazios e nos lumes das células (MAGALHÃES e SILVA, 2004) polimeriza-se criando uma película superficial na madeira. Na Figura 4.7 D, visualiza-se radialmente a espessura do filme de aproximadamente 0,08 mm, percebe-se a formação do filme superficial e a presença das nanopartículas, Figura 4.7 E.

A Figura 4.7 B e F representa os tratamentos da madeira com as nanossílicas (MS) e com álcool furfurílico e nanossílica (MFS) respectivamente. Neste corte transversal observa-se a presença das partículas e aglomerados de nanossílicas inseridos superficialmente nas amostras de madeira.

Pela Figura 4.8 é possível verificar-se pelas imagens em micrografias MEV como as nanossílicas ficaram inseridas na estrutura da madeira

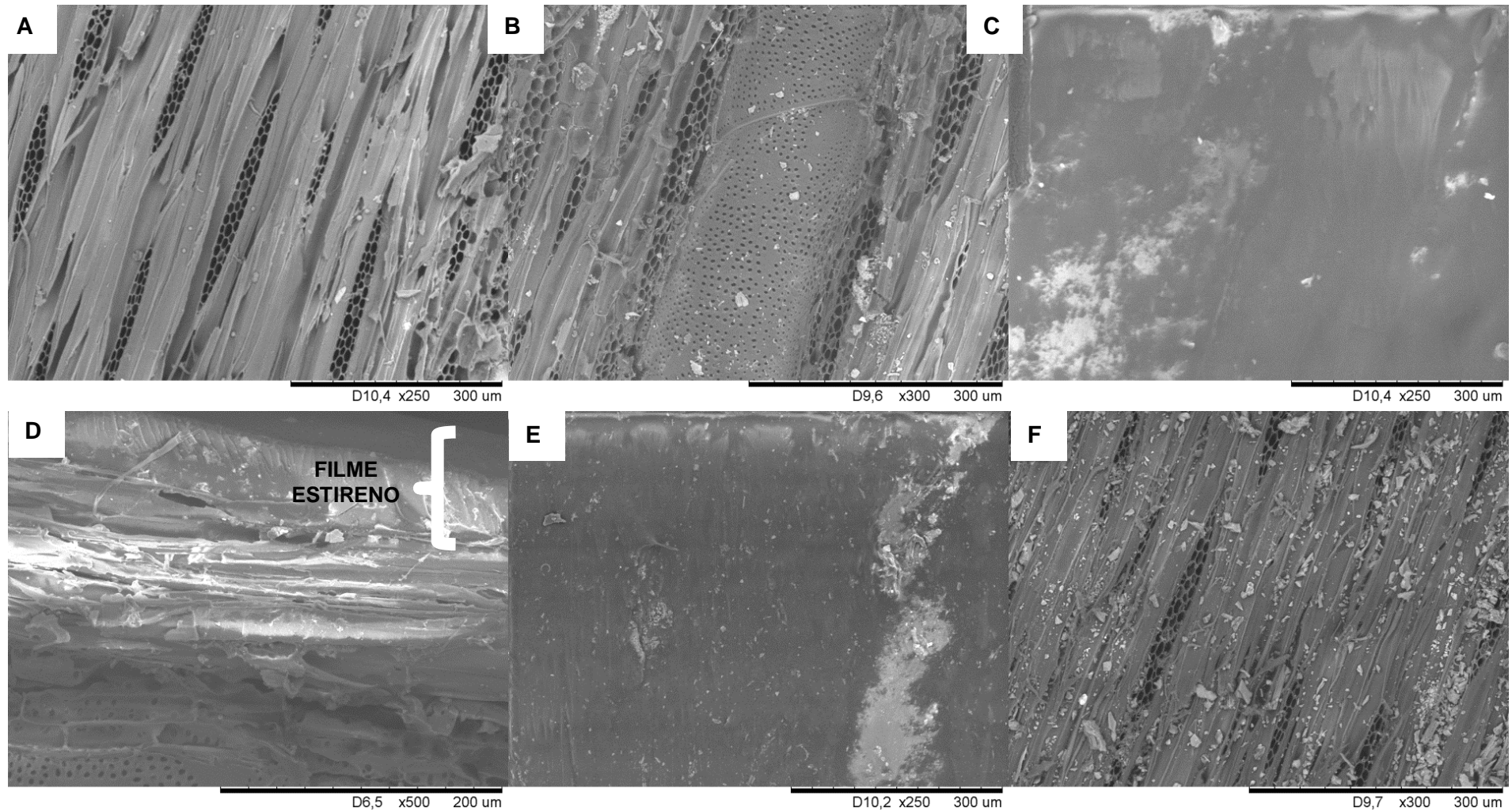


FIGURA 4.7 – FOTOMICROGRAFIAS EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) PARA AS LÂMINAS DE MADEIRA DE PARICÁ TRATADA EM CORTE TANGENCIAL. **A.** FURFUROL (MF). **B.** FURFUROL E NANOSSÍLICA (MFS). **C.** ESTIRENO (ME). **D.** ESTIRENO (ME), CORTE RADIAL, COM A INDICAÇÃO DA ESPESSURA DO FILME FORMADO **E.** ESTIRENO E NANOSSÍLICA (MES). **F.** NANOSSÍLICA (MS).

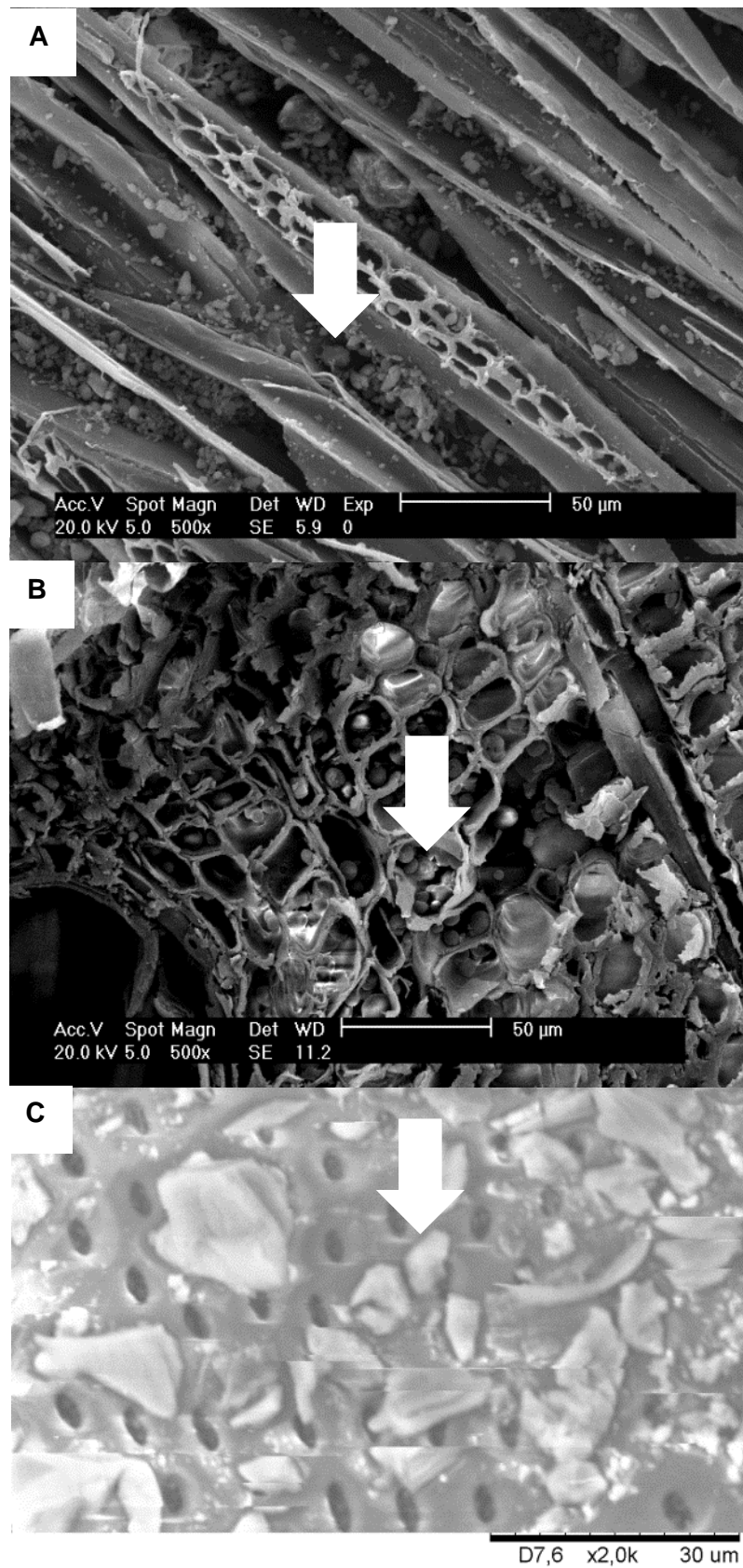


FIGURA 4.8 – FOTOMICROGRAFIAS (MEV) DAS LÂMINAS DE MADEIRA DE PARICÁ, SETAS INDICANDO, AS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (MS). **A.** PLANO TANGENCIAL. **B.** PLANO TRANSVERSAL. **C.** PONTOAÇÕES.

Pela Figura 4.8 observa-se que as nanopartículas de sílica ocuparam o lume das células e os espaços intercelulares. Possivelmente, a impregnação das nanossílicas ocorre mais facilmente pelos vasos que são os elementos celulares com maior diâmetro e que permitem o acesso das partículas axialmente e radialmente. Há possibilidade das nanopartículas, devido a sua dimensão (diâmetro aproximadamente de 8 nm) transporem as pontoações.

#### 4.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR).

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para verificar a presença e a interação dos produtos dos tratamentos na madeira. A Figura 4.9, indica os espectros no infravermelho para 5 padrões de tratamento utilizados. Amostras que representam a madeira (M), madeira com o álcool furfurilico (MF), madeira álcool furfurilico e nano sílica (MFS), madeira e a nanossílica (MS), madeira com estireno (ME) e madeira com estireno e nanossílica (MES). Os espectros foram coletados em triplicata e utilizou-se a média espectral e a sua normalização.

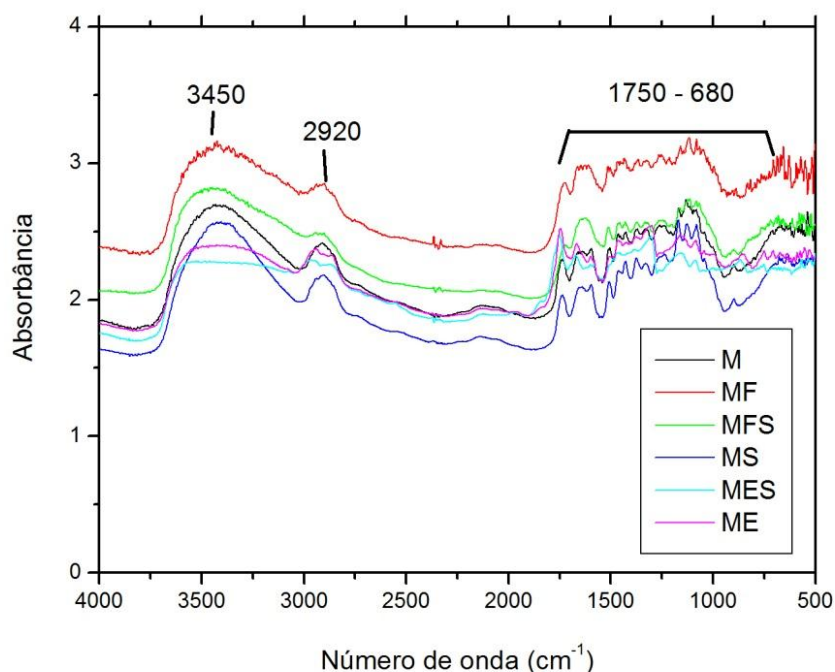


FIGURA 4.9 – ESPECTROS FTIR PARA A MADEIRA E SEUS TRATAMENTOS.



O espectro no infravermelho (Figura 4.9) demonstra uma mesma tendência básica. Há uma ampla banda em  $3600-3300\text{ cm}^{-1}$  referente ao alongamento OH, em aproximadamente  $3000-2800\text{ cm}^{-1}$  banda característica do alongamento CH e em  $1750-680\text{ cm}^{-1}$  região conhecida como a impressão digital, onde se pode atribuir à maioria destas bandas a absorções de ambos os carboidratos constituintes da madeira (celulose e hemiceluloses) e para a lignina (DOBRICA et al., 2008). A Tabela 4.3, indica as principais bandas atribuídas aos componentes da madeira.

TABELA 4.3 – ATRIBUIÇÕES DAS PRINCIPAIS BANDAS DE ABSORÇÃO DOS ESPECTROS FTIR PARA MADEIRA.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Ligações
3336	Estiramento O-H
2938	Estiramento C-H de grupos metil e metileno
2882	Estiramento C-H de grupos metil e metileno
1740-20	C=O alongamento característico de xilanas e hemiceluloses
645-60	C=O alongamento
1600	C=C anel aromático da lignina
1510	C=C anel aromático da lignina
1460	Deformação C-H.
1424	Vibração do anel aromático, combinado com a deformação CH da lignina e carboidratos.
1372	Deformação CH da celulose e hemiceluloses.
1328	Anel siringil mais anel guaiacil condensados
1267	CO da lignina e hemiceluloses
1235	Anel siringil e estiramento C= da lignina e xilana
1162	C=O=C da celulose
1048	C-O celulose e hemiceluloses
898	C-H celulose

FONTE: USMANOV *et al.*(1972); PARKER (1983); FAIX (1991); FAIX (1992); FENGEL e WEGENER (2003); PANDEY e PITMAN (2003); MÜLLER *et al.* (2009).

Os tratamentos das madeiras foram avaliados pelos seus espectros FTIR separadamente, a fim de tentar identificar alterações das bandas de absorção que ocorreram na madeira de Paricá submetidas às impregnações. Todos os espectros foram alinhados na linha de base (*baseline off set*).

A Figura 4.10, mostra os espectros FTIR para a madeira (M) in natura e com a nanossílica (MS), indicando que ambos seguem a mesma tendência, com um aumento de intensidade na região de 1160 a 1290  $\text{cm}^{-1}$ , o que pode ser atribuído a presença da sílica, pois esta faixa é característica de absorção do agrupamento  $\text{SiO}_4$  (POL et al. (2003); MARTINEZ et al. (1998); SCRAML-MARTH et al. (1992)). Desta maneira, tem-se a presença da sílica na madeira, porém por esta técnica não é possível quantificar o nível desta interação.

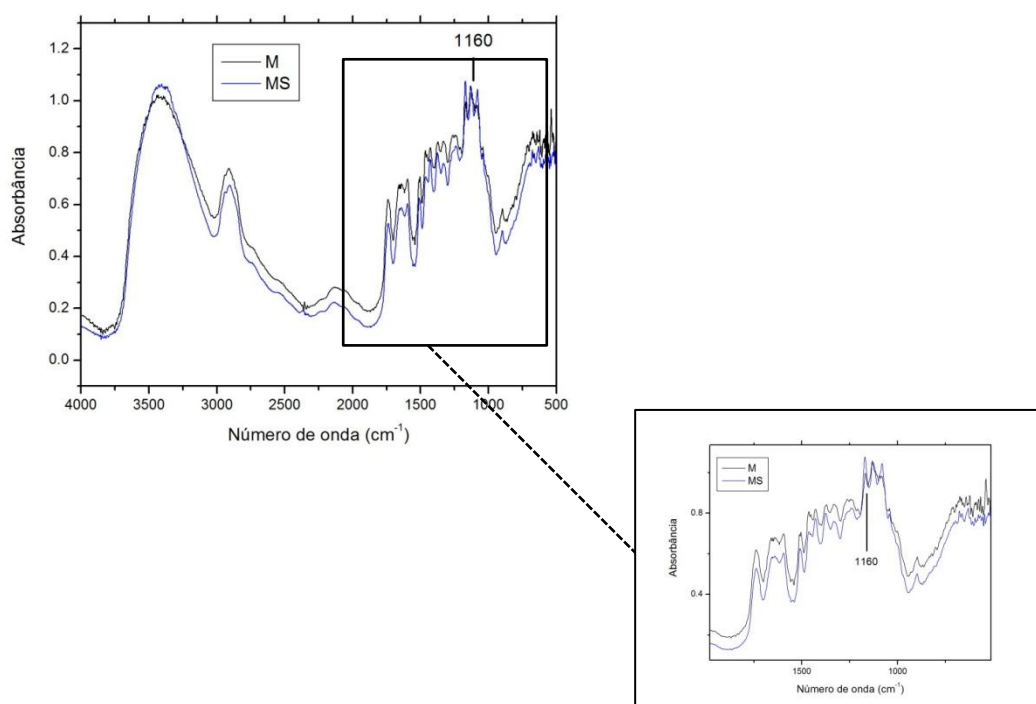


FIGURA 4.10 – ESPECTROS FTIR PARA AMOSTRAS DE MADEIRA (M) E A MADEIRA COM NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (MS), DETALHE AUMENTO DA REGIÃO DE 2000 A 500  $\text{CM}^{-1}$ .

A fim de identificar as bandas que sofreram alguma interferência comparou-se o espectro da madeira (M) in natura, com álcool furfurílico (MF) e álcool furfurílico e nanossílica (MFS), Figura 4.11.

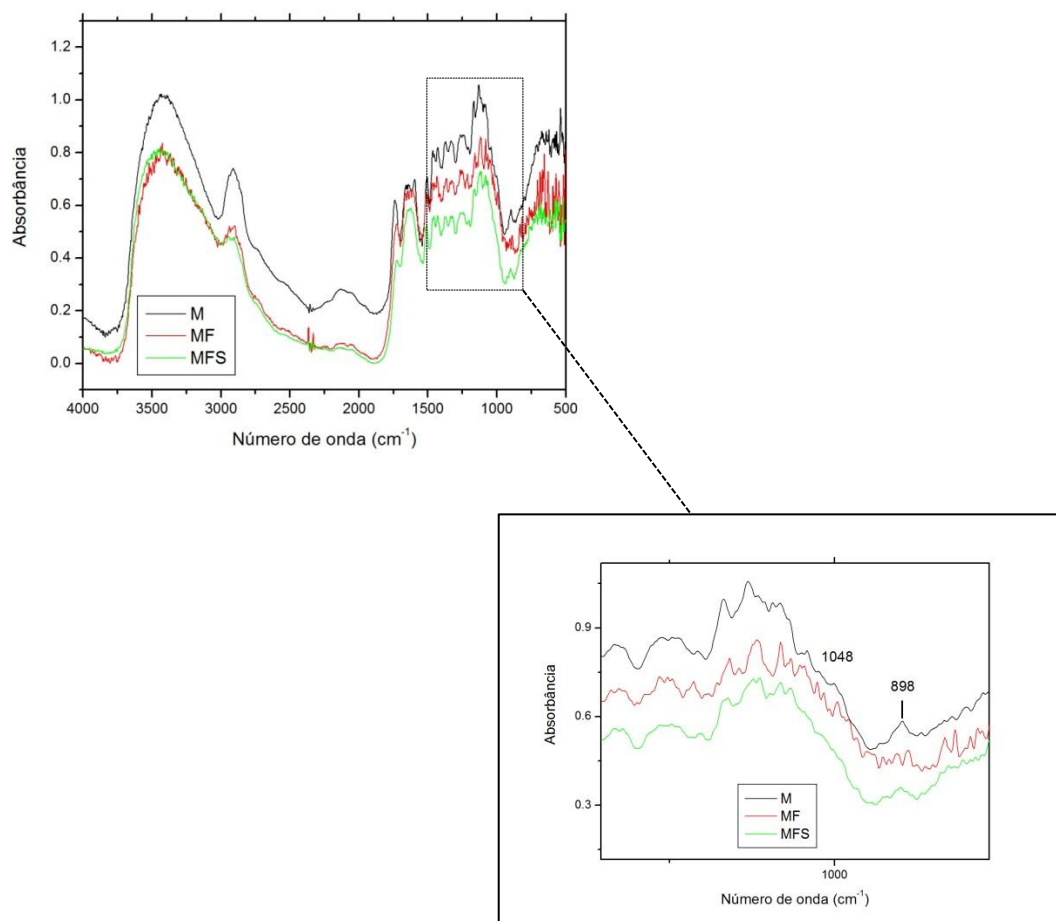


FIGURA 4.11 – ESPECTROS FTIR PARA AMOSTRAS DE MADEIRA (M), MADEIRA COM ÁLCOOL FURFURILICO (MF) E MADEIRA COM ÁLCOOL FURFURILICO E NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (MFS), DETALHE AUMENTO NA REGIÃO APROXIMADAMENTE 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

O tratamento com o álcool furfurílico alterou a intensidade de absorção principalmente nas bandas 3400, 2938, 1738, 1462, 1425, 1330, 1244 e 1122  $\text{cm}^{-1}$ . A presença destas bandas indica, provavelmente, às possíveis interações químicas do álcool furfurílico com a madeira.

Na região, aproximadamente,  $1048\text{ cm}^{-1}$  o espectro da madeira com álcool furfurílico (MF) apresenta bandas com maior intensidade e em  $898\text{ cm}^{-1}$  há um pico no espectro da madeira (M) e para o MF há uma banda dupla e o MFS há bandas de baixa absorção, características de absorção da celulose e hemiceluloses (Tabela 4.3). Estes espectros ao serem comparados diferem pelos seus tratamentos, indicando que há possibilidade de uma possível interação química do álcool furfurílico com os polissacarídeos constituintes da madeira.

Na literatura não há indicações da interação do álcool furfurílico com estes polissacarídeos. Porém o álcool furfurílico é altamente polar, e tais interações são suscetíveis de ocorrer durante a fase de impregnação (THYGESSEN e ELDER, 200).

Há controvérsias perante as possíveis ligações do álcool furfurílico com a madeira. Lande *et al.* (2004a) sugeriu uma possível ligação entre lignina e álcool furfurílico. Porém, Venas *et al.* (2006) também não encontraram subsídios que comprovem estas interações utilizando espectroscopia IR, através da refletância total atenuada (ATR).

Recentes estudos com Ressonância Magnética Nuclear (RMN) realizados por Nordstierna *et al.* (2008), mostraram que alguns modelos de compostos similares a lignina possivelmente formam ligações covalentes com o álcool furfurílico confirmando os resultados relatados por Lande *et al.* (2004a). Desta maneira, outros estudos, utilizando técnicas realmente eficientes, deverão ser pesquisados para identificar as possíveis interações moleculares do álcool furfurílico com a madeira.

Não foi possível identificar a presença de nanossílicas com o álcool furfurílico pelo espectro IR.

Na Figura 4.12, foram avaliados os espectros FTIR das amostras tratadas com estireno e nanossílicas.

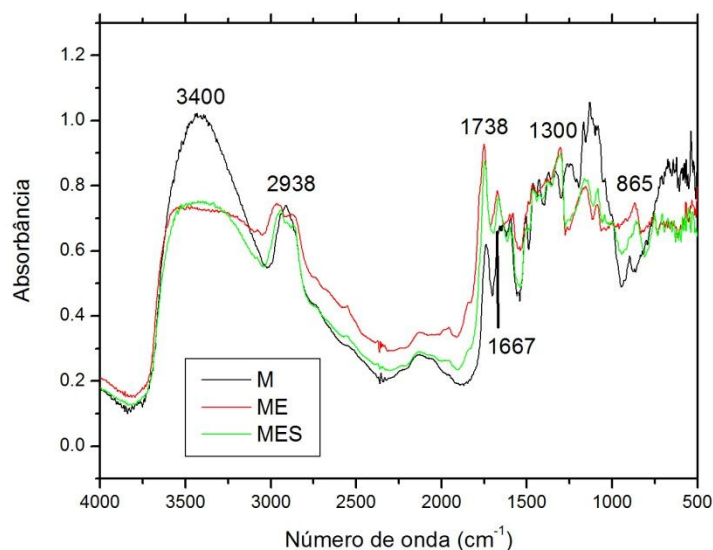


FIGURA 4.12 – ESPECTROS FTIR PARA AMOSTRAS DE MADEIRA (M), MADEIRA COM ESTIRENO (ME) E MADEIRA ESTIRENO E NANOSSÍLICAS (MES).

Pela Figura 4.12 onde há o comparativo entre o espectro da madeira e as tratadas com o estireno pode-se verificar algumas interações. Os espectros mantiveram a tendência espectral da madeira, porém tiveram bandas mais intensas em números de ondas característicos de absorção do estireno, em  $3400\text{ cm}^{-1}$  compostos com estireno obtiveram um pico menos intenso indicando interação  $\text{-OH}$ .

Todas estas bandas indicadas representam vibrações típicas do estireno e atribuídas em  $2938$  (presença de um pico duplo) e  $2851\text{ cm}^{-1}$  para a deformação axial assimétrica e simétrica de  $\text{C-H}_2$ ; a banda em  $1800\text{ cm}^{-1}$  são harmônicos que indicam a presença de anel aromático mono substituído; em  $1600\text{ cm}^{-1}$  para deformação axial assimétrica  $\text{C=C}$  de anel aromático;  $1372\text{ cm}^{-1}$  Indica deformação  $\text{C-H}_2$  do carbono vinílico e  $695\text{ cm}^{-1}$  para a deformação angular fora do plano de  $\text{C-C}$  de anel aromático (SCHLISCHTING, 2008).

Nestes espectros, nas amostras tratadas com estireno, ficaram evidenciadas a interação da madeira com este composto. Não foi possível identificar a presença das nanopartículas de sílica, para o tratamento MES, através destes espectros.

#### 4.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DA MADEIRA.

As amostras de Paricá foram ensaiadas mecanicamente, em flexão estática, a fim de elucidar o que cada tratamento e a compressão ocasionaram perante o potencial desta espécie.

Os resultados médios por tratamento, obtidos na determinação das propriedades de resistência à flexão estática da madeira de Paricá, expresso pelo seu módulo de elasticidade (MOE), com seus respectivos desvios padrões e coeficientes de variação, são apresentados na Tabela 4.4.

Pela Tabela 4.4 os resultados obtidos pelo ensaio de flexão estática, expresso pelo MOE para a madeira de Paricá (M) encontram-se próximos aos valores relatados na literatura (MELO *et al.*, 1989).

As amostras tratadas com o álcool furfurílico e submetidas a este ensaio obtiveram valores médios para o MOE inferiores, quando comparados com as testemunhas (madeira – M). O tratamento madeira e álcool furfurílico (MF) teve um decréscimo em, aproximadamente 8%, já com a compressão (MFC) diminuiu, cerca de 32% dos valores médios para o MOE. O decréscimo que a madeira furfurilada teve, no valor do MOE foi encontrado por outros autores, Esteves *et al.* (2010) com *Pinus pinaster* e Epmeier *et al.* (2004) para o *Pinus sylvestris* os quais indicam que esta perda não afeta a utilização da madeira furfurilada em uso estrutural.

Os tratamentos da madeira com álcool furfurílico e nanopartículas de sílica (MFS e MFSC) tiveram um desempenho melhor em relação à madeira (M) e a furfurilada (MF e MFC). Novamente as amostras que sofreram compressão apresentam valores menores para esta propriedade.

Os tratamentos com estireno mostraram-se superiores aos demais avaliados e com as nanossílicas melhoraram esta propriedade. O estireno ao polimerizar e formar um filme superficial na madeira proporciona uma maior resistência ao ser flexionado.

Numa comparação geral, a madeira furfurilada tem seu potencial para flexão estática diminuída, fato justificado pela polimerização da parede celular tornando-o para este tipo de ensaio mais fragilizado, porém outras propriedade como a dureza Brinell (ESTEVES *et al.*, 2010; EPMEIER *et al.*, 2004; LANDE *et al.*, 2004b) e Shore (MAGALHÃES e SILVA, 2004) são aumentadas.

As nanossílicas na madeira ou a combinação delas a outros tratamentos contribuíram para o aumento dos valores médios do MOE.

Para todos os tratamentos avaliados a compressão diminui a resistência à flexão. Ao aplicar uma carga na madeira de Paricá, rompe-se ou fissuram alguns dos seus elementos celulares, diminuindo a resistência desta espécie ao ser submetida ao ensaio de flexão. Apesar de absorver maior quantidade de solução nos tratamentos avaliados não se equipara as amostras não comprimidas.



TABELA 4.4 – RESULTADOS MÉDIOS DO MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE) À FLEXÃO ESTÁTICA DETERMINADOS NOS CORPOS-DE-PROVA DA MADEIRA PARICÁ SUBMETIDA A DIFERENTES TRATAMENTOS.

TRATAMENTOS MOE (MPa)	M	MF	MFC	MFS	MFSC	MS	MSC	MES	MESC	ME	MEC
Mínimo	1954	2366	1415	2408	2029	3011	1980	3790	2451	2672	1811
Máximo	4718	4034	3136	4420	4285	5081	4982	5944	5156	6145	6363
<b>Média</b>	<b>3572</b>	<b>3294</b>	<b>2400</b>	<b>3335</b>	<b>3066</b>	<b>4046</b>	<b>3218</b>	<b>4687</b>	<b>4275</b>	<b>4591</b>	<b>3903</b>
Sdev	907	548	677	632	725	1463	920	745	8685	1221	1300
CV(%)	25,40	16,66	28,25	18,97	23,68	36,17	28,59	15,90	20,32	26,60	33,30

Sdev – Desvio padrão amostral.

CV (%) – Coeficiente de variação expresso em percentagem.

M – Madeira; MF – Madeira com álcool furfurílico; MFC – Madeira com álcool furfurílico e compressão; MFS – Madeira com álcool furfurílico e nanossílica; MFSC – Madeira com álcool furfurílico nanossílica e compressão; MS – Madeira e nanossílica; MSC - Madeira nanossílica e compressão; MES – Madeira estireno e nanossílica; MESC – Madeira estireno nanossílica e compressão; ME – Madeira e estireno e MEC – Madeira estireno e compressão.

## 4.6 CARACTERIZAÇÃO AO INTEMPERISMO NATURAL.

As cores das madeiras tratadas, descritas pelo sistema CIELAB, em leitura inicial e após 672 horas de exposição ao intemperismo natural são apresentadas na Tabela 4.5.

TABELA 4.5 – CORES DA MADEIRA TRATADA, PELO SISTEMA CIELAB, INICIALMENTE E APÓS 672 h DE ENSAIO.

Tempo (h)	0			672			$\Delta E$
Amostras	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
ME	84.6	2.9	28.4	68.0	8.1	29.8	<b>17.5</b>
MEC	85.0	2.6	26.9	72.9	9.1	33.2	<b>15.1</b>
MÊS	83.2	2.9	31.4	68.0	12.1	35.6	<b>18.4</b>
MESC	81.8	1.9	24.9	74.0	9.2	35.1	<b>14.8</b>
MS	85.9	0.2	19.8	66.9	2.5	17.4	<b>19.3</b>
MSC	88.9	1.4	17.2	78.5	3.2	16.4	<b>10.6</b>
MFS	19.6	0.7	1.1	37.7	2.6	9.4	<b>20.0</b>
MFSC	25.7	2.2	5.8	44.9	2.8	10.7	<b>19.8</b>
MF	20.6	0.9	2.5	29.9	1.0	4.5	<b>9.5</b>
MFC	20.8	0.7	1.5	29.7	1.9	3.9	<b>9.3</b>
M	86.5	0.9	21.4	70.9	3.8	20.3	<b>15.9</b>

L\* = luminosidade;

a\* = coordenada cromática verde-vermelho;

b\* = coordenada cromática amarelo-azul;

$\Delta E^*$  = variação total da cor;

A variação total de cores ( $\Delta E^*$ ), determinada pela Equação 4.1 leva em consideração as diferenças das coordenadas cromáticas e de luminosidade, fornecendo assim, uma visão mais ampla sobre o desempenho das madeiras tratadas sob intemperismo natural (BARRETO e PASTORE, 2009).

Todos os tratamentos e a madeira de Paricá sofreram alterações na cor quando expostos ao intemperismo natural. Apresentaram uma variação de cor entre 9,3 a 20. Pela classificação proposta por Hikita *et al.* (2001), todas as amostras apresentaram uma variação de cor muito apreciável.

É interessante observar que para todos os tratamentos em que as amostras sofreram a compressão, tiveram valores para o  $\Delta E^*$ , variação total da cor, menores que seus tratamentos correspondentes, o que se justifica pelo fato destas amostras terem maiores quantidades de soluções impregnadas.

O tratamento que apresentou melhor desempenho neste ensaio de intemperismo natural foi o tratamento com o FFA, obtendo a menor variação de cor.

Nos tratamentos com as nanossílicas, todos tiveram uma maior variação da cor, provavelmente causado pelo fato de uma grande concentração destas nanossílicas estarem inseridas superficialmente na madeira e sendo facilmente retiradas pela ação das intemperes naturais.

Comparando as cores, descrição CIELAB, finais e iniciais calculando seus valores de  $\Delta$ , pode-se mensurar as características de cada tratamento a exposição ao intemperismo natural.

Os tratamentos com base em estireno apresentaram uma alta variação de cor para esta exposição. Pelos valores médios, nestes tratamentos houve um escurecimento ou um decréscimo da luminosidade ( $\Delta L^* = -13$ ) e um aumento da coloração amarela ( $\Delta b^* = +5,5$ ) e vermelha ( $\Delta a^* = +7,1$ ) que significa a produção de cromóforos dessas cores causadas pela radiação UV.

Os tratamentos com base em FFA tiveram uma perda da sua coloração característica escura, um acréscimo em termos de luminosidade com valor médio de  $\Delta L^* = +14$ . As coordenadas cromáticas também aumentaram seus valores médios, a coloração amarela tornou-se mais evidente com  $\Delta b^* = +4,4$  e um pequeno ganho em vermelho  $\Delta a^* = +0,9$ .

A amostra de madeira e as tratadas somente com a nanossílica, em média, tiveram um evidente escurecimento ( $\Delta L^* = -15$ ). Visualmente identifica-se a presença de fungos emboloradores nestas amostras, que contribuíram para esta perda de luminosidade. Houve também ganhos na coloração vermelha e redução do teor de cromóforos amarelos.

#### 4.7 CARACTERIZAÇÃO TERMOGRAVIMÉTRICA.

A Figura 4.13 apresenta as curvas obtidas no ensaio termogravimétrico para as lâminas de Paricá modificadas. As curvas de variação da massa em função da temperatura permitem a determinação quantitativa dos principais componentes presentes nas amostras. Os tratamentos que sofreram a compressão apresentaram curvas muito similares às não comprimidas, desta maneira este resultado não será exposto.

Os principais constituintes químicos da madeira (celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos) degradam-se a diferentes temperaturas. Campanella et al. (1991) descrevem os estágios desta degradação, onde identificam que o primeiro estágio de perda de massa da ordem de 9 a 12% ocorre até cerca de 150°C e corresponde à eliminação de toda a umidade da amostra. O segundo e terceiro estágios correspondem à degradação térmica oxidativa da celulose e da lignina da amostra de madeira e ocorrem entre 160°C e 400°C. A hemicelulose sofre degradação térmica em temperaturas de 200°C até cerca de 260°C.

A degradação térmica da lignina inicia-se em torno de 200°C com as reações de desidratação. Até 300°C ocorre a quebra das ligações  $\alpha$ - $\beta$ -aril-alquil-éter. Por volta desta temperatura, as cadeias laterais alifáticas começam a se separar dos anéis aromáticos. Finalmente, entre 370°C e 400°C, aproximadamente, ocorre à quebra da ligação carbono-carbono entre as unidades estruturais da lignina. A faixa de temperatura em que ocorrem estes eventos depende da atmosfera que envolve a amostra durante o processo de degradação térmica (ar ou nitrogênio). As massas residuais correspondem ao resíduo de cinzas.

Pela Figura 4.13A, demonstra os estágios de degradação térmica, onde todos os tratamentos mostraram-se superiores a testemunha (controle), as curvas das amostras tratadas apresentam-se ligeiramente deslocadas para a direita indicando uma maior resistência a degradação térmica.

Na Figura 4.13B, para todos os tratamentos analisados identificou-se um pico entre 45 e 55 °C, correspondente à eliminação da água livre, outras temperaturas máximas de reatividade foram indicadas em aproximadamente 320 e 450°C, atribuídos à degradação térmica da hemicelulose, celulose e lignina.

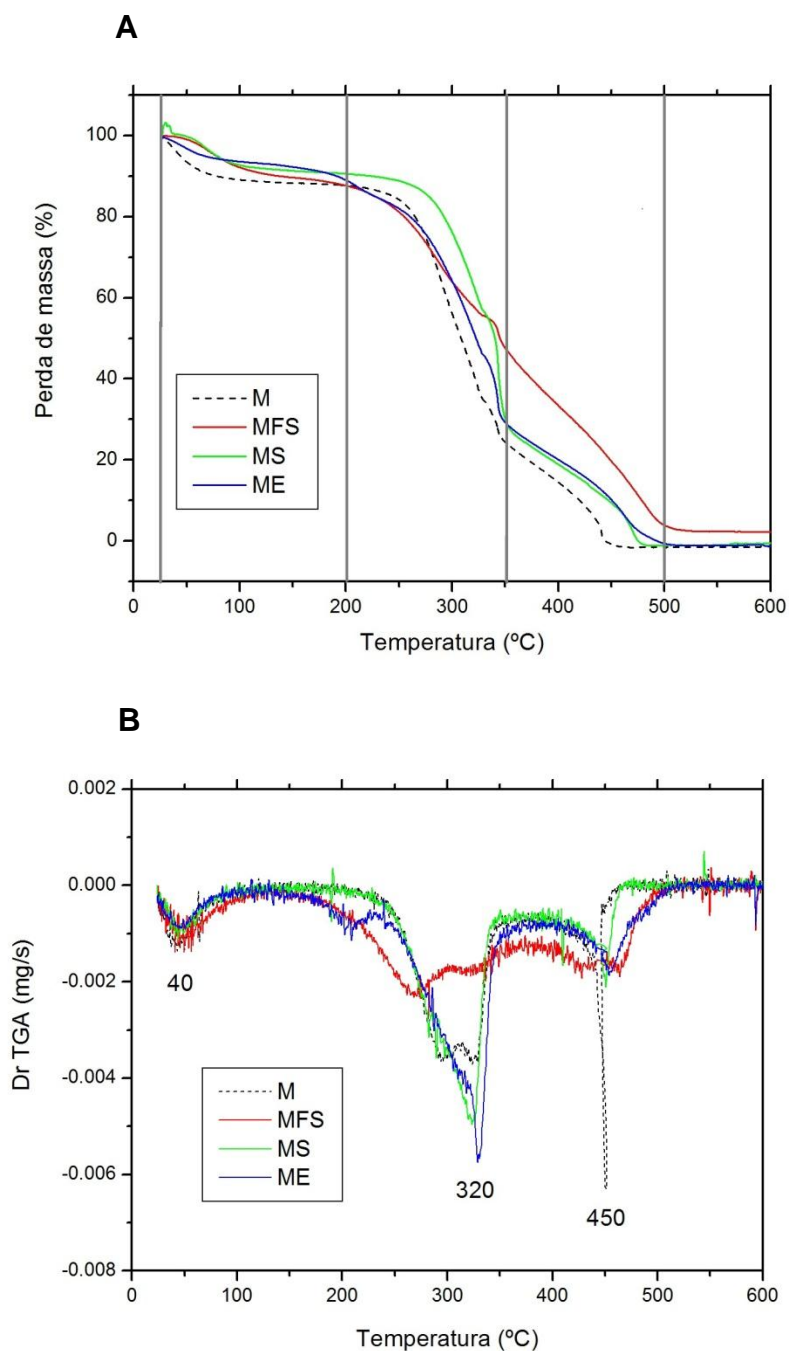


FIGURA 4.13 – ENSAIO TERMOGRAVIMÉTRICO PARA AS LÂMINAS DE PARICA MODIFICADAS. **A.** CURVA DE VARIAÇÃO DA MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (TGA) E **B.** DERIVADA DA CURVA DE VARIAÇÃO DA MASSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (Dr TGA), PARA TESTEMUNHA (M), COM FURFURÓL E NANOSSÍLICA (MFS), COM NANOSSÍLICA (MS) E COM ESTIRENO (ME).

Na Figura 4.13, observa-se que cada tratamento resultou em diferentes temperaturas de degradação. Desta maneira, na Tabela 4.6, são descritos os picos de temperaturas máximas, com as suas massas percentuais (%) e o residual de cada tratamento.

TABELA 4.6 – CARACTERÍSTICAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS LÂMINAS DE PARICÁ MODIFICADAS, LEVANTAMENTO DOS PICOS DE MÁXIMA TEMPERATURA E DA PERDA DE MASSA.

TRATAMENTO	Picos de temperatura (°C)	Massa percentual (%)	Massa residual (%)
M (controle)	296	62.47	2.65
	327	36.50	
	450	0.66	
MS	333	34.26	3.63
	452	3.04	
MF	259	68.30	4.74
	425	19.57	
	485	5.13	
MFS	269	67.42	7.05
	425	20.69	
	466	7.38	
ME	208	87.00	1.65
	340	38.70	
	462	6.47	
MES	218	86.2	1.81
	335	40.75	
	466	5.32	

M- Madeira, testemunha.

MS- Madeira e nanossílica.

MF – Madeira e álcool furfurílico.

MFS – Madeira, álcool furfurílico e nanossílica.

ME – Madeira e estireno.

MES – Madeira, estireno e nanossílica.

Pela Tabela 4.6, todos os tratamentos com as nanossílicas obtiveram uma maior massa residual, além disto, ao observar os picos de temperatura, a sílica atrasa a temperatura de ignição, ou seja, retarda a combustão.

Os tratamentos com o álcool furfurílico devido a sua incorporação no interior da parede celular, promove uma proteção dos elementos, retardando a sua combustão, tem-se uma menor perda de massa e a melhor estabilidade térmica.

Promovendo uma redução no grau de desenvolvimento da combustão e na taxa de madeira convertida a carvão.

O estireno, como base dos tratamentos, promoveu e facilitou a carbonização, acredita-se que o filme depositado superficialmente na madeira formou uma barreira vitrificada, que retardou a combustão protegendo o material.

Seguindo a estratégia de modificação das lâminas de Paricá com o intuito de potencializar algumas de suas características, a proposta de combinações de diferentes tratamentos utilizados neste capítulo gerou algumas considerações.

A técnica de compressão, muito utilizada para aumentar a permeabilidade usualmente de coníferas, mostrou-se ineficaz para o *Schizolobium amazonicum*, fato justificado pelas características anatômicas.

Neste trabalho ao quantificar os ganhos em percentual de massa (WPG) de cada tratamento, que variaram de 4 a 27 %, são classificados como baixo, justificado pela estrutura anatômica mais complexa desta espécie, que se trata de uma folhosa.

Os tratamentos com base em álcool furfurílico que obtiveram ganho do percentual em massa (WPG) cerca de 17%, proporcionaram as lâminas de Paricá uma coloração escura, uniforme e atrativa com a menor variação de cor no ensaio de intemperismo natural, apresentaram uma elevada resistência a degradação térmica e uma diminuição na sua resistência à flexão. A aplicação do estireno proporcionou ganho do percentual de massa em aproximadamente 25%, o que aumentou a resistência à flexão, a degradação térmica e deu um aspecto lustroso que sofreu variação de cor quando submetida ao ensaio de intemperismo natural. As nanossílicas, aplicadas a diferentes tratamentos aumentaram a resistência à flexão e ocasionaram um atraso na temperatura de ignição do ensaio termogravimétrico.

A aplicação do estireno, do álcool furfurílico e das nanossílicas, sem dúvidas, potencializaram propriedades distintas desta espécie e identificando interessantes aprimoramentos na qualidade tecnológica desta espécie.

## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados deste capítulo, pode-se concluir, que o ganho em percentual de massa (WPG) para os tratamentos avaliados são classificados como baixos e estatisticamente não houve diferenciação das quantidades de produtos absorvidos pelas amostras e as que sofreram compressão, com exceção do tratamento madeira e sílica (MS).

O aspecto macroscópico dos tratamentos demonstrou uma impregnação uniforme e com características particulares a cada produto. O álcool furfurílico deixou uma aparência escura, a sílica uma superfície esbranquiçada e o estireno uma película lustrosa.

Microscopicamente o efeito da compressão, que rompeu elementos celulares e não se mostrou recomendável para esta espécie.

Com a espectroscopia no infravermelho pode-se identificar os principais número de onda que foram influenciados por cada tratamento avaliado.

A compressão diminuiu o desempenho das amostras ao ensaio de flexão estática. Nesta avaliação o tratamento com estireno mostrou-se superior aos demais e com as nanossílicas apresentaram os melhores valores de MOE.

Todos os tratamentos quando submetidos ao ensaio de intemperismo natural resultaram em uma variação de cor considerada apreciável, o tratamento em que ocorreram as menores variações foi com o álcool furfurílico.

Os tratamentos com base em álcool furfurílico mostraram-se superiores e com as nanossílicas obteve uma elevada resistência à degradação térmica.

Todos os tratamentos propostos potencializaram distintas propriedades das lâminas de madeira de Paricá.



## 7 REFERÊNCIAS

American Society for Testing and Materials (ASTM). **Standard test method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical insulating Materials**, D790-96, Philadelphia, USA, 1995.

BARSBERG, S.; THYGESEN, L.G. **Furfurylation of wood- Possible interactions between furfuryl alcohol and lignin**. In: 8th international forum of the International Lignin Institute, Roma, Itália, 2007.

BARRETO, C.C.K.; PASTORE, T.C.M. Resistência ao intemperismo artificial de quatro madeiras tropicais: o efeito dos extrativos. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.19, n.1, p.23-30, 2009.

BAYSAL, E.; OZAKI, S.; YALINKILIC, M. Dimensional stabilization of wood treated with furfuryl alcohol catalysed by borates. **Wood Science and Technology**. v. 38, n.6, p.405–415, 2004.

BILLMEYER JUNIOR, F. W.; SATZMAN, M. **Principles of colour technology**. New York: John Wiley, 1981. 240 p.

CAMPANELLA, L.; TOMASSETTI, M.; TOMELLINI, R. Thermoanalysis of ancient, fresh and waterlogged woods. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 37, n. 8, p. 1923-1932, 1991.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies florestais brasileiras: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira**. Colombo: Embrapa-CNPQ, 1994. 640 p.

CARVALHO, P. E. R. **Espécies arbóreas brasileiras**. Curitiba: EMBRAPA - CNPF/SPI, 2003.

CARVALHO, P.E.R. Paricá: *Schizolobium amazonicum*. **EMBRAPA Florestas**, Circular Técnica. n.142. 2007.

CHAUVETTE, G.; HEITZ, M.; RUBIO, M.; KHORAMI, J.; CHORNET, E.; MÉNARD, H. TD/DTG: Method for the characterization do solid residues derived from liquifation of lignocellulosics. **Thermochimica Acta**, v. 84, n.1, p. 1-5, 1985.

CUI, W.; KAMDEM, P.; RYPSTRA, T. Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT) and color changes of artificial weathered wood. **Wood and Fiber Science**, Madison, v. 36, n. 3, p. 291-301, Jul./Sept. 2004.

DOBRICA, I.; BUGHEANU, P.; STANCULESCU, I.; PONTA, C. FTIR spectral data of wood used in Romanian traditional village constructions. In: *Chimie Anul XVII. Anais...* Analele Universitatii din Bucuresti, v.1, p.33-37, 2008.

EPMEIER, H., WESTIN, M., RAPP, A. Differently modified wood: Comparison of some selected properties. **Scandinavian Journal of Forest Research**, v.19, n.5, p. 31-37, 2004.

ESTEVEES, B., PEREIRA, H. Wood modification by heat treatment: a review. **Bioresources**, v.4, n.1, p. 370-404, 2009.

ESTEVEES, B.; NUNES, L.; PEREIRA, H. Properties of furfurylated wood (*Pinus pinaster*). **European Journal of Wood and Wood Products**, v.69, n.4, p.521-525. 2010.

FAIX, O. Classification of lignins from diferente botonical origins by FT-IR spectroscopy. **Holzforschung**, v.45, p.21-27, 1991.

FAIX, O. **Fourier transform infrared spectroscopy. Methods in lignin chemistry**, Springer, Berlin, 1992.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood- Chemistry, Ultrastructure e reactions**, Kessel, Verlag, Remagem, 2003.

GALEÃO, R. R. **Diagnóstico dos projetos de plantação florestal no estado do Pará**. 72p. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Ciências Agrárias do Pará, Belém, 2000.

GALEÃO, R, R.; MARQUES, L. C. T.; YARED, J, A, G.; FERREIRA, C. A. P. Paricá (*Schizolobium amazonicum* Huber): espécie florestal de uso múltiplo com alto potencial para reflorestamento na Amazônia brasileira. **Revista Ciências Agrárias**, n, 44, p. 157-162, 2005.

GOBAKKEN, L.; WESTIN, M. Surface mould growth on five modified wood substrates coated with three different coating systems when exposed outdoors. **International Biodeterioration and Biodegradation**, n.62, p.397-402, 2008.

GOLDSTEIN, I.S. The impregnation of wood to impart resistance to alkali and acid. **Forest Products Journal**, v. 5, p.265–267, 1955.

GOLDSTEIN, I.S. **Impregnating solutions and methods**. Patente GB846680, 1960.

HADI, Y.; WESTIN, M.; RASYID, E. Resistance of furfurylated wood to termite attack. **Forest Products Journal**, v.55, n.11, p.85–88, 2005.

HIKITA, Y.; TOYODA, T.; AZUMA, M. **Weathering testing of timber – discoloration**. In: IMAMURA, Y. High performance utilization of wood for outdoor uses. Kyoto, Japão: Press-net, 2001.

HILL, C. **Wood Modification-Chemical, Thermal and Other Processes**. Wiley Series in Renewable Resources, John Wiley & Sons, Ltd., 2006.

LANDE, S.; WESTIN, M.; SCHNEIDER, M. Chemistry and ecotoxicology of furfurylated wood. **Scandinavian Journal of Forest Research**, v.19, n.5, p.14–21, 2004a.

LANDE, S.; WESTIN, M.; SCHNEIDER, M. Properties of furfurylated wood. **Scandinavian Journal of Forest Research**, v.19, n. 5, p.22–30, 2004b.

MAHLTIG, B.; SWABODA, C.; ROESSLER, A.; BÖTTCHER, H. Functionalising wood by nanosol application. **Journal of Materials Chemistry**, v.18, p. 3180-3192, 2008.

MAGALHÃES, W. L. E.; SILVA, R. R. Treatment of caribbean pine by in situ polymerisation of styrene and furfuryl alcohol. **Journal of Applied Polymer Science**, USA, v. 91, p. 1763-1769, 2004.

MAGALHÃES, W. L. E.; MUNIZ, G. I. B.; MAZZA, R. A. Tratamento mecânico visando o aumento da permeabilidade em madeira de *Pinus elliottii* Engelm var. *elliottii*. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 2004, Cuiabá. **Anais...** Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira., 2004. p. 296.

MAPS OF WORD, 2012 disponível: <[http://www.mapsofworld.com/lat\\_long/brazil-lat-long.html](http://www.mapsofworld.com/lat_long/brazil-lat-long.html)>, acesso em 24/04/ 2012.

MARQUES, L.; BRIENZA JUNIOR, S. Sistemas agroflorestais na Amazônia Oriental: aspectos técnicos e econômicos. In: ENCONTRO BRASILEIRO DE ECONOMIA E PLANEJAMENTO FLORESTAL, 2., 1992, Curitiba. **Anais....** Colombo: EMBRAPA-CNPQ, 1992. v.1, p.37-62.

MARTINEZ, J.R.; RUIZ, F.; VOROBIEV, Y.V.; PEREZ-ROBLES, F.; GONZALEZ-HERNANDEZ, J. Infrared spectroscopy analysis of the local atomic structure in silica prepared by sol-gel. **Journal of Chemical Physics**, v.109, n.17, p.7511–7514, 1998.

MATSUBARA, R. K. **Caracterização dendrológica e física de cinco espécies arbóreas de ocorrência no estado de Mato Grosso**. 85p. Monografia (Especialização em Produtos Florestais) – Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2003.

MELO, J. E.; CARVALHO, G. M.; MARTINS, V. A. **Espécies madeiras substitutas do mogno (*Swietenia macrophylla* King.)**. Brasília: IBAMA, 1989. 16 p. (Série Técnica, 6).

MÜLLER, G.; SCHÖPPER, C. VOS, H.; KHARAZIPOUR; POLLE, A. FTIR-ATR spectroscopic analyses of change in wood properties during particle- and fiberboard production of hard- and softwood trees. **Bioresources**, v.4, n.1, p.49-71, 2009.

NORDSTIERNA, L.; LANDE, S.; WESTIN, M.; KARLSSON, O.; FURÓ, I. Towards novel wood-based materials: chemical bonds between lignin-like model molecules and poly(furfuryl alcohol) studied by NMR. **Holzforschung**, v. 62, n.6, p.709–713, 2008.

OKSMAN, K.; LINDBERG, H. Interaction between wood and synthetic polymers. **Holzforschung**, v.49, n.3, 249-254, 1995.

ORGANIZACIÓN INTERNACIONAL DE LAS MADERAS TROPICALES (OIMT). **Atlas de maderas tropicales de America Latina**. Abbeville: OIMT: CTFT, 1990. 218 p.

PANDEY, K.K.; PITMAN, A.J. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v.52, p. 151 – 160, 2003.

PARKER, F.S. **Application of infrared, Raman and Resonance spectroscopy in Biochemistry**. Plenum Press, New York, 1983.

PAULA, J. E. de. Madeiras que produzem álcool, coque e carvão. **CNP - Atualidades**, Brasília, n. 72, p. 31-45, 1980.

PEREIRA, A. P.; MELO, C. F. M.; ALVES, S. de M. O Paricá (*Schizolobium amazonicum*): características gerais da espécie e suas possibilidades na indústria de celulose e papel. **Silvicultura em São Paulo**, v. 16A, n. 2, p. 1340-1344, 1982.

PINHEIRO, P.C.C.; SÈYE, O. **Influência da temperatura de carbonização nas propriedades do carvão vegetal de *Eucalyptus***. In: 53º Congresso anual da ABM, Belo Horizonte, 1998.

POL, V.G.; GEDANKEN, A.; CALDERON-MORENO, J. Deposition of gold nanoparticles on silica spheres: a sonochemical approach. **Chemistry of Materials**, v.15, n.5, p.1111–1118, 2003.

RODRÍGUEZ ROJAS, M.; SIBILLE MARTINA, A. M. **Manual de identificación de especies forestales de la Subregión Andina**. Lima: INIA; Yokohama: OIMT, 1996. 291 p.

ROSA, L.S.; Características botânicas, anatômicas e tecnológicas do paricá (*Schizolobium amazonicum* Huber ex Ducke) na Amazônia brasileira. **Revista de Ciências Agrárias**, Belém, PA, v.46, p.63-79, 2006.

REIS, C.A.F.; PALUDZYSZYN FILHO, E. Estado da arte de plantios com espécies florestais de interesse para o Mato Grosso. Documentos/Embrapa Florestas, Colombo, PR, n.215, agosto, 2011. Disponível em: <<http://www.cnpf.embrapa.br/publica/seriedoc/edicoes/doc215.pdf>>, acesso em 30/03/2012.

RIBEIRO, G.D. **Avaliação preliminar de sistemas agroflorestais no projeto água-verde, ALBRÁS, Barcarena, PA**. 100p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)-FCAP, Belém, 1997.

SCHLISCHTING, R. **Polimerização do Estireno na Presença de d-Limoneno: Avaliação das Constantes da Taxa de Propagação e de Transferência de Cadeia**. 75p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SCHNEIDER, M. New cell wall and cell lumen wood polymer composites. **Wood Science and Technology**, v. 29, p.121–127.1995.

SCHRAML-MARTH, M.; WOKAUN, A.; CURRY-HYDE, H.E; BAIKER, A. Surface structure of crystalline and amorphous chromia catalysts for the selective catalytic reduction of nitric oxide II. Diffuse reflectance FTIR study of thermal treatment and oxygen adsorption. **Journal of Catalysis**, v.133, n. 2, p.415–430, Fev. 1992.

SEVERIANO, L.C.; LAHR, F.A.R.; BARDI, M.A.G.; MACHADO, L.D.B. Estudo do efeito da radiação gama sobre as propriedades térmicas de madeiras usadas em patrimônios artísticos e culturais brasileiros. In: Congresso Brasileiro de Análise térmica e calorimetria. **Anais...São Paulo**, 2010. p.1-4.

SIMONSEN, J.; RIALS, T. Enhancing the interfacial bond strength of lignocellulosic fiber dispersed in synthetic polymer matrices. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, n. 266, v.105, 1992.

SOUZA, C.R.; ROSSI, L.M.B.; AZEVESO, C.P.; VIEIRA, A.H. **Paricá: *Schilozobium parahyba* var. *amazonicum* (Huber x Ducke) Barneby**. Manaus: Embrapa Amazônia Ocidental, Circular técnica, 18. 12 p. 2003.

STAMM, A. **Dimensional stabilization of wood with furfuryl alcohol**. In: Goldstein 1 (ed) Wood technology; Chemical aspects. ACS symposium series, vol 43. American Chemical Society, Washington, 1977, p. 141–149.

THYGESEN, L.G.; ELDER, T. Moisture in untreated, acetylated, and furfurylated norway spruce monitored during drying below fiber saturation using time domain NMR. **Wood Fiber Science**, v. 41, n. 2, p. 194 – 200, 2009.

TEMIZ, A.; TERZIEV, N.; EIKENES, M.; HAFREN, J. Effect of accelerated weathering on surface chemistry of modified wood. **Applied Surface Science**, n. 253, p.5355–5362, 2007.

USMANOV, K.U.; YULCHIBAEV, A.A.; DORDZHIN, G.S.; VALIEV, A. IR spectroscopy analysis of graft co-polymers of cellulose and its derivatives with vinyl fluoride. **Fibre Chemistry**, v.3, n.3, p.292-295, 1972.

VENAS, R. A. Determination of weight percent gain in solid wood modified with in situ cured furfuryl alcohol by near-infrared reflectance spectroscopy. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.92, p.125 – 130, 2008.

VENAS, R.A.; THYGESEN, L.G.; BARSBERG, S. **Chemical reactions involved in furfurylation of solid wood—An investigation by ATR-IR spectroscopy.** In: 37<sup>th</sup> annual conference of the International Research Group on Wood Protection, 2006, Troms, Italy, 2006.10p.

WESTIN, M.; RAPP, A.; NILSSON, T. Field test of resistance of modified wood to marine borers. **Wood Material Science and Engineering**, v. 1, p. 34–38, 2006.

WESTIN, M. **Development and evaluation of new alternative wood preservation treatments.** Mid-term status report to the Swedish Council for Forestry and Agricultural Research (SJFR), 1995.

WESTIN, M.; LANDE, S. **Furfurylation of wood.** Disponível em: <<http://www.bfafh.de/inst4/45/ppt/3furfury.pdf>>, acesso em 18/04/2012.

WILLIAMS, R. S.; KNAEBE, M. T.; FEIST, W. C. **Finishes for Exterior Wood. Selection, Application and Maintenance;** U.S. Forest Service, Forest Products Laboratory: Madison, WI, 1996.

## Capítulo 5

**Predição da qualidade de lâminas modificadas de *Schizolobium parahyba var. amazonicum* (Huber ex Ducke) Barneby por espectroscopia no infravermelho próximo.**



## RESUMO

As técnicas de modificação da madeira são usualmente empregadas para aprimorar a qualidade tecnológica de uma determinada espécie, atualmente, vários processos vêm sendo desenvolvidos e comercializados. Tornando-se fundamental a caracterização da madeira tratada, pois o nível de impregnação dos tratamentos afeta a qualidade do produto. Assim, este trabalho buscou avaliar a técnica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), para a predição das propriedades de lâminas de madeiras modificadas. As lâminas de madeira de Paricá utilizadas neste estudo são provenientes do processo industrial. Este material foi submetido a 10 diferentes tratamentos, com base em álcool furfurílico, estireno e nano partículas de sílica e posteriormente caracterizados pelos seus métodos convencionais de análise, quanto ao seu ganho em percentual de massa (WPG) e a resistência a flexão estática. Os resultados destas propriedades foram correlacionados com os espectros NIR, obtidos diretamente nas amostras. A partir destes dados foram construídos modelos de calibração para a predição das propriedades avaliadas. A técnica do NIR foi capaz de discriminar os tratamentos e os modelos desenvolvidos, para ambas as propriedades, mostraram-se eficientes e com a capacidade de predição independente do tratamento.

Palavras-chaves: lâminas de Paricá, modificação de madeiras, espectroscopia no infravermelho próximo (NIR).

## ABSTRACT

The wood modification techniques are usually employed to enhance the technological quality of a particular species, currently, several processes have been developed and marketed. Becoming essential characterization of treated wood, because the level of impregnation treatments affects product quality. This study sought to evaluate the technique of near infrared spectroscopy (NIR), to predict the properties of modified wood sheets. The sheets quamwood utilized in this study are from the manufacturing process. This material was subjected to 10 different treatments, based on furfuryl alcohol, styrene and silica nano particles and further characterized by their standard methods of analysis, as to its weight percent gain (WPG) and resistance to bending. The results of these properties were correlated to the NIR spectra obtained in the samples directly. From these data have been constructed calibration models for the prediction of the properties. The NIR technique was able to discriminate treatments and models developed for both properties, were effective and the ability of independent prediction of treatment.

Keywords: sheets quamwood, modification of woods, near infrared spectroscopy (NIR).

## 1 INTRODUÇÃO

As diferentes tecnologias de modificação da madeira foram descritas em meados do século passado, porém não havia urgência econômica e ambiental para o seu desenvolvimento. Recentemente, vem ocorrendo uma crescente pressão ambiental e legislativa sobre a utilização de biocidas, criando assim novas oportunidades para o desenvolvimento das técnicas para modificação de madeiras.

Atualmente vários processos para a modificação de madeiras foram demonstrados em laboratório e em escala semi-industrial, com avanços contínuos nos processos e o desenvolvimento destes materiais acredita-se que tornará comum à utilização destas madeiras tratadas em um futuro próximo.

A modificação de madeira pode alterar as propriedades importantes, incluindo a durabilidade, estabilidade dimensional, dureza e a estabilidade a aplicações externas. Assim, para a comercialização, principalmente para mercados internacionais, necessita-se que estes tratamentos sejam aferidos por um sistema de controle da qualidade, que garanta com eficiência, por exemplo, a quantidade de produto penetrado, para garantir o nível de durabilidade do material.

Uma técnica já difundida no setor de base florestal e com capacidade de prever propriedades da madeira é a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR). Sua aplicação está sendo recentemente bastante explorada, devido à rapidez das análises, porém, sua utilização deve ser acompanhada da aplicação de métodos estatísticos multivariados.

Assim, buscou avaliar a possibilidade da utilização do NIR para prever as propriedades de madeiras tratadas. O objetivo deste trabalho é a construção de modelos de calibração multivariada para a predição do ganho em percentual de massa (WPG) e da flexão estática, expressa pelo MOE (módulo de elasticidade) de lâminas de Paricá modificadas.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

A espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) tem se tornado uma das técnicas mais promissoras no campo das análises não destrutivas (WORKMAN, 1996). Ela possibilita também determinações diretas (sem pré-tratamento) na amostra, obtendo-se resultados rapidamente, em intervalos de tempo da ordem de segundos (WETZEL, 1983).

A espectroscopia NIR apresenta a vantagem de possuir uma instrumentação robusta, geralmente sem partes móveis, composta de fontes simples, como lâmpadas de tungstênio, mas de altas intensidades, e a possibilidade da utilização de componentes comuns em instrumentos ópticos que operam na região do visível. Para compensar a baixa intensidade das absorções na região espectral NIR, a instrumentação é dotada de detectores eficientes, que contribuem para o aumento da relação sinal/ruído das medidas. Esta técnica apresenta difícil atribuição de picos, freqüentemente largos e sobrepostos, devido a bandas de combinação e sobretons. Os dados espectrais são tratados, atualmente, com o uso de técnicas quimiométricas (SHARAF *et al.*, 1983), obtendo-se resultados mais precisos e confiáveis a partir das informações contidas nos espectros NIR, permitindo seu aproveitamento para fins analíticos.

A utilização dos espectros NIR tem se mostrado muito eficiente, onde um grande número de métodos analíticos desenvolvidos demonstra a habilidade desta técnica em lidar com diversos problemas referentes à análise de alimentos, de produtos farmacêuticos, produtos da indústria de polímeros e petróleo e na agricultura e no setor florestal (OMAR *et al.*, 2012; YOU *et al.*, 2010; VILMIN *et al.*, 2006).

No setor florestal, os primeiros trabalhos utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo e técnicas de análise multivariada foram voltadas para predição da composição química da madeira e propriedades do papel (BIRKETT e GAMBINO, 1989; SCHULTZ e BURNS, 1990). Entretanto, estudos comprovam também o sucesso de aplicação deste método na determinação das propriedades anatômicas (HEIN *et al.*, 2012), físicas (CARNEIRO *et al.*, 2010; ALVES *et al.*, 2012) e mecânicas (XU *et al.*, 2011) da madeira.

## 2.2 MODIFICAÇÃO DE MADEIRAS

A modificação da madeira é um processo que melhora as propriedades como a resistência à biodegradação, a estabilidade dimensional, a resistência à radiação ultravioleta, entre outras, produzindo um material novo que no fim do ciclo de vida do produto não apresente um perigo ambiental superior ao da madeira não tratada (ESTEVES e PEREIRA, s/d).

Vários processos de modificação de madeira surgiram nos últimos anos (ESTEVES *et al.*, 2010), sendo os mais importantes a modificação térmica, química, da superfície e a impregnação. A modificação térmica é aquela que tem mais sucesso sendo o processo *Thermowood* o mais utilizado. Dentre os outros processos comerciais, a acetilação (modificação química) e a furfurilação (modificação por impregnação) também se encontram bem implantados no mercado. De momento ainda nenhum processo de modificação superficial foi industrializado devido ao elevado custo (ESTEVES e PEREIRA, s/d).

Para a comercialização das madeiras tratadas, especialmente com o álcool furfurílico, exige-se o controle da qualidade e a avaliação do nível de tratamento, devido às correlações entre o tratamento e as propriedades (LANDE *et al.*, 2010). As técnicas convencionais de determinação do ganho em percentual de massa (WPG) são baseadas em mensurações de massas inicial e posterior ao tratamento, dificultando e inviabilizando o seu aferimento em um processo industrial. Assim, estudos têm demonstrado as possibilidades de utilização de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) (EIKENES *et al.*, 2004) como ferramenta analítica para investigar o ganho em percentual de massa (WPG) em madeira.

Eikenes *et al.* (2004) testaram a capacidade da espectroscopia no infravermelho próximo com transformada de Fourier (FT-NIR) para prever o ganho do percentual de massa (WPG) da espécie *Betula pendula*. Os espectros foram obtidos a partir de seções transversais, de madeira maciça. Os modelos desenvolvidos, com regressão PLS, obtiveram-se 0,92, para o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e 1,34 para o erro de calibração cruzada (RMSEC). Resultados considerados satisfatórios e demonstrando que FT-NIR é uma ferramenta potencial para o controle de qualidade da madeira furfurilada.

Lande *et al.* (2010), com amostras de *Pinus sylvestris*, avaliaram a espectroscopia no infravermelho (NIR) e a análise termogravimétrica (TGA) e compararam qual a técnica mais eficiente para predição do ganho em percentual em massa (WPG). Os dois métodos mostraram-se precisos, porém o NIR demonstra mais atrativo devido ao tempo da análise termogravimétrica.

Este trabalho, uma pesquisa pioneira, propõe diferentes métodos de modificação para o tratamento de lâminas de *Schizolobium amazonicum* (Paricá), espécie que despontou economicamente no cenário brasileiro, possuindo grande aceitação na indústria de compensados (GALEÃO *et al.*, 2005). Desta maneira, buscou-se predizer por espectroscopia no infravermelho (NIR) o ganho em percentual de massa (WPG) e o módulo de elasticidade (MOE) das lâminas de Paricá modificadas.

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

#### 2.1 MATERIAL

As lâminas de Paricá, modificadas no Capítulo 4, foram avaliadas em 10 tratamentos e a testemunha, com 10 repetições, totalizando 110 corpos-de-prova.

#### 2.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 Obtenção dos espectros FTNIR

Os espectros foram coletados para as 110 amostras utilizando o espectrofotômetro Bruker Tensor 37, instrumento que tem base em interferometria e transformada de Fourier. Para a coleta em FTNIR foi usado a esfera de integração, no modo de absorbância, captura com 64 varreduras (*scans*), resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  na faixa espectral de  $8000\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$ .

##### 3.2.2 Construção dos Modelos de Calibração

Para o tratamento de dados foi utilizado o programa quimiométrico The Unscrambler (versão 10.1, da CAMO AS, Noruega). Os espectros foram alinhados na linha de base (*baseline off set*).

Para a construção dos modelos de calibração utilizou-se da técnica de Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS) acompanhado por validação cruzada. Modelos desenvolvidos seguindo a norma ASTM E1655-0. Para a construção do modelo utilizou-se 88 amostras, sendo 8 corpos-de-prova para cada tratamento e as testemunhas e para predição externa foram 22 amostras.

Os erros avaliados foram o padrão validação cruzada SECV – Erro Quadrático da Calibração estimado por Validação Cruzada, SEP – Erro Quadrado da Predição Externa, o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e RPD (Relação Desvio Performance).

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 5.1 demonstra os resultados para as lâminas de Paricá submetidas a diferentes modificações e a testemunha para o ganho em percentual de massa (WPG) e do módulo de elasticidade (MOE), ensaio de flexão estática, obtidos através de seus métodos convencionais de análise.

TABELA 5.1– RESULTADOS MÉDIOS E ESTATÍSTICAS REFERENTES AOS ENSAIOS CONVENCIONAIS PARA O GANHO DO PERCENTUAL EM MASSA (WPG) E O MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE) PARA AS LÂMINAS DE PARICÁ.

Estatísticas	WPG (%)	MOE (Mpa)
Mínimo	0,00	1415
Máximo	28,60	6363
<b>MÉDIA</b>	<b>18,30</b>	<b>3632</b>
Sdev	7,28	604
CV	53,09	42

WPG – Ganho em percentual de massa.

MOE – Módulo de Elasticidade.

Sdev – Desvio padrão amostral.

CV(%) – Coeficiente de variação.

Buscou-se neste conjunto, composto por lâminas de madeiras in natura e submetidas aos tratamentos de modificação, desenvolver modelos capazes de prever o WPG e o MOE independente da sua natureza.

Assim, ambos os modelos de calibração foram ajustados utilizando 6 variáveis latentes, onde seis amostras foram identificadas como *outliers*.

A Figura 5.1, mostra o gráfico de *scores*, *PC1 x PC2* gerado na construção dos modelos PLS.

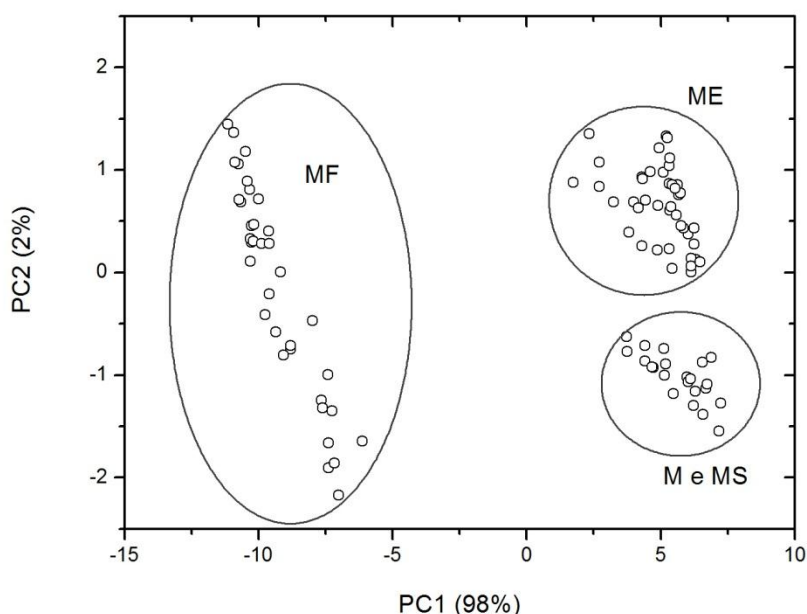


FIGURA 5.1 – SCORES, CLASSIFICANDO AS AMOSTRAS POR TIPO DE TRATAMENTO.

Pela Figura 5.1, pode-se verificar a discriminação em 3 grupos, onde esta divisão está embasada nas modificações realizadas nas amostras. Observa-se o agrupamento das amostras tratadas com o álcool furfurílico (MF), com o estireno (ME) e as amostras testemunhas (M) e com a nano sílica (MS). Com os espectros no infravermelho próximo podem-se discriminar as modificações realizadas nas lâminas de madeira de Paricá.

A Figura 5.2 demonstra os modelos de regressão PLS desenvolvidos para previsão do WPG e do MOE. Diante do desafio de desenvolver um modelo, capaz de prever o MOE de diferentes amostras, considerou-se satisfatório os resultados obtidos, apresentando-se ligeiramente superiores aos encontrados na literatura (EIKENES *et al.*, 2004).



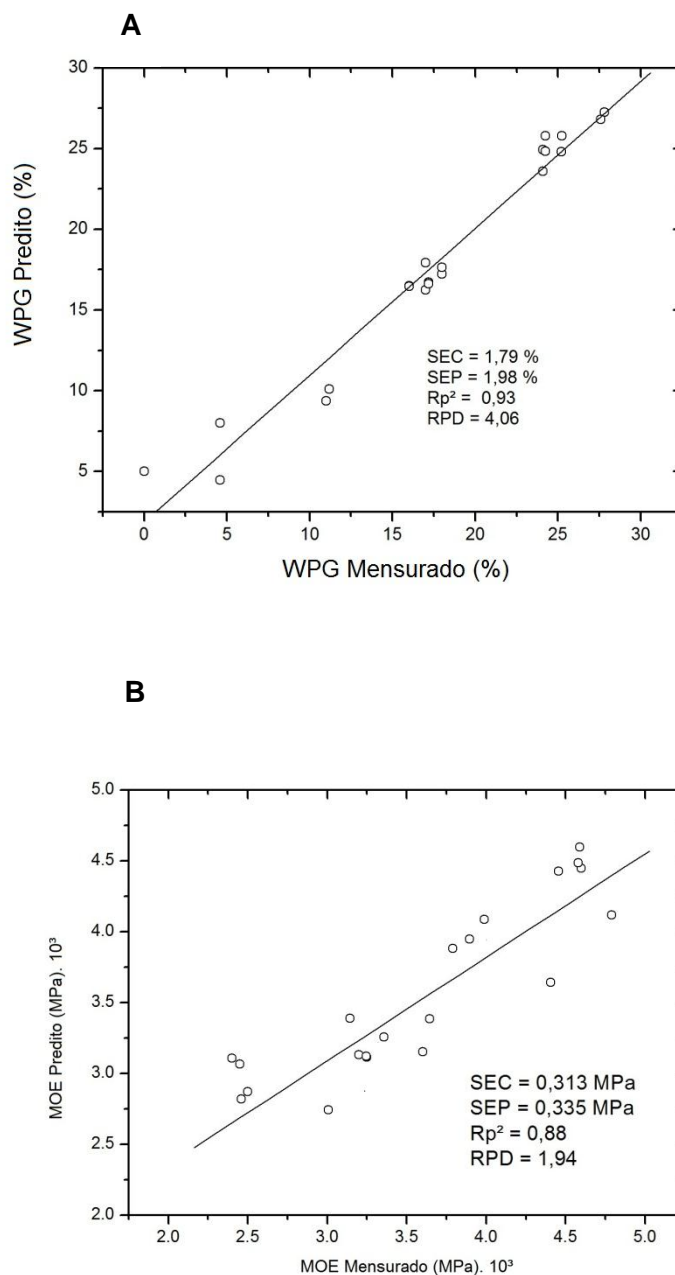


FIGURA 5.2 - MODELOS PLS PARA PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES DAS LÂMINAS DE PAPRICÁ, GRÁFICO DE VALORES PREDITOS x VALORES MENSURADOS. **A.** GANHO EM PERCENTUAL DE MASSA (%). **B.** MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE).

A partir destes modelos, analisaram-se os coeficientes de regressão, que evidenciam as faixas espectrais com maiores informações para a construção do modelo.

Na Figura 5.3 há a indicação dos comprimentos de onda, que são regiões com sinais de maior importância para os modelos, onde correspondem às absorções dos grupos funcionais que interferiram na construção destes modelos.

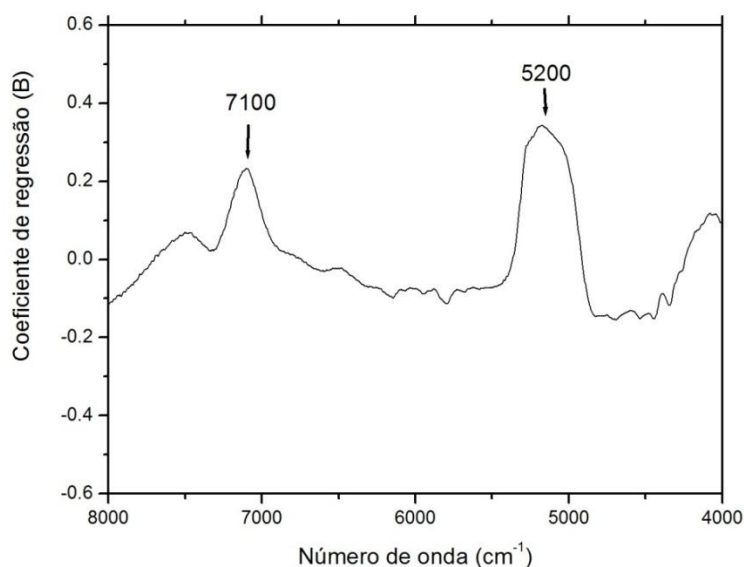


FIGURA 5.3 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO PARA O GANHO EM PERCENTUAL DE MASSA (WPG) E MODULO DE ELASTICIDADE (MOE).

Pelo coeficiente de regressão, as regiões de maior interferência na construção dos modelos foram às absorções em 7100 e 5200  $\text{cm}^{-1}$ , para todas as propriedades avaliadas. Na absorção em 7100  $\text{cm}^{-1}$  ocorre o estiramento –OH, atribuído a celulose amorfa (TSUCHIKAWA e SIESLER, 2002) e em 5200  $\text{cm}^{-1}$  a combinação do estiramento –OH e deformação –OH, característico da água (SIESLER *et al.*, 2003). Sendo estas regiões mais suscetíveis a combinações e ligações químicas. Assim, os modelos desenvolvidos predizem as propriedades avaliadas e os números de onda indicados são as principais bandas modificadas com os diferentes tratamentos aplicados. Fato já esperado, as bandas características de absorção –OH já foram indicadas, no Capítulo 4, com os espectros no infravermelho (FTIR) como as principais bandas modificadas nas lâminas de madeira tratadas.

## 5 CONCLUSÕES

A partir de lâminas de madeira de Paricá modificadas e com a técnica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), foi possível o desenvolvimento de modelos para a predição do ganho em percentual de massa (WPG) e do módulo de elasticidade (MOE). Os modelos gerados mostraram-se eficientes, robustos e com elevados coeficientes de correlação (valores próximos a  $R^2 = 0,9$ ). Independente do grau do tratamento, do tipo ou do valor do MOE foi possível realizar a predição.

A técnica NIR mostrou-se um método atrativo, eficaz e capaz de prever as propriedades de lâminas de madeiras modificadas.

## 6 REFERÊNCIAS

ALVES, A.; SANTOS, A. ROZENBERG, P. PÂQUES, L.E. CHARPENTIER, J.; SCHWANNINGER, M. RODRIGUES, J. A common near infrared—based partial least squares regression model for the prediction of wood density of *Pinus pinaster* and *Larix X eurolepis*. **Wood Science and Technology**, n. 46, p. 157-175, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standards pacties for infrared multivariate, quantitatic analysis**, E1655, vol 03.06. West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2000.

BIRKETT, J. A.; GAMBINO, M. J. T. Estimation of Pulp kappa number with near-infrared spectroscopy. **Tappi Journal**, v.72, n.9, p.193-197, 1989.

CARNEIRO, M.E.; MAGALHÃES, W.L.E.; MUÑIZ, G.I.B.; SCHIMLECK, L.R. Near infrared spectroscopy and chemometrics for predicting specific gravity and flexural modulus of elasticity of *Pinus spp.* Veneers. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.18, n.6, p.481-489, 2010.

EIKENES, M.; FLAETE, P.O.; HAARTVEIT, E.Y.; LANDE, S. Prediction of weight percent gain (WPG) of furfurylated wood by FT-NIR spectroscopy. International **Research Group on Wood Protection**, Ljubljana. IRG/WP doc no 04-20295, 6–10 June, 2004.

ESTEVEES, B.; NUNES, L.; PEREIRA, H. Properties of furfurylated wood (*Pinus pinaster*). **European Journal of Wood and Wood Products**, v.69, n.4, p.521-525. 2010.

ESTEVEES, B.; PEREIRA, H. Novos métodos de proteção da madeira. **Comunicações**, p. 421-428, s/d. Disponível em: <<http://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/1707/1/REP-H.Pereira-2.pdf>>. Acesso em: 02/03/2012.

GALEÃO, R, R.; MARQUES, L. C. T.; YARED, J, A, G.; FERREIRA, C. A. P. Paricá (*Schizolobium amazonicum* Huber): espécie florestal de uso múltiplo com alto potencial para reflorestamento na Amazônia brasileira. **Revista Ciências Agrárias**, n, 44, p. 157-162, 2005.

HEIN, P.R.G.; LIMA, J.S.; TRUGILHO, P.F.; CHAIX, G. Estimativa do ângulo microfibrilar em madeira de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis* por meio da espectroscopia no infravermelho próximo, **Floresta e Ambiente**, v.19, n.2, 2012.

LANDE, S.; VAN RIEL, S.; HOIBO, O. A.; SCHNEIDER, M.H. Development of chemometric models based on near infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis for predicting the treatment level of furfurylated Scots Pine. **Wood Science and Technology**, n.44, p. 189-203, 2010.

OMAR, A.F.; ATAN, H.; MATJAFRI, M.Z. NIR Spectroscopy properties of aqueous acids solutions. **Molecules**, n.17, p.7440-7450, 2012.

SCHULTZ T. P.; BURNS D.A. Rapid secondary analysis of lignocellulose: comparison of near infrared (NIR) and Fourier transformation infrared (FTIR), **Tappi journal**, v. 73, n. 5, p.209 – 212, 1990.

SHARAF, M. A.; ILLMAN, D.L.; KOWALSKI, B.R.; **Chemometrics**, New York: Wiley, 1986, p.332.

SIESLER, H.W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, M. **Near Infrared Spectroscopy: Principle, Instrumentation and Applications**. John Wiley-VCH, Weinheim, Alemanha, 2002.

TSUCHIKAWA S.; SIESLER, H.W. Near-Infrared spectroscopy monitoring of the diffusion process of deuterium-labeled molecules in wood. Part I. Softwood”, **Applied Spectroscopy**, v.57, n.6, p. 667-674, 2003.

VILMIN, F.; DUSSAP, C.; COSTE, N. Fast and robust method for the determination of microstructure and composition in butadiene, styrene-butadiene, and isoprene rubber by near-infrared spectroscopy. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.60, n.6, 619-630, 2006.

WETZEL, D.L. Near-infrared reflectance analysis sleeper among spectroscopic techniques. **Analytical Chemistry**, v.55, n.12, p.1165A-1176A, 1983.

WILLIAMS, P.; NORRIS, K. (Ed.). **Near-infrared technology in the agricultural and food industries**. St. Paul, MN: AACC Press, 1987. 312 p.

WORKMAN JR, J. J. Interpretive spectroscopy for near infrared. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.31, n.3, p. 251-320, 1996.

XU, Q.; QIN, M.; NI, Y.; DEFO, M.; DALPKE, B.; SHERSON, G. Predictions of wood density and module of elastic of balsam fir (*Abies balsamea*) and black spruce (*Picea mariana*) from near infrared spectral analyses. **Canadian Journal of Forest Research**, v.14, n.2, 2011.

YOU, J.; ZHANG, G.; LI, C. Exeptionally high pauload of doxorubicin in hollow gold nanospheres for near-infrared light- triggered drug release. **American Chemical Society**, v.4, n.2, p.1033-1041, 2010.

## *Capítulo 6*

### **Considerações finais e recomendações.**



## CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

De modo geral, os objetivos estabelecidos para esta pesquisa foram atingidos. Produziu-se nanopartículas de sílica a partir da conversão química e térmica do *Equisetum arvenses*, com características tecnológicas desejáveis e capazes de serem impregnadas em lâminas de madeira de *Schizolubium amazonicum* por diferentes meios, valorizando as características desta espécie.

Em um modo específico, as observações experimentais levaram às seguintes conclusões:

Quanto às nanopartículas de sílica:

- A extração da sílica contida na cavalinha através do método proposto, mostrou-se tecnicamente viável.

- As variáveis que influenciam no processo de obtenção das nanopartículas de sílica foram analisados e escolhidos adequadamente. Sendo o tratamento com dois ciclos de lixiviação ácida, com HCl a 2%, seguido de calcinações com temperatura de 500 °C, que gerou uma nanopartícula de sílica de alta pureza e elevada área específica superficial.

- A técnica de espectroscopia no infravermelho próximo mostrou-se adequada para a predição das propriedades de nanopartículas de sílica.

Quanto às modificações de lâminas de madeira:

- Todos os tratamentos propostos impregnaram-se nas lâminas de madeira em pequenas proporções, devido a morfologia desta espécie. Porém, valorizaram propriedades distintas das lâminas.

- A técnica de compressão não se mostrou eficiente para esta espécie, com aplicação da carga ocorreu um rompimento da estrutura celular, ocasionado pela fina espessura da parede celular.

- Os tratamentos com estireno aprimoram as propriedades de flexão estática.

- O álcool furfúrico potencializou o tempo de exposição destas lâminas em exposição ao ambiente externo, a sua degradação térmica e proporcionou uma coloração escura, sendo muito apreciável.



- Todos os tratamentos com as nanopartículas de sílica, quando caracterizados apresentaram valores superiores para a resistência à flexão estática e degradação térmica.

Sem dúvidas, as lâminas de madeira de Paricá submetidas a diferentes tratamentos valorizaram a qualidade tecnológica.

O presente estudo que envolveu tratamentos para modificação da madeira já desenvolvidos, com base em álcool furfurílico e estireno, foi inovado com a adição das nanopartículas de sílica. Assim, esta tese teve uma visão ampla sobre o assunto e apresenta-se uma série de possíveis encaminhamentos para pesquisas futuras:

Em relação à produção das nanopartículas de sílica, indica-se que sejam efetuados mais estudos para promover a otimização do processo de conversão do *Equisetum arvenses*.

Precisam ser avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas destas nanopartículas de sílica para indicar possíveis aplicações, tais como, na indústria de medicamentos, cosméticos, catalisadores, colunas de cromatografia, alimentos, tintas, adesivos, cargas, materiais refratários e semicondutores.

Quanto aos tratamentos de modificação com aplicação de nanossílicas recomenda-se a utilização de amostras mais espessas de Paricá, para avaliar precisamente o ganho em percentual de massa (WPG).

Recomenda-se caracterizar as madeiras modificadas quanto a sua degradação a organismos biodegradadores, a repelência a água e a outras propriedades mecânicas, por exemplo, a dureza e abrasão.

Indica-se avaliar o nível da interação das nanopartículas de sílica com a madeira e avaliar sua penetração, por exemplo, com um ensaio de lixiviação.

Avaliar outros meios para a impregnação das nanopartículas de sílica.